



Análise Técnica e Econômica da Produção de Solketal, Éteres terc-Butílicos e Éteres Etílicos a partir do Glicerol

Mariana Bittencourt Ribeiro

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

Dezembro de 2020

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE SOLKETAL, ÉTERES TERC-BUTÍLICOS E ÉTERES ETÍLICOS A PARTIR DO GLICEROL

Mariana Bittencourt Ribeiro

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

Aprovado por:

Heloisa Lajas Sanches Fernandes, D. Sc.

Isabelle Cândido de Freitas, D. Sc.

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

André Ferreira Young, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2020

CIP - Catalogação na Publicação

R484a Ribeiro, Mariana Bittencourt
 Análise Técnica e Econômica da Produção de
Solketal, Éteres terc-Butílicos e Éteres Etílicos a
partir do Glicerol / Mariana Bittencourt Ribeiro. -
Rio de Janeiro, 2020.
 129 f.

 Orientadora: Raquel Massad Cavalcante.
 Coorientador: André Ferreira Young.
 Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2020.

 1. Glicerol. 2. Simulação de processos. 3.
Análise econômica. 4. Monografia. I. Cavalcante,
Raquel Massad, orient. II. Young, André Ferreira,
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marcelo Bittencourt Ribeiro e Marcilene Cristina da Costa Oliveira, por todos os sacrifícios feitos para que eu chegasse até aqui, por todo o amor, carinho e atenção dedicados a mim e pelo apoio incondicional durante toda a minha vida.

Aos meus orientadores, André Young e Raquel Massad, pela paciência, o carinho e o cuidado que tiveram comigo durante este longo período de escrita.

Aos professores da Escola de Química.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aos meus familiares.

Ao amigo Lucas Araujo Alves, por ter me sugerido cursar Engenharia Química e pelo auxílio nos primeiros anos de graduação.

Aos amigos Gabriele Martins, Luana Mendonça e Lucas Amorim, pelos bons momentos que vivemos juntos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE SOLKETAL, ÉTERES TERC-BUTÍLICOS E ÉTERES ETÍLICOS A PARTIR DO GLICEROL

Mariana Bittencourt Ribeiro

Dezembro, 2020

Orientadores: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D. Sc.

Prof. André Ferreira Young, D. Sc.

Desde 2005 o governo brasileiro estimula a produção de biodiesel nacional a partir da promulgação de leis que instituem um percentual mínimo de adição de biodiesel ao óleo diesel. Com isso, aumentou-se não só a geração do biocombustível, mas também a produção de glicerol, o principal subproduto formado na reação de transesterificação. Assim sendo, obtém-se um excedente de glicerol que não é capaz de ser absorvido pelas aplicações tradicionais desse composto. Logo, surge a necessidade de encontrar uma nova destinação para o glicerol. Uma aplicação promissora é a utilização deste como matéria-prima para a produção de compostos químicos de alto valor agregado. Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar a avaliação técnica e econômica da produção de três aditivos oxigenados para combustíveis: solketal, éteres terc-butílicos de glicerol e éteres etílicos de glicerol, a partir do glicerol oriundo da produção de biodiesel. Dessa forma, utilizou-se a ferramenta Aspen HYSYS[®] v8.8 para simular cada um dos processos, estimou-se custos de produção e comparou-se os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura a fim de verificar a viabilidade econômica dos processos. Foi mostrado que, dentre os produtos analisados, o solketal é o único que apresenta viabilidade econômica no cenário base, visto que seu processo de produção é simples, não gera subprodutos e possui alta conversão de glicerol. Tanto os éteres terc-butílicos de glicerol, quanto os éteres etílicos são gerados por meio de processos complexos, que exigem maior número de equipamentos e geram subprodutos com maior seletividade que os produtos desejados, aumentando, assim, os custos de produção e inviabilizando o projeto em condições normais.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos	6
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1. Biodiesel e Glicerol	7
3.2. Gliceroquímica.....	9
3.2.1. Triacetina	10
3.2.2. Acroleína	11
3.2.3. Carbonato de glicerol.....	12
3.2.4. Epicloridrina	13
3.2.5. Dihidroxiacetona	14
3.2.6. Poliglicerol	15
3.2.7. Solketal	15
3.2.8. Éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG).....	16
3.2.9. Éteres etílicos de glicerol (EEG)	19
3.3. Aditivos para combustíveis.....	20
3.4. Estado da matéria-prima	20
3.5. Produção de solketal	25
3.5.1. Mecanismo da reação de síntese do solketal	25
3.5.2. Catalisadores.....	28
3.5.3. Cinética da reação.....	29
3.5.4. Processos industriais.....	32
3.6. Produção de éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG)	33
3.6.1. Mecanismo da reação de síntese de ETBG	33
3.6.2. Catalisadores.....	35
3.6.3. Cinética da reação.....	36
3.6.4. Processos industriais.....	40
3.7. Produção de éteres etílicos de glicerol (EEG)	41
3.7.1. Mecanismo da reação de síntese de EEG	41
3.7.2. Catalisadores.....	43
3.7.3. Cinética da reação.....	44
4. Preparação do ambiente de simulação	45
4.1. Considerações iniciais.....	45
4.2. Modelo termodinâmico	45

4.3.	Estado da matéria-prima	46
4.4.	Modelagem Cinética	46
4.4.1.	Solketal	46
4.4.2.	Éteres terc-butílicos de glicerol	47
4.4.3.	Éteres etílicos de glicerol.....	49
5.	Simulação	52
5.1.	Solketal	52
5.1.1.	Reator	54
5.1.2.	Trocadores de calor	56
5.1.3.	Sistema de separação	58
5.2.	Éteres terc-butílicos de glicerol	61
5.2.1.	Reator	63
5.2.2.	Trocadores de calor	66
5.2.3.	Sistema de separação	67
5.3.	Éteres etílicos de glicerol.....	69
5.3.1.	Reator	71
5.3.2.	Trocadores de calor	72
5.3.3.	Sistema de separação	73
6.	Análise econômica dos processos	75
6.1.	Estimativa de custo dos equipamentos	76
6.1.1.	Bombas	76
6.1.2.	Trocadores de calor	77
6.1.3.	Colunas de destilação	78
6.1.4.	Reatores	80
6.1.5.	Colunas de extração líquido-líquido.....	81
6.1.6.	Hidrociclone	82
6.2.	Custo de produção	82
7.	Resultados e discussão	85
7.1.	Solketal	85
7.2.	Éteres terc-butílicos de glicerol	90
7.3.	Éteres etílicos de glicerol.....	96
8.	Conclusão e sugestões.....	104
9.	Referências Bibliográficas	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Variação de temperatura anual do planeta.....	2
Figura 1.2 – Reação de transesterificação.....	2
Figura 1.3 – Produção de biodiesel no Brasil (m ³), de 2005 a 2019.....	3
Figura 1.4 – Exemplos de produtos derivados do glicerol.....	4
Figura 3.1 – Aplicações tradicionais do glicerol.....	9
Figura 3.2 – Reações para obtenção da triacetina a partir de glicerol e ácido acético....	11
Figura 3.3 – Reação de desidratação do glicerol.....	12
Figura 3.4 – Síntese de carbonato de glicerol a partir de reação de glicerol e carbonato de dimetila.....	13
Figura 3.5 – Reações para produção de epiclorigrina a partir do glicerol.....	14
Figura 3.6 – Fórmula estrutural da dihidroxiacetona.....	14
Figura 3.7 – Reação de síntese do poliglicerol.....	15
Figura 3.8 – Reação de síntese do solketal.....	16
Figura 3.9 – Fórmulas estruturais dos éteres terc-butílicos de glicerol.....	17
Figura 3.10 – Reações de síntese de ETBG a partir de glicerol e terc-butanol.....	18
Figura 3.11 – Reações de produção de EEG.....	20
Figura 3.12 – Diagrama de blocos do processo de purificação do glicerol realizado por Rios (2016).....	24
Figura 3.13 – Mecanismo proposto por Nanda <i>et al.</i> (2014) para a síntese do solketal..	26
Figura 3.14 – Mecanismo proposto por Manjunathan <i>et al.</i> (2014) para a síntese do solketal.....	27
Figura 3.15 – Mecanismo proposto por Serrano (2015) para a síntese do solketal.....	28
Figura 3.16 – Formação do carbocátion.....	34
Figura 3.17 – Formação dos intermediários.....	34
Figura 3.18 – Formação de METBG e DETBG.....	35
Figura 3.19 – Mecanismo proposto por Yuan <i>et al.</i> (2011) para a produção de EEG....	41

Figura 3.20 – Mecanismo proposto por Veiga <i>et al.</i> (2017) para a produção de EEG...	42
Figura 3.21 – Mecanismo proposto por Pinto <i>et al.</i> (2016) para a produção de EEG.....	42
Figura 5.1 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS [®] v8.8 para produção de solketal.....	53
Figura 5.2 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS [®] v8.8 para produção de ETBG.....	62
Figura 5.3 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS [®] v8.8 para produção de EEG.....	70
Figura 7.1 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção do solketal.....	88
Figura 7.2 – Distribuição dos custos de produção de solketal.....	89
Figura 7.3 – Distribuição de custos dos equipamentos para produção de ETBG.....	93
Figura 7.4 – Distribuição dos custos de produção de ETBG.....	95
Figura 7.5 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção de EEG.....	100
Figura 7.6 – Distribuição dos custos de produção de EEG.....	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades do glicerol.....	8
Tabela 3.2 – Composição do glicerol bruto, tratado e enriquecido.....	21
Tabela 3.3 – Comparativo dos custos de produção e da receita para dois cenários de purificação de glicerol.....	22
Tabela 3.4 – Composição do glicerol nas diferentes etapas do processo de purificação.....	23
Tabela 3.5 – Teores de glicerol encontrados nas amostras em cada etapa do processo.....	25
Tabela 3.6 – Catalisadores usados na reação de síntese de solketal.....	29
Tabela 3.7 – Patentes concedidas e solicitadas de processos industriais de formação de solketal.....	32
Tabela 3.8 – Catalisadores utilizados na reação de síntese de ETBG.....	35
Tabela 3.9 – Patentes concedidas e solicitadas de processos industriais de formação de ETBG.....	40
Tabela 3.10 – Catalisadores utilizados na síntese de EEG.....	43
Tabela 4.1 – Valores experimentais e calculados pelo simulador.....	49
Tabela 4.2 – Efeito de diferentes catalisadores na conversão e na seletividade dos produtos no processo de produção de EEG	49
Tabela 4.3 – Constantes cinéticas da produção de EEG em diferentes temperaturas.....	50
Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos das constantes das reações de síntese de EEG.....	50
Tabela 4.5 – Valores experimentais e calculados pelo simulador.....	51
Tabela 5.1 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de solketal.....	52
Tabela 5.2 – Propriedades do catalisador Amberlyst 35 aplicado à produção de solketal.....	54
Tabela 5.3 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de solketal.....	57
Tabela 5.4 – Pontos de ebulição das espécies químicas envolvidas no processo de produção de solketal e seus azeótropos.....	58
Tabela 5.5 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de solketal).....	61

Tabela 5.6 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de solketal).....	61
Tabela 5.7 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de solketal).....	61
Tabela 5.8 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de ETBG.....	63
Tabela 5.9 – Propriedades do catalisador Amberlyst 15 aplicado à produção de ETBG.....	63
Tabela 5.10 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de ETBG.....	66
Tabela 5.11 – Pontos de ebulição das espécies químicas envolvidas no processo de produção de ETBG e seus azeótropos.....	67
Tabela 5.12 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de ETBG).....	68
Tabela 5.13 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de ETBG).....	68
Tabela 5.14 – Especificações da coluna de destilação T-103 (produção de ETBG).....	68
Tabela 5.15 – Especificações da coluna de extração líq.-líq. T-101 (produção de ETBG).....	69
Tabela 5.16 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de EEG.....	69
Tabela 5.17 – Propriedades do catalisador Seralite SRC-120 aplicado à produção de EEG.....	71
Tabela 5.18 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de EEG.....	73
Tabela 5.19 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de EEG).....	74
Tabela 5.20 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de EEG).....	74
Tabela 5.21 – Especificações da coluna de destilação T-103 (produção de EEG).....	74
Tabela 5.22 – Especificações da coluna de extração líq.-líq. T-102 (produção de EEG).....	74
Tabela 6.1 – Espessuras mínimas de vasos verticais.....	80
Tabela 6.2 – Preços dos componentes envolvidos nos processos.....	83
Tabela 6.3 – Correlações para o cálculo dos diferentes custos de produção.....	84
Tabela 7.1 – Caracterização das correntes do processo de produção de solketal.....	85
Tabela 7.2 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de solketal.....	87
Tabela 7.3 – Custo de produção de solketal.....	88

Tabela 7.4 – Caracterização das correntes do processo de produção de ETBG.....	90
Tabela 7.5 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de ETBG.....	93
Tabela 7.6 – Custo de produção de ETBG.....	94
Tabela 7.7 – Caracterização das correntes do processo de produção de EEG.....	96
Tabela 7.8 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de EEG.....	99
Tabela 7.9 – Custo de produção de EEG.....	100

1. Introdução

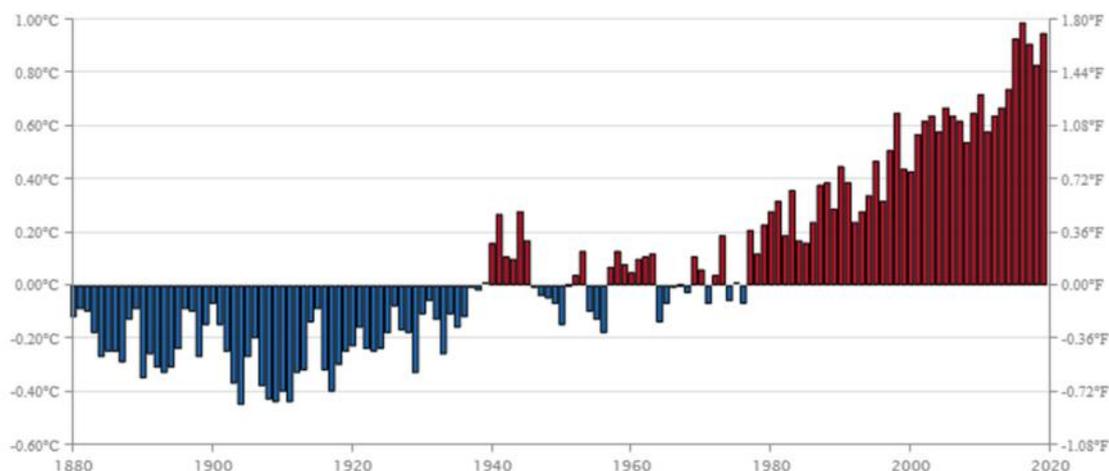
Desde a Revolução Industrial, os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia do planeta (IEA, 2019). Entretanto, como as suas reservas estão concentradas em determinados países, o temor do desabastecimento esteve presente em muitos momentos da história, estimulando a busca por formas alternativas de energia. No Brasil, as pesquisas ganharam força com a primeira crise do petróleo, em 1973. Dois anos depois, houve o lançamento do Programa Nacional do Álcool (Pró-álcool), cujo objetivo era diminuir as importações de petróleo, com a gradativa substituição da gasolina pelo etanol. No mesmo ano, surgiu também o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo), com a finalidade de aumentar a geração de óleo vegetal para tornar seus custos de produção competitivos com os do óleo diesel (BIODIESELBR, 2006).

O Pró-álcool foi um programa bem sucedido. A partir dele, foi instituída a substituição de uma fração do volume de gasolina por etanol anidro, inicialmente de 1% e hoje de 27,5%. Nessa época, ocorreu também o desenvolvimento de carros movidos exclusivamente a etanol hidratado. O índice de vendas desse tipo de automóvel em 1985 chegou a 95,8% das vendas totais de veículos de ciclo Otto (passageiros e de uso misto) para o mercado interno. Todavia, em 1986, os preços do petróleo diminuíram, desestimulando a indústria. A produção de carros movidos a etanol caiu drasticamente, voltando a crescer somente nos anos 2000 com o advento da tecnologia *flex fuel* (BIODIESELBR, 2006).

Já o Pró-óleo não obteve sucesso. Embora tenha ocorrido a obtenção de patentes relacionadas ao processo de transesterificação e a realização de testes de veículos movidos a biodiesel, a barreira do alto custo de produção não foi superada. Com a queda do preço do petróleo em 1986, o programa foi abandonado. O interesse no biodiesel retornou nos anos 2000, quando a conscientização sobre o meio ambiente atingiu as decisões governamentais (BIODIESELBR, 2014).

Atualmente, a questão ambiental tem sido a principal motivadora para a busca por diferentes fontes energéticas. A temperatura do planeta aumentou consideravelmente nos últimos anos, conforme apresentado na Figura 1.1. É consenso na comunidade científica que esse fenômeno ocorre devido ao crescimento da concentração de CO₂ na atmosfera, oriundo principalmente da queima de combustíveis fósseis. As consequências das mudanças climáticas incluem o aumento do nível do mar, causado pelo derretimento das calotas polares; aumento na incidência de chuvas, acarretando inundações e deslizamentos de terras; secas prolongadas, prejudicando a produção de alimentos; extinção de animais e plantas; e aumento da poluição atmosférica, causando prejuízos à saúde da população (BBC BRASIL, 2019).

Figura 1.1 – Variação de temperatura anual do planeta.

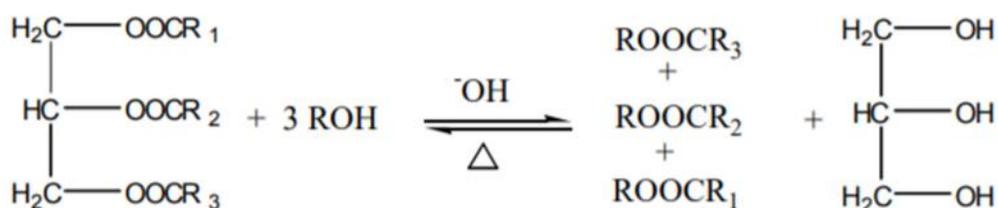


Fonte: NCDC (2020).

A vantagem na utilização de combustíveis de fontes renováveis é que a quantidade de dióxido de carbono emitida na combustão é compensada pela absorção deste gás através da fotossíntese, realizada durante o período de crescimento da biomassa (GHG PROTOCOL, 2010). Assim sendo, a necessidade de mitigar os efeitos das mudanças climáticas incentiva a substituição dos combustíveis de fontes fósseis pelos de fontes renováveis, tais como o etanol e o biodiesel.

A rota de produção de biodiesel mais empregada pela indústria é a transesterificação com catálise alcalina, apresentada na Figura 1.2. Nessa reação, um mol de triglicerídeos reage com três mols de álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, produzindo ésteres graxos (biodiesel) e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006).

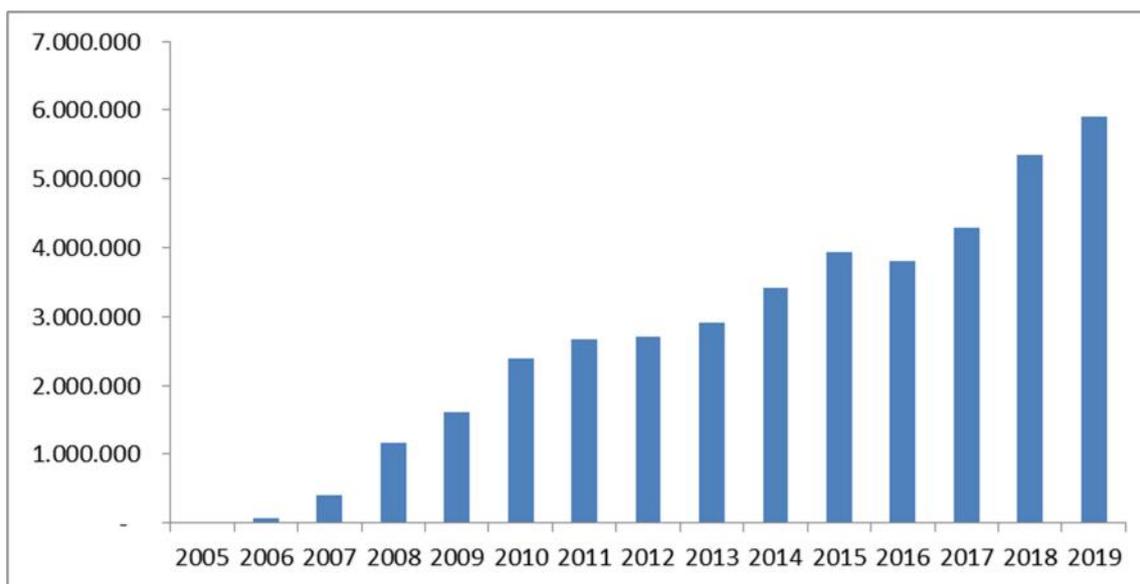
Figura 1.2 – Reação de transesterificação.



Fonte: Leung *et al.* (2010).

A produção de biodiesel brasileira vem crescendo continuamente desde 2005, quando foi promulgada a Lei 11.097, que instituiu um percentual mínimo de 2%, em volume, de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. O valor em vigor atualmente é de 12%, sendo facultativa a adição de até 15% de biodiesel ao óleo diesel. A Figura 1.3 mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil.

Figura 1.3 – Produção de biodiesel no Brasil (m³), de 2005 a 2019.



Fonte: ANP (2020).

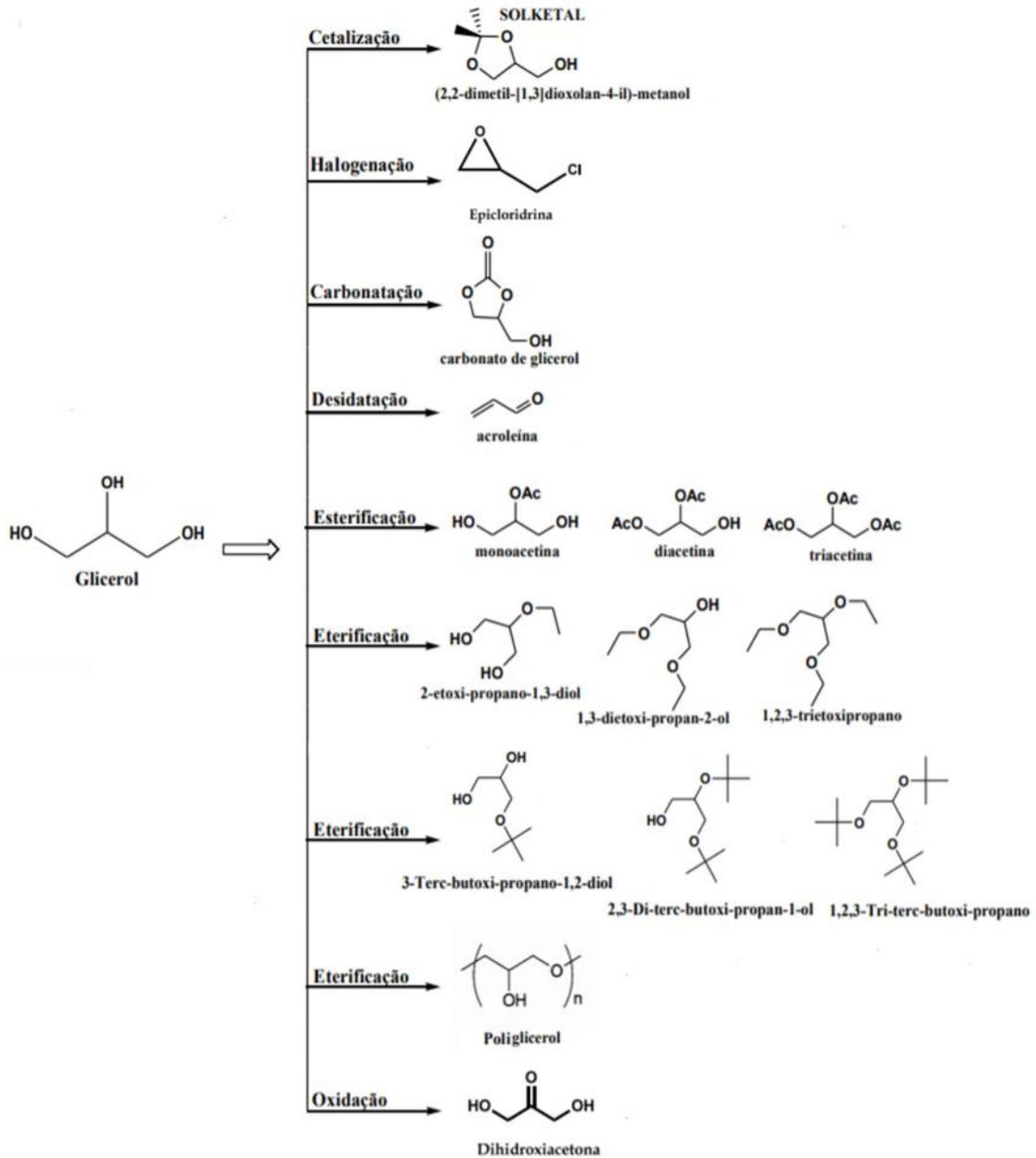
Conforme apresentado na Figura 1.2, na produção do biodiesel é gerado um subproduto, o glicerol. Este é encontrado na forma bruta e bidestilada (grau USP). O glicerol bruto contém de 20 a 30% de impurezas (SANTANA *et al.*, 2016), enquanto o glicerol puro (grau USP) tem grau de pureza 99,5% (KNOTHE *et al.*, 2006).

Uma consequência do crescimento da produção de biodiesel é o aumento da oferta de glicerol no mercado. Tradicionalmente, o glicerol é aproveitado pelas indústrias de cosméticos, higiene pessoal, farmacêutica e alimentícia (MOTA *et al.*, 2017). Além disso, é empregado na indústria têxtil, na fabricação de tintas e resinas e no processamento de produtos derivados do tabaco (KNOTHE *et al.*, 2006; SINGHABHANDHU, 2010).

Todavia, esses setores não têm sido capazes de absorver todo o excedente gerado. Com isso, o preço do glicerol tem reduzido drasticamente. Atualmente, o valor de mercado do glicerol bruto está entre US\$ 0,09 e US\$ 0,20 por kg, enquanto que o preço do glicerol puro varia entre US\$ 0,60 e US\$ 0,91 por kg (MOTA, 2017). Assim sendo, nota-se a necessidade de buscar novas aplicações para esse produto. A aplicação mais promissora é na indústria química, como matéria-prima barata e renovável para a

produção de polímeros e espécies químicas de maior valor agregado. A Figura 1.4 apresenta exemplos de produtos que podem ser obtidos a partir da transformação do glicerol.

Figura 1.4 – Exemplos de produtos derivados do glicerol.



Fonte: Adaptado de Rossa (2017).

Dentre os possíveis produtos a serem obtidos a partir do glicerol, o solketal, os éteres terc-butílicos de glicerol e os éteres etílicos de glicerol são espécies químicas promissoras, pois possuem aplicação como aditivos para combustíveis. O mercado de aditivos para combustíveis movimentou US\$ 7 bi em 2018, e é esperado que atinja US\$ 9,3 bi em 2026, com uma taxa de crescimento de 3,5% ao ano (REPORTS AND DATA, 2019). Trata-se de um mercado fragmentado, em que os 5 maiores *players* possuem 30% do *market share* (MORDOR INTELLIGENCE, 2019). Logo, pode-se afirmar que se trata de um setor interessante para investimentos futuros.

Portanto, visando o aproveitamento do glicerol gerado na produção de biodiesel, este trabalho analisa a viabilidade econômica da utilização do glicerol como matéria-prima para a produção de solketal, éteres terc-butílicos de glicerol e éteres etílicos de glicerol, os quais têm aplicação como aditivos para combustíveis.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a simulação de três processos de valorização do glicerol oriundo da produção de biodiesel, bem como as suas avaliações técnica e econômica. O primeiro processo envolve a obtenção de solketal, a partir da cetalização do glicerol. O segundo e o terceiro processos tratam da eterificação do glicerol com terc-butanol e etanol, produzindo os éteres terc-butílicos de glicerol e os éteres etílicos de glicerol, respectivamente. Cabe ressaltar que as simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen HYSYS[®] v8.8.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Simular os processos de produção de solketal, éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG) e éteres etílicos de glicerol (EEG), destacando os principais aspectos técnicos envolvidos em cada uma das rotas.
- ii. Avaliar a viabilidade econômica desses processos.
- iii. Determinar os *hot-spots* e as modificações necessárias para tornar os processos viáveis economicamente.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Biodiesel e Glicerol

Conforme a Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel define-se por um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras e óleos de origem vegetal ou animal, e que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante da Resolução.

No Brasil, as matérias-primas mais utilizadas na reação de transesterificação são o óleo de soja e o metanol (ANP, 2020). Os catalisadores mais comumente utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), devido ao seu baixo custo (LEUNG *et al.*, 2010).

A produção de biodiesel brasileira intensificou-se a partir de 2005, devido à Lei 11.097, que instituiu um percentual mínimo de 2%, em volume, de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. Inicialmente a mistura era facultativa, tornando-se obrigatória apenas em janeiro de 2008. Essa lei previa o aumento do percentual para 5% em janeiro de 2013, entretanto o sucesso do projeto ocasionou a antecipação da data para janeiro de 2010, conforme a Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). A tendência de crescimento continuou em 2014, quando o percentual mínimo obrigatório subiu para 6%, depois 7%, 8% em 2017 e 10% em 2018. Finalmente, o CNPE publicou a Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018, que prevê o aumento de 1% ao ano, até o percentual máximo de 15% em 2023. Atualmente é obrigatória a adição de 12% biodiesel ao óleo diesel, sendo facultativa a adição de até 15%.

Na reação de transesterificação, para cada 90 m³ de biodiesel produzido, 10m³ de glicerol são gerados, aproximadamente. O glicerol, cujo nome oficial (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol, é um composto orgânico de função álcool. A glicerina, que é o nome dado ao glicerol impuro, pode ser comercializada em três níveis de qualidade: bruta, loira e bidestilada (grau USP). Após a separação do biodiesel, obtém-se o glicerol bruto. Trata-se de um líquido viscoso pardo escuro, contendo de 20 a 30% de impurezas, sendo elas sabão, metanol, monoacilglicerol, diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (SANTANA *et al.*, 2016). A forma loira refere-se ao glicerol bruto após um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, possui um grau de pureza de 85% (MOTA *et al.*, 2009). Já o glicerol puro (grau USP) tem grau de pureza 99,5%. Trata-se de um líquido transparente à temperatura ambiente, polar, higroscópico, inodoro, viscoso e de sabor adocicado (KNOTHE *et al.*, 2006). Além disso, é reconhecido como atóxico pela *Food and Drug Administration* (FDA, agência reguladora de alimentos e medicamentos dos Estados Unidos) e, no Brasil, seu uso é permitido em produtos

alimentícios de acordo com a Resolução nº 45, de 3 de novembro de 2010 da Anvisa. A Tabela 3.1 mostra algumas propriedades do glicerol.

Tabela 3.1 – Propriedades do glicerol. Fonte: Adaptado de Mota *et al.* (2017)

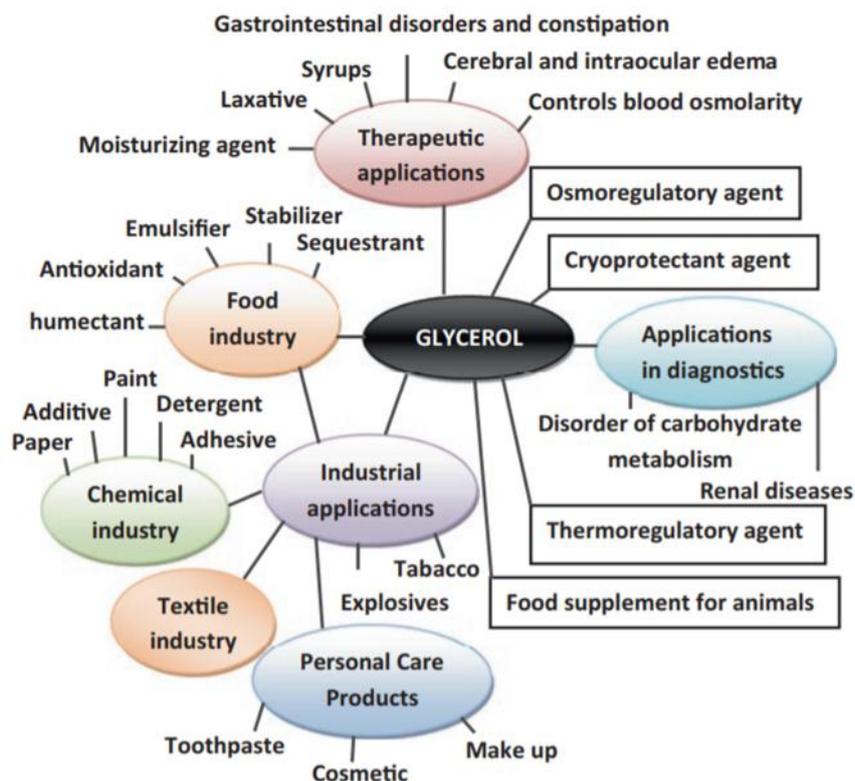
Propriedades	Valor
Fórmula molecular	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molar	92,09 g/mol
Ponto de fusão	17,8 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Viscosidade	1,5 Pa.s
Pressão de vapor a 20°C	<1 mmHg
Densidade a 20°C	1,261 kg/m ³
Ponto de flash	177 °C
Temperatura de autoignição	400 °C
Temperatura crítica	492,2 °C
Pressão crítica	42,5 atm
Tensão superficial	64.000 N/m
Calor específico	0,579 cal/g.°C
Calor de combustão	397 kcal/mol

As maiores aplicações da glicerina estão distribuídas entre as indústrias de cosméticos, higiene pessoal, farmacêutica e alimentícia. A glicerina é amplamente utilizada em alimentos e bebidas, onde atua como espessante, umectante, adoçante e conservante. Na indústria farmacêutica, a glicerina atua como solvente e umectante. É utilizada na formulação de xaropes, elixires, pomadas, cremes, antibióticos, antissépticos, plastificantes para cápsulas de medicamentos, dentre outros produtos. Supositórios de glicerina são recomendados para o tratamento da constipação em crianças e adultos. Também pode encontrar aplicação em medicamentos veterinários. Finalmente, a aplicação mais conhecida da glicerina é na indústria de cosméticos e higiene pessoal. Pode atuar como umectante, emoliente e veículo, sendo um ingrediente importante em sabões, cremes dentais, cremes para a pele, loções de barbear, desodorantes e produtos de maquiagem (MOTA *et al.*, 2017).

Outras aplicações do glicerol incluem a indústria têxtil, sendo empregado na fabricação de tintas e resinas. Na indústria de tecidos, é usado para ajustar, amaciar fios e tecidos, e na etapa de lubrificação do processamento de fibras (KNOTHE *et al.*, 2006; SINGHABHANDHU, 2010). Durante o processamento de produtos das indústrias de tabaco também são consumidas grandes quantidades de glicerina, pois ela ajuda a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto (MOTA *et al.*, 2009; SINGHABHANDHU, 2010). Segundo Pagliaro *et al.* (2007), a glicerina também tem aplicabilidade na fabricação de explosivos, pois a nitroglicerina, composto explosivo, pode ser obtido a partir da nitração da glicerina. É utilizada também como agente crioprotetor, uma vez que não permite a formação de cristais de gelo em meio aquoso e

o consequente rompimento de células, mantendo sua viabilidade durante processos de congelamento (PEITER *et al.*, 2016). A Figura 3.1 apresenta as aplicações mais comuns do glicerol.

Figura 3.1 – Aplicações tradicionais do glicerol.



Fonte: Mota *et al.* (2017).

3.2. Gliceroquímica

O estudo do glicerol e de sua transformação química é chamado de gliceroquímica (JIMENEZ *et al.*, 2020). A transformação do glicerol em outros produtos pode ser realizada através de reações de cetalização, acetalização, carbonatação, desidratação, esterificação, eterificação, oxidação, entre outras. A seguir apresentam-se alguns produtos que podem ser obtidos a partir da transformação química do glicerol.

3.2.1. Triacetina

A triacetina é um derivado do glicerol com alto valor agregado, que possui aplicações como emulsificante na indústria de alimentos, como agente antimicrobiano na indústria de fármacos, além de ser um importante plastificante da celulose, muito empregada em filtros de cigarros (OKOYE *et al.*, 2017b). Possui também aplicações na indústria de cosméticos e no setor de combustíveis, como um aditivo oxigenado para óleo diesel e biodiesel (KONWAR *et al.*, 2015).

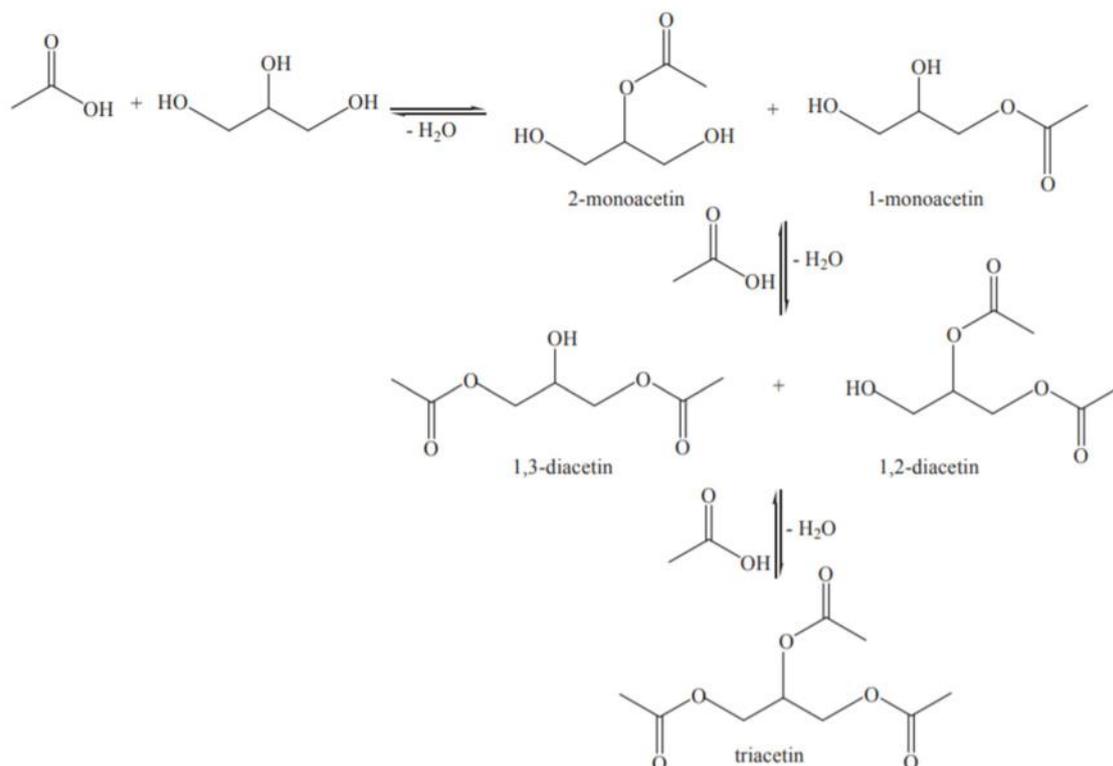
A adição de triacetina no combustível resulta em um produto final com propriedades aprimoradas de fluxo a frio e viscosidade, e também tem sido usada como um aditivo antidetonante para gasolina (LIAO *et al.*, 2009). Além disso, foi demonstrado por Garcia *et al.* (2008) que a triacetina não só melhora efetivamente a viscosidade do combustível, mas também atende às especificações das normas EN14214 e ASTM D6751 (europeia e americana) para ponto de fulgor e estabilidade à oxidação.

A triacetina pode ser obtida por três rotas químicas principais, diferenciando-se o agente de esterificação. A primeira utiliza o ácido acético, a segunda utiliza o anidrido acético e a terceira utiliza uma mistura dos dois. A vantagem de se utilizar o anidrido acético é a alta seletividade para a triacetina. Entretanto, o seu uso tem como desvantagens o alto custo e o fato de acarretar uma reação altamente exotérmica. Além disso, o anidrido acético é uma substância potencial para a produção de narcóticos e é registrada como contrabando em muitos países, mesmo para uso em laboratório (OKOYE *et al.*, 2017a).

Quanto ao ácido acético, a vantagem de utilizá-lo é o baixo custo, enquanto que a desvantagem é a baixa seletividade para triacetina. Isso ocorre pois a reação do glicerol a triacetina ocorre em três etapas, liberando uma molécula de água em cada etapa. Como a reação é reversível e controlada pelo equilíbrio, o aumento da polaridade do meio desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes, reduzindo a formação de triacetina. A fim de favorecer a reação direta, várias técnicas foram adotadas. Abordagens como aumento da temperatura, aumento da razão molar glicerol/AcOH, uso de catalisadores, remoção contínua de moléculas de água formadas *in situ* durante a reação, ou a combinação de mais de uma técnica, podem promover maior seletividade para triacetina (OKOYE *et al.*, 2017a).

Com isso, a opção de utilizar uma mistura de ácido acético e anidrido acético surge como uma maneira de diminuir os custos da reação, atingindo alta seletividade para triacetina (LIAO *et al.*, 2010). A Figura 3.2 ilustra a rota de produção da triacetina via reação do glicerol com ácido acético.

Figura 3.2 – Reações para obtenção da triacetina a partir de glicerol e ácido acético.



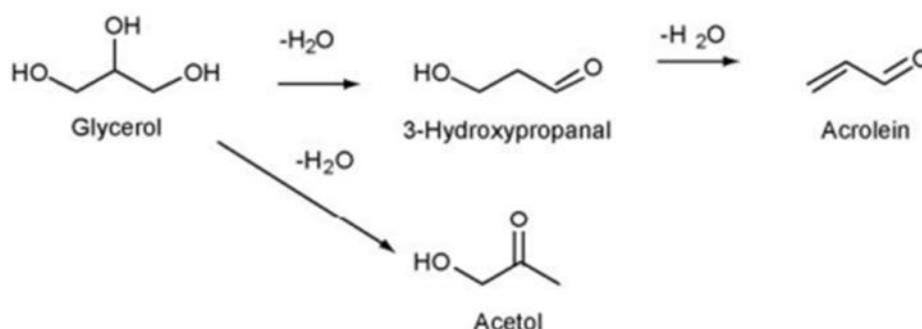
Fonte: Aghbashlo *et al.* (2018c).

3.2.2. Acroleína

Acroleína é utilizada como um biocida na medicina, no tratamento de águas e na indústria do petróleo. Esse composto também é um intermediário importante e versátil para a indústria química, pois atua na síntese de químicos finos e intermediários como metionina, fragrâncias e tintas (ULGEN *et al.*, 2011). Além disso, a maior aplicação da acroleína é como precursor para o ácido acrílico. Polímeros feitos de ácido acrílico tem propriedades super-absorventes e são os componentes principais de absorventes íntimos e fraldas (PESTANA *et al.*, 2013).

Acroleína é obtida a partir da desidratação do 3-hidróxi-propanal, o qual é produzido na desidratação do glicerol, via catálise ácida (ALHANASH *et al.*, 2010). A Figura 3.3 apresenta as reações de obtenção da acroleína por essa via.

Figura 3.3 – Reação de desidratação do glicerol.



Fonte: Alhanash *et al.* (2010).

A rota mais utilizada industrialmente para produção da acroleína é oxidação em fase gasosa do propeno com catalisador óxido misto de Bi/Mo (ULGEN *et al.*, 2011). Entretanto, esse processo é relacionado ao petróleo, sendo altamente dependente do seu preço e contribuindo para a emissão de dióxido de carbono das indústrias. Assim sendo, a produção de acroleína a partir do glicerol pode significar uma alternativa mais sustentável e ambientalmente consciente (ERFLE *et al.*, 2011).

3.2.3. Carbonato de glicerol

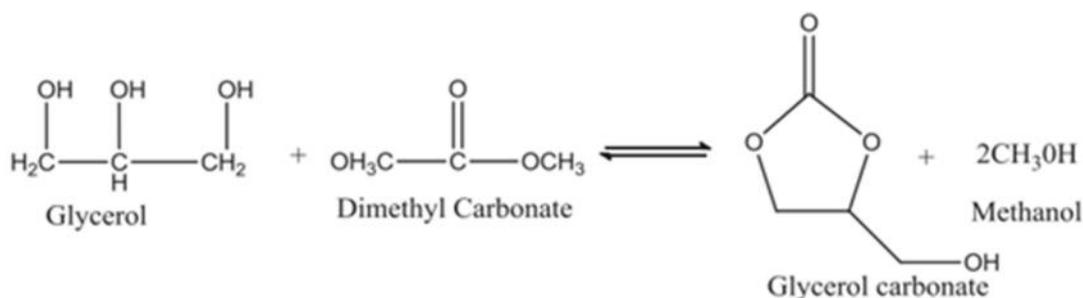
O carbonato de glicerol possui excelentes propriedades físico-químicas, como alta biodegradabilidade e solubilidade em água, baixa inflamabilidade, viscosidade e toxicidade, e alto ponto de ebulição (WANG *et al.*, 2017). Isso favorece sua aplicação em uma grande variedade de setores. Ele pode atuar como substituto de origem biotecnológica para solventes orgânicos e para líquidos iônicos, como líquido transportador em baterias à base de lítio, como membrana para separação de gases, como um componente na construção de eco-compósitos e como um monômero na indústria de polímeros. Ademais, o carbonato de glicerol é um precursor do 1,3-diglicerídeo, o qual possui aplicações na indústria alimentícia, como co-emulsionante, como modificador reológico e como substituto da manteiga de cacau na indústria de chocolate (KAUR *et al.*, 2018).

A literatura apresenta várias rotas para a produção de carbonato de glicerol. As fontes de carbonato podem ser o fosgênio, a ureia, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o carbonato de etila e o carbonato de dimetila (PARAMESWARAM *et al.*, 2018). O uso de fosgênio e monóxido de carbono é limitado devido à toxicidade desses reagentes (WU *et al.*, 2018). Já a reação com ureia requer condições de vácuo para remoção contínua da amônia formada como subproduto, o que exige um investimento inicial muito alto em equipamentos (QING *et al.*, 2018). A reação com dióxido de

carbono tem como desvantagem a dificuldade na ativação do CO₂ e o baixo rendimento (DAS *et al.*, 2019).

Assim sendo, a reação com carbonato de dimetila surge como a melhor opção, visto que é um reagente não-tóxico e com baixo ponto de ebulição, favorecendo a purificação do produto final. Além disso, a reação tem apenas uma etapa, que é apresentada na Figura 3.4 (OKOYE *et al.*, 2016).

Figura 3.4 – Síntese de carbonato de glicerol a partir de reação de glicerol e carbonato de dimetila.



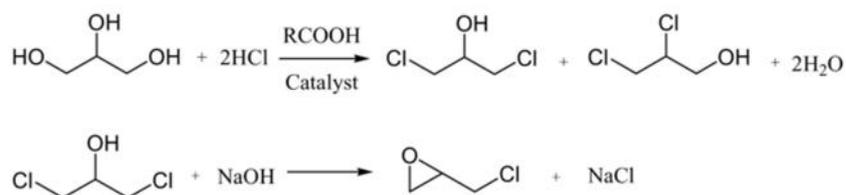
Fonte: Okoye *et al.* (2016).

3.2.4. Epicloridrina

Tradicionalmente derivada do propileno, a epicloridrina atuou, por muitos anos, como precursora do glicerol. Com o aumento da produção de biodiesel, essa rota foi invertida (LARI *et al.*, 2018). A epicloridrina pode ser aplicada para condensação com glicerol na fabricação de poliglicerol, para condensação com bisfenol-A na síntese de precursores para resinas epóxi, na purificação de água e no reforço de papel (BART *et al.*, 2010).

A reação para produção de epicloridrina a partir do glicerol consiste de duas etapas. A primeira é a hidrocloração do glicerol com HCl gasoso, com o ácido hexanoico atuando como catalisador. O produto majoritário dessa reação é a 1,3-dicloridrina (1,3-dicloropropan-2-ol). A segunda etapa consiste na desidrocloração da 1,3-dicloridrina com o NaOH, formando epicloridrina e NaCl (BELL *et al.*, 2008). A Figura 3.5 apresenta essas reações.

Figura 3.5 – Reações para produção de epicloridrina a partir do glicerol.



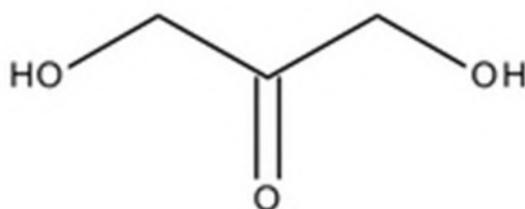
Fonte: Bell *et al.* (2008).

A principal vantagem desse processo frente ao processo tradicional para produção de epicloridrina é o uso de matéria-prima renovável, visto que este último utiliza o propeno como matéria-prima. Além disso, a síntese a partir do glicerol produz uma epicloridrina com grau de pureza maior do que o processo tradicional, com menor consumo de cloro e água, reduzindo o volume de efluentes clorados (PINTO *et al.*, 2014). Segundo a análise de ciclo de vida realizada por Lari *et al.* (2018), o potencial de aquecimento global e a demanda por energia são menores no processo renovável do que no convencional. Contudo, o custo de produção é maior.

3.2.5. Dihidroxiacetona

A dihidroxiacetona (DHA) é um produto de alto valor agregado (KUMAR *et al.*, 2015). É utilizada como agente de bronzeamento em cosméticos e oferece uma opção terapêutica segura e eficaz para o vitiligo recalcitrante (LIU *et al.*, 2013). Atua como um precursor importante para a síntese de vários produtos químicos finos e é usada como unidade estrutural na produção de novos polímeros biodegradáveis (DIKSHIT *et al.*, 2018). Também foi relatada como antifúngica contra agentes causadores de dermatomicose (PARODI *et al.*, 2018).

Figura 3.6 – Fórmula estrutural da dihidroxiacetona.



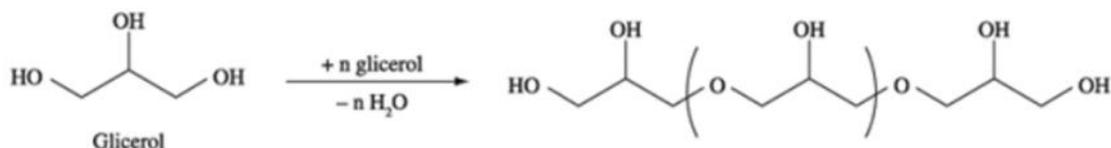
Fonte: Zhou *et al.* (2019).

Foram propostas várias abordagens para a síntese deste composto, dentre elas oxidação leve usando peróxido de hidrogênio, oxidação catalítica do glicerol e fermentação microbiana usando cepas de *Gluconobacter oxydans* (KUMAR *et al.*, 2015). A rota microbiana é mais eficiente, econômica e ecológica em comparação com a rota química (DIKSHIT e MOHOLKAR, 2016b), pois esta apresenta condições operacionais adversas, uso de catalisadores de alto custo, além de restrições ambientais rigorosas (LIU *et al.*, 2013). Outra vantagem da rota microbiana é a possibilidade de se utilizar o glicerol bruto como matéria-prima, pois os valores de conversão resultantes são similares aos obtidos utilizando glicerol purificado (DIKSHIT e MOHOLKAR, 2016a).

3.2.6. Poliglicerol

O poliglicerol pode ter diferentes aplicações, tais como substituto de polióis, por exemplo, do álcool polivinílico, aditivo para tintas, lubrificantes e cimentos e matéria-prima para produção de poliuretanas e resinas de aplicações pouco nobres (MEDEIROS *et al.*, 2010). A Figura 3.7 apresenta a reação de síntese do poliglicerol.

Figura 3.7 – Reação de síntese do poliglicerol.



Fonte: Medeiros *et al.* (2010).

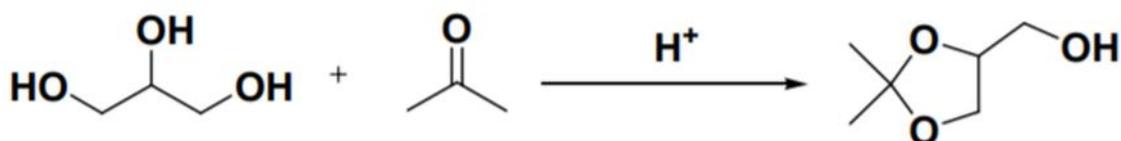
Na reação de polimerização, as unidades de glicerol se condensam através dos grupos hidroxilas, formando éteres, que podem ter cadeias carbônicas de comprimento e complexidade variada. Geralmente utilizam-se catalisadores homogêneos ácidos, como o ácido sulfúrico (MEDEIROS *et al.*, 2012).

3.2.7. Solketal

Solketal pode ser utilizado como um aditivo para combustíveis que atua na redução da emissão de particulados e na melhora das propriedades de fluxo a frio. Além disso, ajuda a reduzir a formação de goma, melhora a estabilidade à oxidação e aumenta a octanagem quando adicionado à gasolina (MAKSIMOV *et al.*, 2011). Como aditivo para biodiesel, reduz a viscosidade e aumenta a estabilidade à oxidação (GARCIA *et al.* 2008). Ademais, possui aplicações como um agente anticongelante (AGHBASHLO *et*

al., 2018a), como um solvente versátil, como um plastificante na indústria de polímeros e como um agente de solubilização e suspensão em preparações farmacêuticas (ROYON *et al.*, 2011). A Figura 3.8 ilustra a reação de síntese do solketal.

Figura 3.8 – Reação de síntese do solketal.



Fonte: Silva *et al.* (2007).

O solketal é um cetal, isto é, uma substância obtida a partir da reação de um álcool com uma cetona, sob a ação de catalisadores ácidos. Como o glicerol é um triol, quando cetalizado, produz uma estrutura cíclica e deixa uma hidroxila livre, formando um anel de cinco membros (dioxolana) (CARVALHO, 2016). A cetalização do glicerol com acetona é uma reação reversível exotérmica, a qual produz o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4-metanol) e uma molécula de água (SOUZA *et al.*, 2015). Assim sendo, o grande problema desse processo de preparação é a remoção da água e a prevenção de uma reação intermolecular do álcool com a acetona. A presença da água pode interferir no equilíbrio da reação, assim como alterar a acidez do catalisador (LI *et al.*, 2018). Na literatura, há registros de que, dependendo do catalisador empregado, a reação de cetalização produz também um anel de seis membros (dioxana) (SERRANO, 2015). Geralmente, quanto mais ácido o catalisador, maior a seletividade para o solketal (SOUZA *et al.*, 2015).

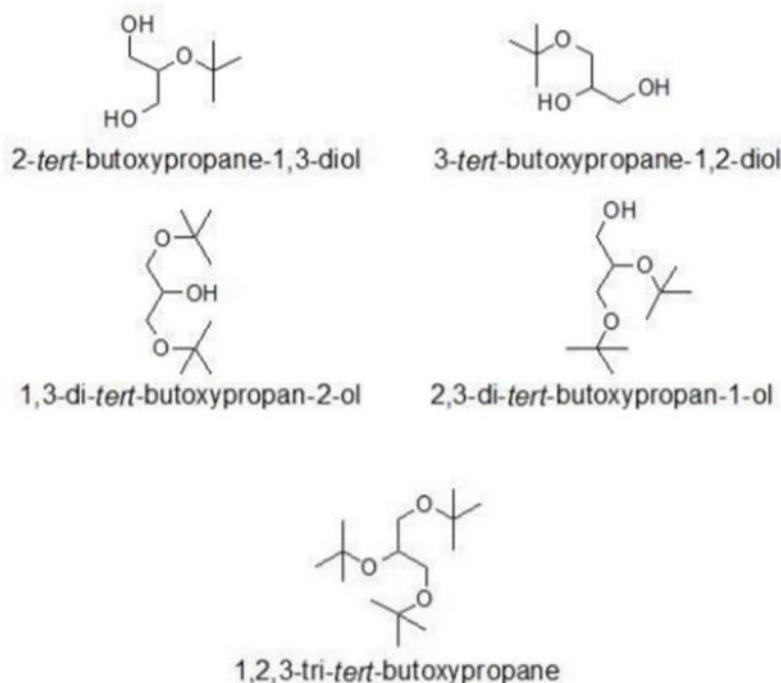
3.2.8. Éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG)

De modo geral, os éteres de glicerol podem ser utilizados como potenciais aditivos para o óleo diesel e o biodiesel. Eles atuam na melhora da lubricidade e na elevação do índice de cetano do diesel e do biodiesel, além de melhorarem as propriedades de fluidez do biodiesel (PINTO *et al.*, 2011). A adição de éteres de glicerina no óleo diesel pode melhorar a eficiência da combustão, assim como reduzir as emissões de fuligem, gases poluentes, óxidos de carbono e de compostos carbonílicos (PAGLIARO e ROSSI, 2008).

A reação para obtenção de ETBG produz éteres mono-, di- e trissubstituídos. A Figura 3.9 apresenta as suas fórmulas estruturais. Os éteres monossubstituídos não podem ser misturados com diesel, porém podem ser adicionados à gasolina, devido a sua pequena polaridade (ZIMMERMANN, 2015). Já os éteres di- e trissubstituídos são

altamente solúveis no diesel, portanto são geralmente referidos como “éteres superiores” ou “éteres desejados” (BOZKURT *et al.*, 2015).

Figura 3.9 – Fórmulas estruturais dos éteres terc-butílicos de glicerol.



Fonte: Zimmermann (2015).

Assim sendo, devido à sua baixa solubilidade em água, os éteres di- e trissubstituídos surgem como uma alternativa aos compostos oxigenados utilizados atualmente como aditivos para combustíveis, como éter metil-terc-butílico (MTBE) e éter etil-terc-butílico (ETBE). O MTBE é considerado um produto químico ambientalmente hostil, devido à sua alta miscibilidade em água, acarretando a contaminação dos reservatórios de água subterrânea (BOZKURT *et al.*, 2015).

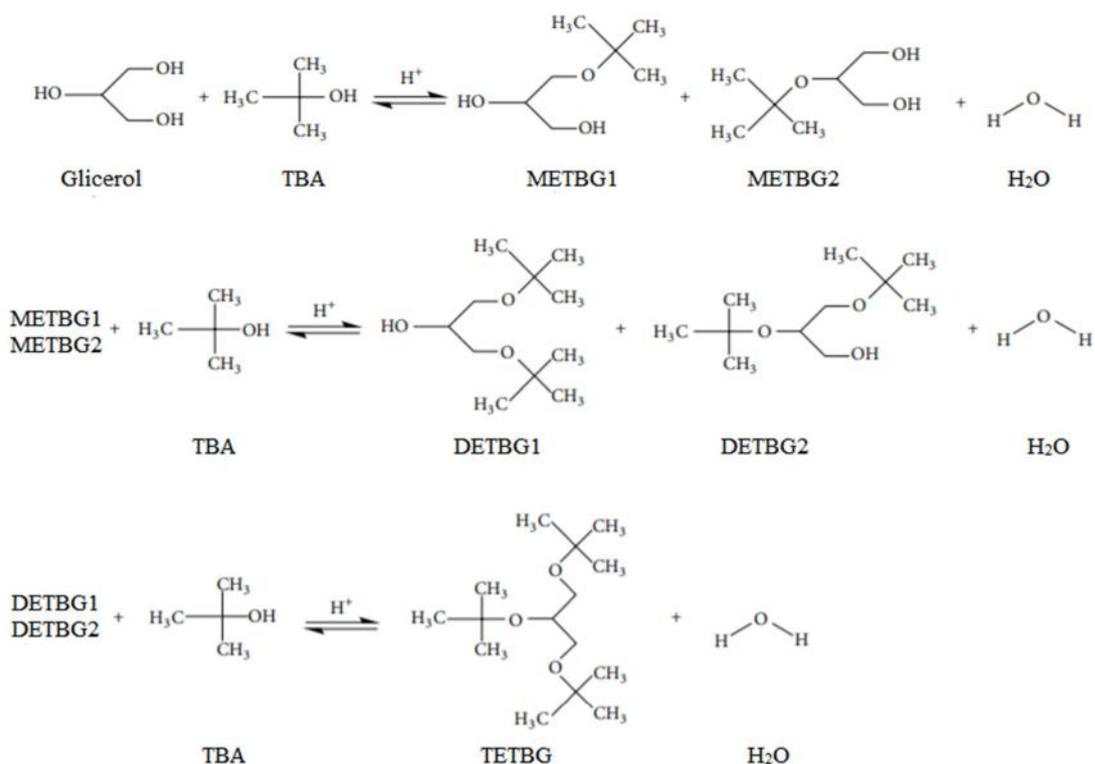
Quando misturados ao diesel e ao biodiesel, os ETBG diminuem o ponto de névoa e melhoram as propriedades de fluxo a frio, além de minimizarem as emissões de substâncias tóxicas no meio ambiente como material particulado, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e aldeídos (IZQUIERDO *et al.* 2017).

Os éteres terc-butílicos de glicerol podem ser obtidos por duas rotas químicas. A primeira ocorre com a reação entre o glicerol e o isobutileno. Já a segunda é a reação entre o glicerol e o terc-butanol (ou álcool terc-butílico, TBA). Geralmente, a eterificação com isobutileno apresenta valores mais altos de conversão e seletividade para os produtos di- e trissubstituídos. Entretanto, o uso do isobutileno gera a

necessidade de operar sob pressão para mantê-lo na fase líquida. De fato, efeitos de transferência de massa são considerados essenciais nessa reação e, conseqüentemente, o uso de um solvente é necessário. Além disso, o isobutileno é um reagente de alto custo e natureza não-renovável (ESTEVEZ *et al.*, 2016). Enquanto isso, o terc-butanol é mais barato, não exige a utilização de solventes e pode ser obtido de fontes renováveis como amido, biomassa lignocelulósica e fibra de trigo (VISWANADHAM *et al.*, 2013). Porém, no meio reacional, o terc-butanol sofre uma desidratação, gerando isobutileno (PICO *et al.*, 2012).

A Figura 3.10 apresenta as reações envolvidas na síntese de ETBG. Nota-se que a reação entre o glicerol e o terc-butanol gera, inicialmente, dois éteres. Neste trabalho, o éter monossustituído na posição 1 será denominado METBG1, e o outro será o METBG2. Esses éteres reagem com o terc-butanol, produzindo éteres dissustituídos. O diéter substituído nas posições 1 e 3 será chamado de DETBG1, enquanto que o diéter substituído nas posições 1 e 2 será chamado de DETBG2. Finalmente, o produto da última reação será denominado TETBG.

Figura 3.10 – Reações de síntese de ETBG a partir de glicerol e terc-butanol.



Fonte: Huang e Kim (2015).

3.2.9. Éteres etílicos de glicerol (EEG)

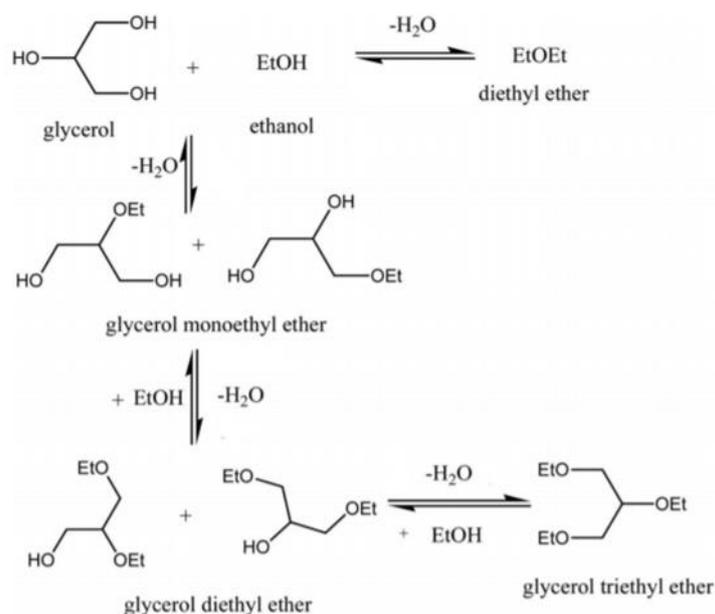
Os éteres etílicos de glicerol atuam como aditivos para o diesel, o biodiesel e a gasolina. Quando adicionados a esses combustíveis reduzem as emissões de material particulado, monóxido de carbono e compostos de carbonila. Misturados ao biodiesel, diminuem a viscosidade e melhoram as propriedades de fluxo a frio (MELERO *et al.*, 2012). Além disso, a razão apropriada de éteres, gasolina e álcool pode reduzir a pressão de vapor e o consumo de combustível (PINTO *et al.*, 2016).

Os éteres etílicos de glicerol são obtidos a partir da reação do glicerol com o etanol. O etanol tem uma reatividade significativamente menor em comparação com o terc-butanol ou o isobutileno. Isso ocorre devido à estabilidade do carbocátion formado. Na reação com terc-butanol ou com isobutileno forma-se um carbocátion estabilizado por três grupos metil. Já na reação com etanol forma-se um carbocátion com apenas um grupo metil. Sendo assim, esta consome significativamente mais energia que aquela (MRAVEC *et al.*, 2017).

Como os éteres etílicos de glicerol monossustituídos não produzem misturas homogêneas com o diesel, os éteres mais desejados são os éteres etílicos de glicerol di- e trissustituídos, que têm caráter mais hidrofóbico e são solúveis no diesel (MELERO *et al.*, 2012; MRAVEC *et al.*, 2017). Uma aplicação possível para os éteres monossustituídos é como um intermediário para produção de dioxolanas, também utilizadas como aditivo para combustíveis (PARIENTE *et al.*, 2009).

A Figura 3.11 ilustra as reações para a produção de EEG. Seguindo o mesmo padrão utilizado para os ETBG, neste trabalho, o éter monossustituído na posição 1 será chamado de MEEG1, e o outro será o MEEG2. O diéter substituído nas posições 1 e 3 será denominado DEEG1, e aquele em que as substituições ocorreram nos carbonos 1 e 2 será denominado DEEG2. O éter formado na última reação será chamado de TEEG. No meio reacional, há também a produção de éter dietílico, resultante da esterificação de duas moléculas de etanol.

Figura 3.11 – Reações de produção de EEG.



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

3.3. Aditivos para combustíveis

Aditivos são substâncias adicionadas aos combustíveis a fim de melhorar suas propriedades. Dentre esses, os aditivos oxigenados ganham importância a cada dia. Na gasolina eles melhoram as propriedades de queima, aumentam a octanagem e diminuem a emissão de CO e NO_x, e no diesel eles diminuem a emissão de particulados e aumentam a lubrificidade (BIODIESELBR, 2009). O glicerol é um triol com alto ponto de ebulição e insolúvel em hidrocarbonetos. Portanto, ele não pode ser diretamente misturado com gasolina, diesel e biodiesel. Entretanto, o fato de a molécula de glicerol possuir 52% da sua massa em átomos de oxigênio a torna uma matéria-prima potencial para a produção de derivados oxigenados, como éteres, ésteres e acetais (CARVALHO, 2016).

3.4. Estado da matéria-prima

O glicerol bruto, oriundo da produção de biodiesel, apresenta muitas impurezas como sais inorgânicos, água, metanol, ácidos graxos, mono-, di- e triglicerídios (CHOL *et al.*, 2018). Por isso, não deve ser utilizado em processos de conversão catalítica, visto que as impurezas podem levar a desativação dos catalisadores. Para que o glicerol possa atuar como matéria-prima para a produção de aditivos para combustíveis, por exemplo, seu nível de pureza deve estar no grau técnico, isto é, no mínimo 95% em massa (XIAO *et al.*, 2013).

Chol *et al.* (2018) propuseram um processo para purificação do glicerol que consiste nas seguintes etapas: saponificação, acidificação, separação de fases, neutralização, filtração por membranas e adsorção em carvão ativado. Primeiramente, o glicerol bruto (40% em massa) foi misturado ao metanol, obtendo glicerol 20% em massa. O objetivo dessa etapa é reduzir a viscosidade da solução. Em seguida, a mistura foi aquecida a 60°C e a saponificação foi realizada por meio da adição de KOH 12,5 M, convertendo os ácidos graxos livres a sabão. Depois, a solução foi acidificada com a adição de HCl concentrado 1 M. A solução é deixada em repouso, quando ocorre a separação das fases. São formadas três camadas: a superior contém os ácidos graxos livres, a do meio é a camada rica em glicerol, e a inferior é uma pequena camada de sais orgânicos. As fases são separadas, e a camada rica em glicerol passa por uma extração com solvente a fim de remover os ácidos graxos livres residuais. O solvente utilizado foi uma mistura equimolar de éter de petróleo e tolueno. O glicerol resultante foi neutralizado com KOH 12,5 M. Então, o glicerol foi filtrado usando uma membrana tubular de ultrafiltração de 5 kDa. Em seguida, foi adsorvido em carvão ativado a fim de eliminar a cor e os ácidos graxos livres residuais. Por fim, a água, o metanol, e os solventes foram evaporados com o aquecimento da mistura a 100°C.

A Tabela 3.2 apresenta a composição do glicerol ao longo das etapas do processo. A denominação “glicerol tratado” refere-se ao glicerol obtido após a neutralização, e “glicerol enriquecido” refere-se ao glicerol obtido após a adsorção por carvão ativado. Nos dois casos, uma evaporação total do solvente e parcial da água foi realizada antes da análise. A composição total não é igual a 100% em nenhum dos casos. Isso ocorre devido à presença de partículas coloidais menores formadas durante a produção de biodiesel ou tratamento.

Tabela 3.2 – Composição do glicerol bruto, tratado e enriquecido. Fonte: Chao *et al.* (2018)

Componente	Glicerol bruto (% em massa)	Glicerol tratado¹ (% em massa)	Glicerol enriquecido² (% em massa)
Glicerol	40,00	86,40	93,70
Metanol	30,00	0	0
Água	5,00	3,00	3,00
Triglicerídeos	0,13	0,03	0,03
Diglicerídeos	0,68	0,03	0,02
Monoglicerídeos	1,90	0,25	0,12
Ácidos graxos livres	13,20	0	0
Ésteres	10,00	1,52	0
Cinzas	4,90	2,80	1,2
Total	105,80	93,93	98,07

¹ Após a neutralização.

² Após a filtração e a adsorção por carvão ativado.

Observa-se, portanto, que o processo proposto por Chol *et al.* (2018) gera glicerol purificado a 93,7% em massa. Trata-se de um valor menor do que o exigido para atingir o grau técnico. Ainda assim, a partir desses resultados experimentais, os autores simularam o processo de purificação do glicerol na ferramenta Aspen HYSYS[®], acrescentando as etapas de produção de solketal e carbonato de glicerol e realizaram a análise econômica desse processo em dois diferentes cenários. No primeiro o produto comercializado é o glicerol purificado, enquanto no segundo todo o glicerol purificado é convertido (metade em solketal e metade em carbonato de glicerol), e esses produtos são comercializados. Os cenários são comparados com base no custo unitário da purificação do glicerol e na geração de receita por unidade (US\$/kg de glicerol bruto). A Tabela 3.3 apresenta a comparação entre os dois cenários. Nota-se que o cenário 1 não é lucrativo, enquanto o cenário 2 apresenta um valor de receita maior que o de despesa.

Tabela 3.3 – Comparativo dos custos de produção e da receita para dois cenários de purificação de glicerol. Fonte: Chol *et al.* (2018)

Item	Cenário 1		Cenário 2	
	Custo total anual (US\$)	Custo anual e receita (US\$/kg de glicerol bruto)	Custo total anual (US\$)	Custo anual e receita (US\$/kg de glicerol bruto)
Custos de produção diretos	664.727,90	4,75	6.133.283,95	45,66
Utilidades	51.161,88	0,38	272.174,33	2,03
Custos de produção indiretos	41.191,16	0,31	63.584,18	0,47
Reparo e manutenção	70.613,42	0,53	109.001,44	0,81
Suprimentos operacionais	10.592,01	0,08	16.350,22	0,12
Depreciação	117.689,03	0,88	181.669,07	1,35
Custo de produção total	1.073.664,42	7,12	6.776.063,19	50,45
Receita anual total	347.150,00	2,58	10.739.485,08	80,36

Já Manosak *et al.* (2011) utilizaram um processo de purificação muito similar ao usado por Chol *et al.* (2018) e conseguiram melhores resultados. O procedimento experimental envolveu, inicialmente, a mistura do glicerol bruto ao H₃PO₄, que foi deixada por 12 horas para que ocorresse a separação das fases. Foram formadas três fases: a camada superior de ácidos graxos livres, a camada intermediária rica em glicerol e a camada inferior de sais inorgânicos. A fase superior foi separada por

decantação. Foi adicionado, então, NaOH para neutralização da solução. Os sais inorgânicos foram separados por filtração. A camada rica em glicerol passou por uma extração com o solvente polar propanol. Formaram-se duas fases, uma com glicerol e propanol, e outra com os sais precipitados. Estes foram removidos por decantação, e a mistura de glicerol e propanol foi aquecida a 80°C acarretando a evaporação do propanol. Finalmente, o glicerol foi adsorvido em carvão ativado e depois submetido a uma filtração a vácuo para remover o carvão.

A Tabela 3.4 apresenta a composição do glicerol após as diferentes etapas do processo. A denominação “glicerol tratado” refere-se à camada rica em glicerol obtida após a separação das fases, enquanto que “glicerol refinado” corresponde à mistura obtida após a extração com solvente. Já “glicerol purificado” refere-se ao produto gerado após a última etapa do processo. Nesse caso, observa-se que antes mesmo da adsorção em carvão ativado o glicerol já se encontra no grau técnico, isto é, acima de 95% em massa.

Tabela 3.4 – Composição do glicerol nas diferentes etapas do processo de purificação.

Fonte: Manosak *et al.* (2011)

Parâmetros	Glicerol bruto (% em massa)	Glicerol tratado¹ (% em massa)	Glicerol refinado² (% em massa)	Glicerol purificado³ (% em massa)
Glicerol	36,7	82,9	95,7	96,2
Cinzas	4,31	7,0	4,13	3,02
Água	14,7	8,5	0,05	0,045
Matéria orgânica (exceto glicerol)	44,0	1,6	0,09	0,81

¹ Após a separação das fases.

² Após a extração com solvente.

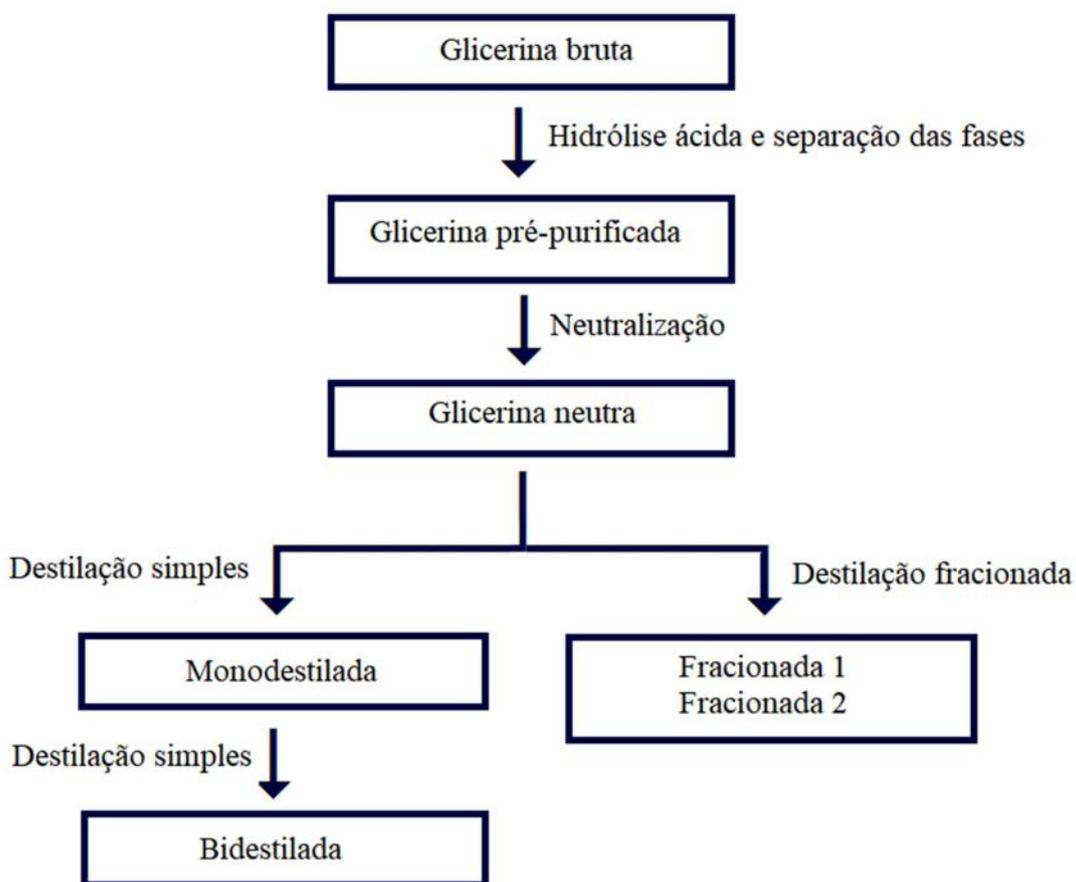
³ Após a adsorção por carvão ativado e a filtração a vácuo.

Um método muito comum de ser utilizado na purificação do glicerol é a destilação a vácuo (ARDI *et al.*, 2014). A destilação é uma tecnologia bem-estabelecida e aplicável a operações contínuas de pequena a larga escala. Entretanto, é um processo intensivo em energia e, por isso, torna-o mais caro. Tianfeng *et al.* (2013) utilizaram esse método e obtiveram um glicerol com grau de pureza de 98,1%.

Rios (2016) utilizou a destilação a vácuo para purificação do glicerol. A primeira etapa do procedimento experimental foi a hidrólise ácida do glicerol pela ação de H₃PO₄ 85%. A mistura foi agitada por meia hora e permaneceu em repouso por mais meia hora. Ambos os procedimentos foram realizados a temperatura constante de 60°C. Ocorreu, então, a separação de fases. A fase superior, de ácidos graxos livres, foi decantada. A fase intermediária, rica em glicerol, foi neutralizada com a adição de Na₂CO₃ e aquecimento a 75°C. A etapa de purificação foi realizada de quatro maneiras.

Na primeira, a amostra passou por uma destilação simples a vácuo, a 131°C. Na segunda, o glicerol foi bidestilado, isto é, foi realizado o mesmo procedimento da primeira etapa e depois a amostra foi destilada novamente, a temperatura de 118°C. Na terceira e na quarta ocorreu a destilação fracionada. Foram coletadas duas amostras de glicerol: uma correspondente à cabeça da destilação (primeiras frações do destilado), chamada de fracionada 1, e a outra corresponde à amostra onde foi perceptível o aumento da viscosidade, após um período de tempo de destilação, denominada fracionada 2. A Figura 3.12 apresenta o diagrama de blocos do processo descrito.

Figura 3.12 – Diagrama de blocos do processo de purificação do glicerol realizado por Rios (2016).



Fonte: Elaboração própria.

Os teores de glicerol em cada uma das amostras são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Teores de glicerol encontrados nas amostras em cada etapa do processo.
Fonte: Rios (2016)

Amostras	Teor de glicerol (%)
Bruta	55
Pré-purificada ¹	59
Neutra ²	65
Monodestilada	85
Bidestilada	97
Fracionada 1	94
Fracionada 2	99

¹ Após a separação das fases

² Após a neutralização

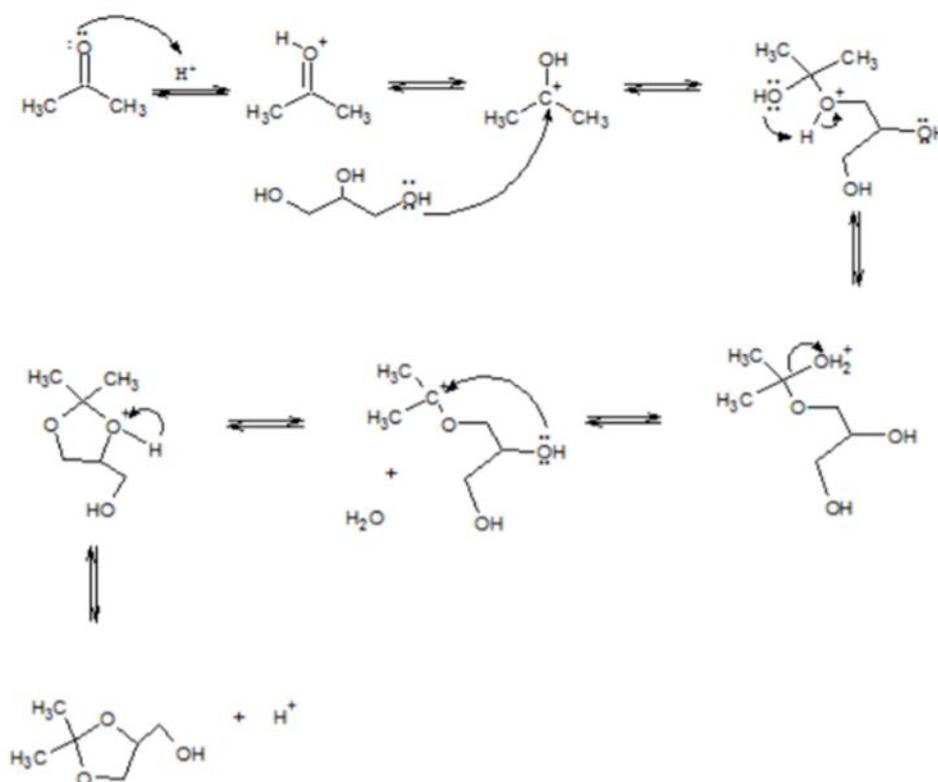
Portanto, analisando a Tabela 3.5, observa-se que a amostra denominada fracionada 2 foi a que atingiu o maior grau de pureza, 99%. Essa não só está no grau técnico, como se aproxima bastante do grau USP, que é de 99,5%.

3.5. Produção de solketal

3.5.1. Mecanismo da reação de síntese do solketal

No mecanismo sugerido por Nanda *et al.* (2014a) para a reação de síntese do solketal, a reação de cetalização é catalisada pelo catalisador heterogêneo Amberlyst 35. Esse atua na protonação do oxigênio carbonílico da molécula da acetona com a intensificação da carga positiva em seu carbono. Então ocorre um ataque nucleofílico da hidroxila da glicerina com posterior eliminação de água e uma ciclização intramolecular, formando o anel 1,3-dioxolano (com cinco membros). A Figura 3.13 demonstra o mecanismo proposto por Nanda *et al.* (2014a).

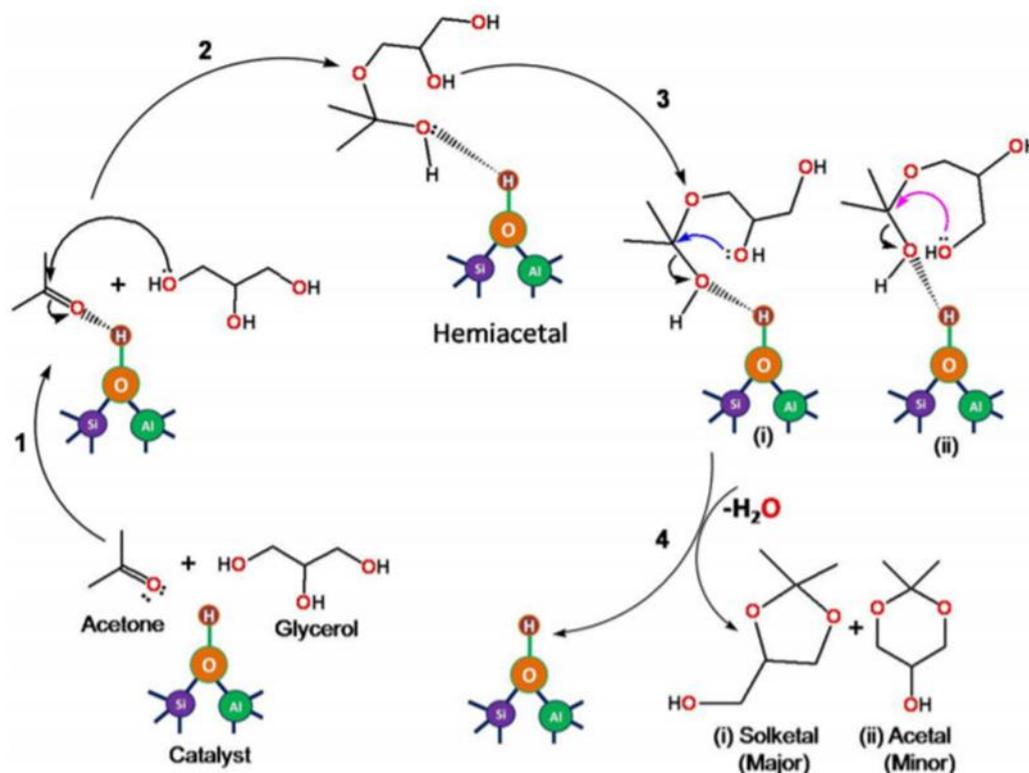
Figura 3.13 – Mecanismo proposto por Nanda *et al.* (2014a) para a síntese do solketal.



Fonte: Carvalho (2016)

Manjunathan *et al.* (2014) propuseram um mecanismo utilizando o catalisador heterogêneo zeólita H-Beta, como mostrado na Figura 3.14. Na primeira etapa, o grupo carbonila da acetona foi ativado pelos sítios ácidos do catalisador. Na segunda etapa, o grupo OH do glicerol ataca o carbono da carbonila e forma um intermediário chamado hemiacetal. Esse intermediário sofre ciclização pelo ataque do par de elétrons do grupo hidroxila adjacente ou terminal no átomo de carbono terciário, levando à formação do solketal e do anel de seis membros, com a eliminação da molécula de água na última etapa. Nota-se que esse mecanismo leva em consideração o produto minoritário acetal, que não foi citado no mecanismo anterior. Como citado na Seção 3.2.7, a formação desse produto depende do catalisador empregado.

Figura 3.14 – Mecanismo proposto por Manjunathan *et al.* (2014) para a síntese do solketal.

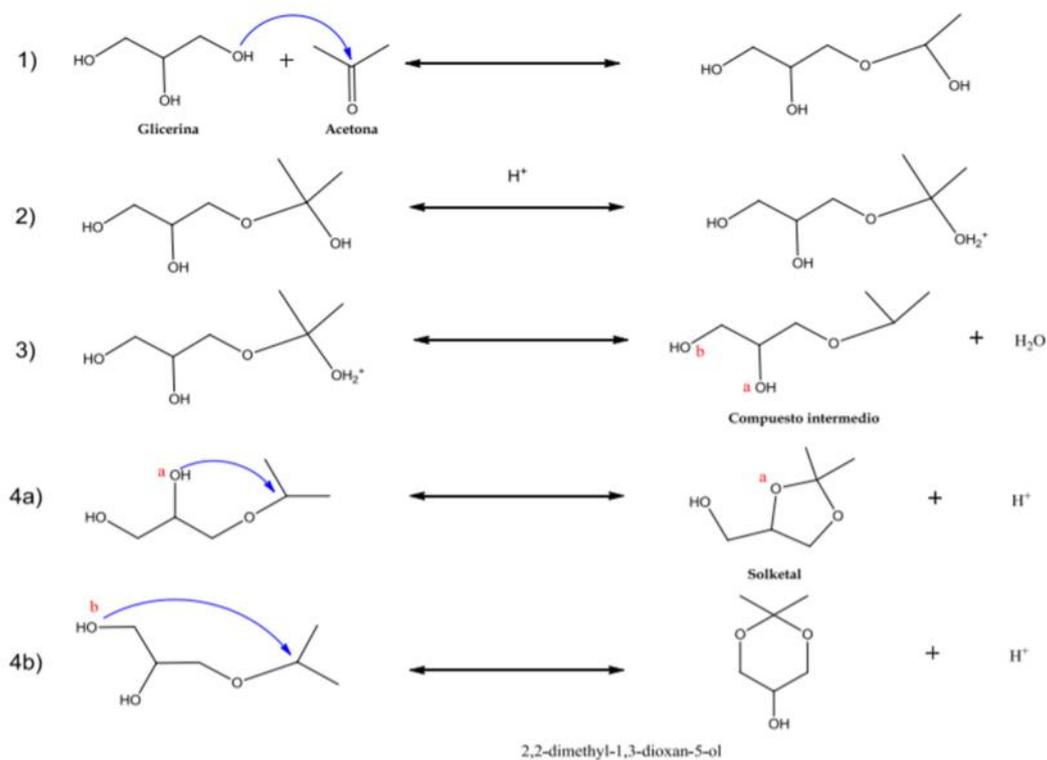


Fonte: Manjunathan *et al.* (2014).

Observa-se que a diferença entre os dois mecanismos citados consiste na eliminação da água. Enquanto o último prevê que a saída da molécula de água ocorra após a ciclização, o primeiro sugere que a eliminação ocorra antes.

Já Serrano (2015) sugere um mecanismo em que primeiramente ocorre o ataque nucleofílico de um grupo hidroxila da glicerina no grupo carbonila da acetona. Depois, o próton do catalisador ácido é adicionado ao novo grupo hidroxila que surgiu do ataque do estágio anterior. Em seguida, uma molécula de água é liberada, dando origem a uma espécie intermediária instável. Finalmente, ocorre a ciclização intramolecular do referido intermediário, que pode ser causada por outro ataque nucleofílico do grupo hidroxila na posição 2 (caso a), dando origem ao produto cíclico de 5 átomos, ou na posição 1 (caso b), produzindo o anel de seis membros. O mecanismo é ilustrado pela Figura 3.15.

Figura 3.15 – Mecanismo proposto por Serrano (2015) para a síntese do solketal.



Fonte: Serrano (2015)

Percebe-se, portanto, que este mecanismo difere dos dois citados anteriormente com relação à protonação do grupo carbonila da acetona. Enquanto neste a protonação ocorre apenas após o ataque nucleofílico, nos anteriores essa é a primeira etapa do mecanismo. Além disso, este mecanismo concorda com o de Nanda *et al.* (2014a) no que se refere à eliminação da água.

3.5.2. Catalisadores

Na literatura, uma ampla variedade de catalisadores ácidos tem sido usada para promover a reação de cetalização do glicerol, como se observa na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Catalisadores usados na reação de síntese de solketal.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade (%)	Fonte
Ácido p-tolueno sulfônico	70-80	40	90	100	Silva <i>et al.</i> , 2007
Ácido sulfúrico	60	90	70	85	Menezes <i>et al.</i> , 2013
SnCl ₂	25	90	81	98	Menezes <i>et al.</i> , 2013
SnF ₂	25	120	97	97	Silva <i>et al.</i> , 2017
Co _[III] (Co _[III] _{1,25} Al _{0,75})O ₄	130	180	69,2	98,6	Li <i>et al.</i> , 2018
Zeólita H-Beta	28	120	86	98,5	Manjunathan <i>et al.</i> , 2014
Ar-SBA 15	70	30	91	99	Vicente <i>et al.</i> , 2010
Montmorillonite K10	70	40	90	100	Silva <i>et al.</i> , 2009
Amberlyst 15	70	15	95	100	Silva <i>et al.</i> , 2009
Amberlyst 35	25	120	74	100	Nanda <i>et al.</i> , 2014a
Amberlyst 36	38-40	480	88	99	Deutsch <i>et al.</i> , 2007
Ácido tungstofosfórico	70	180	99	97	Ferreira <i>et al.</i> , 2009
α-fosfato de zircônio	50	180	85,7	98,6	Li <i>et al.</i> , 2019

Devido à grande quantidade de artigos publicados sobre o tema, nos quais diferentes tipos de catalisadores são testados, torna-se inviável citar todos os documentos fora do escopo de um trabalho de revisão. Porém, com essa pequena revisão já se pode observar que o emprego de catalisadores heterogêneos tem sido mais amplo.

3.5.3. Cinética da reação

Meelon (2014) realizou estudos cinéticos utilizando a zeólita beta como catalisador para a síntese do solketal. O trabalho sugere que a expressão geral da taxa de reação para a cetalização do glicerol com acetona seja expressa com o modelo Eley-Rideal (ER). O modelo ER assume que apenas um dos reagentes (e, portanto, somente um dos produtos) é adsorvido no sítio do catalisador, enquanto o outro permanece na fase fluida. Nesse modelo somente a constante de adsorção da água na superfície catalítica é incluída no denominador, pois é considerada muito maior que a de outros componentes. A taxa de reação para esse modelo cinético está descrita na Equação 3.1:

$$r = k_f \frac{C_A C_G - \frac{C_S C_W}{K_{eq}}}{1 + K_W C_W} \quad (3.1)$$

onde r é a taxa de reação, C_i é a concentração de equilíbrio das espécies e os subscritos A, G, S e W correspondem a acetona, glicerol, solketal e água, respectivamente. k_f , K_{eq} , e K_w são a constante da reação direta, a constante de equilíbrio da reação, e a constante de equilíbrio de adsorção da água na superfície catalítica, respectivamente.

Outro modelo para a formação do solketal foi proposto por Nanda *et al.* (2014a), em que a expressão geral da taxa de reação para a cetalização de glicerol com acetona pode ser expressa na forma do modelo Langmuir-Hinshelwood com a reação superficial como a etapa limitante da taxa. Os experimentos foram conduzidos utilizando Amberlyst 35 como catalisador. As etapas principais da reação por este modelo são apresentadas nas Equações 3.2 a 3.10.

- (a) Reação superficial entre as espécies adsorvidas de glicerol (GF) e acetona (AF) para fornecer o hemiacetal adsorvido (HF):



onde F é o sítio vazio no catalisador.

- (b) Reação superficial para formação de água adsorvida (WF):



onde IS representa o intermediário formado.

- (c) Formação de solketal adsorvido (SF):



onde K_1 e K_3 são as constantes de equilíbrio nos passos a e c, respectivamente, e K_2 e K_{-2} são as constantes de taxa para reações direta e reversa na etapa b, respectivamente. Conforme relatado na literatura, a reação superficial para a formação de água adsorvida (WF) deve ser a etapa limitante da taxa. Portanto, a taxa da reação (r) pode ser dada como:

$$r = K_2[HF][F] - K_{-2}[IF][WF] \quad (3.5)$$

De acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir, o equilíbrio de adsorção para a espécie i é dado por:

$$\theta_i = \frac{K_i[i]}{1 + \sum_{j=1}^N K_j[j]} \quad (3.6)$$

onde θ_i é a fração dos sítios ocupados pelo composto i , K_i é a constante de equilíbrio de adsorção do composto i e K_j é a constante de equilíbrio de adsorção do composto j , isto é, todos os compostos envolvidos na reação diferentes do composto i . Combinando as Equações 3.5 e 3.6, e assumindo que a água é o componente mais adsorvido no catalisador, a taxa da reação pode ser modificada para:

$$r = k \frac{C_G C_A - C_S C_W / K_c C_G}{\{1 + K_w C_W\}^2} \quad (3.7)$$

onde os parâmetros k , K_w e K_c são a constante cinética da reação geral de cetalização, a constante de equilíbrio para a adsorção de água na superfície do catalisador e a constante de equilíbrio para a reação geral de cetalização de glicerol e acetona, respectivamente.

Diferente de Nanda *et al.* (2014a), Zaharia *et al.* (2015) indicam que a reação segue o mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), no qual dois centros ativos são envolvidos. Utilizando Amberlyst 35 como catalisador, a Equação 3.8 descreve a cinética da reação:

$$r = k \frac{C_G C_A - \frac{C_S C_W}{K_c}}{(1 + K_w C_W)^2} \quad (3.8)$$

onde r é a taxa de reação, k é a constante cinética da reação, C_i é a concentração de equilíbrio da espécie i , K_c é a constante de equilíbrio, K_w é a constante de equilíbrio de adsorção da água e os subscritos G, A, S e W se referem a glicerol, acetona, solketal e água, respectivamente.

As constantes cinética, k , e de equilíbrio, K_w , são dadas pelas Equações 3.9 e 3.10:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$K_W = K_a \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (3.10)$$

onde k_0 e K_a são os fatores pré-exponenciais, E_a é a energia de ativação da reação, ΔH_a é a entalpia de adsorção da água, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da reação.

3.5.4. Processos industriais

Esta seção tem por objetivo apresentar as patentes que tratam sobre o processo de produção de solketal. Utilizando a opção de busca estruturada nas bases de patentes LENS.org e USPTO, foram avaliadas as patentes concedidas e solicitadas. A metodologia usada foi a busca por patentes que continham a palavra “solketal” no título. Cabe ressaltar que para a análise foram consideradas apenas patentes que tinham como objetivo principal definir uma metodologia para um processo de obtenção de solketal a partir do glicerol como matéria-prima, excluindo assim da análise documentos que também apresentavam rotas para obtenção de outros derivados do glicerol e com diferentes matérias-primas. A Tabela 3.7 apresenta as patentes encontradas.

Tabela 3.7 – Patentes concedidas e solicitadas de processos industriais de formação de solketal.

	Número	Ano	Inventores	Proprietário	Situação
1	RU 2668987 C1	2018	Dmitrievich, V.; Grigorevich, M.; Borisovna, V.; Lvovna, K.; Vladimirovna, M.; Nikolaevna, O.; Vitalevna, K.; Valerevich, U.; Samigullovich, A.; Insafovich, S.; Valentinovich, K.; Sergeevich, T.	Federal State Budgetary Institution of Science Inst Biochemical Physics	Concedida
2	CN 109485629 A	2019	Shen Lian; Song Zelong; Ren Jie; Wang Hengxiu.	Univ Zhejiang Technology; Lianyungang Zhonggang Fine Chemical Co Ltd.	Solicitada

Tabela 3.7 – Patentes concedidas e solicitadas de processos industriais de formação de solketal (continuação).

	Número	Ano	Inventores	Proprietário	Situação
3	KR 20150064499 A	2015	Kong Myung Jin; Lee Won Jae; Choe Yong Jin.	LG Chemical Ltd.	Solicitada
4	RU 2625318 C2	2017	Sergeevich, D.; Naibovich, K.; Nikolaevich, Z.; Vladimirovich, T.; Leonidovich, Z.	Fed State Budgetary Institution of Science Order of the Red Banner of Labor Inst Petrochemistry	Concedida
5	CN 109111423 A	2019	Mao Jie; Qu Bo.	Univ Anhui Science & Tech	Solicitada
6	CN 107652263 A	2018	Yang Haiyu; Huang Chunlong; Jiang Peng; Chu Qingyan; Xie Liqing.	Guangzhou Yintian New Mat Co Ltd	Solicitada

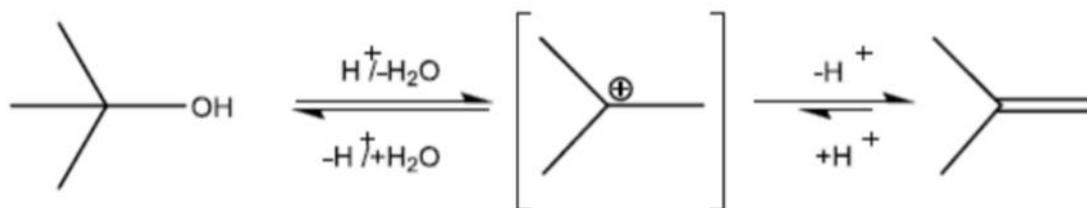
Analisando a Tabela 3.7, percebe-se que existem poucas patentes sobre esse tema, e todas muito recentes. Com isso, verifica-se que ainda há muito a ser explorado sobre a produção industrial de solketal.

3.6. Produção de éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG)

3.6.1. Mecanismo da reação de síntese de ETBG

Segundo Frusteri *et al.* (2009) e Zimmermann (2015), a primeira etapa do mecanismo da reação de síntese de ETBG envolve a formação de um carbocátion. Na presença de excesso de terc-butanol, o catalisador ácido reage com o álcool para formar um carbocátion terciário estável, enquanto há perda de água. A formação do carbocátion é uma reação reversível. Na ausência de água ou de um nucleófilo adequado, o carbocátion pode perder um próton e formar isobutileno. A Figura 3.16 mostra o progresso da reação.

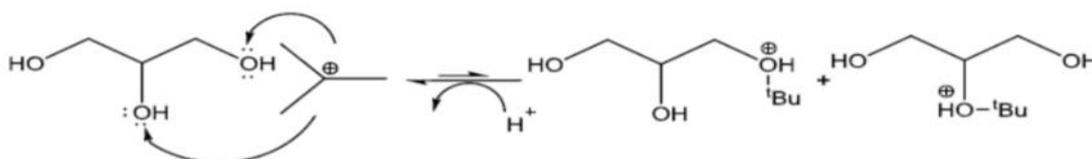
Figura 3.16 - Formação do carbocátion.



Fonte: Zimmermann (2015).

Na presença de glicerol o carbocátion atua como eletrófilo. Ele reage com as hidroxilas levando a dois novos intermediários, como mostrado na Figura 3.17. O ataque na posição 1 é favorecido devido ao impedimento estérico na posição 2.

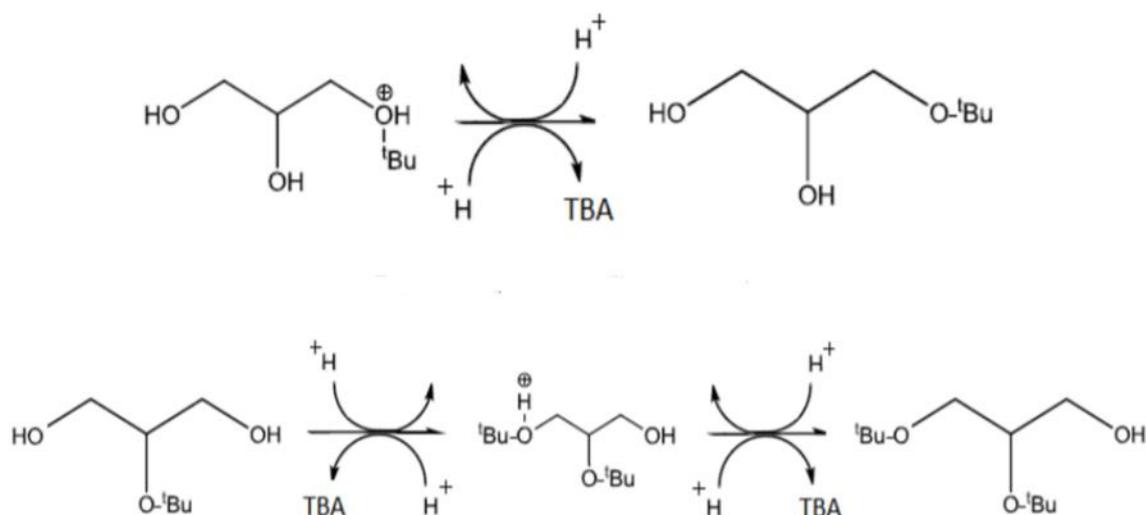
Figura 3.17 – Formação dos intermediários.



Fonte: Zimmermann (2015).

Os intermediários liberam um próton, formando o METBG1 e o METBG2. O primeiro refere-se ao éter monossustituído na posição 1 e o segundo se refere ao éter monossustituído na posição 2. O processo se repete para formação do DETBG1 e do DETBG2 e, em seguida, do TETBG. DETBG1 é como se denomina o éter dissustituído nas posições 1 e 3, enquanto DETBG2 é como se denomina o éter dissustituído na posição 1 e 2. O TETBG tem sua produção limitada devido ao impedimento estérico. Essas reações são ilustradas pela Figura 3.18.

Figura 3.18 – Formação de METBG e DETBG.



Fonte: Zimmermann (2015).

3.6.2. Catalisadores

Na literatura, encontram-se disponíveis estudos avaliando a atividade de diferentes catalisadores e condições operacionais que maximizem as reações de etерificação do glicerol. A Tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos em alguns desses estudos.

Tabela 3.8 – Catalisadores utilizados na reação de síntese de ETBG.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão	Seletividade	Fonte
Amberlyst 15	75	60	98,6%	ME = 14,2%, DE = 45,6%, TE = 40,2%	Viswanadham <i>et al.</i> , 2013
Amberlyst 35	75	60	99,4%	ME = 29,2%, DE = 40,2%, TE = 30,6%	Viswanadham <i>et al.</i> , 2013
Zeólita Beta	90	480	96,5%	ME = 39,4%, DE = 44,2%, TE = 16,4%	Viswanadham <i>et al.</i> , 2013
Zeólita mordenita (MOR)	90	240	66,1%	ME = 99,4%, DE = 0,6%, TE = 0%	Viswanadham <i>et al.</i> , 2013
Zeólita ultraestável Y (USY)	90	240	100%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Viswanadham <i>et al.</i> , 2013

Tabela 3.8 – Catalisadores utilizados na reação de síntese de ETBG (continuação).

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão	Seletividade	Fonte
Amberlite 200	60	480	80%	ME = 90%, DE = 10%, TE = 0%	Pico <i>et al.</i> , 2013
Amberlite IRC-50	60	480	5%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Pico <i>et al.</i> , 2013

A partir da Tabela 3.8, nota-se a predominância dos catalisadores ácidos heterogêneos, que são facilmente separados dos produtos e são menos corrosivos se comparados aos homogêneos.

3.6.3. Cinética da reação

Frusteri *et al.* (2009) realizaram um estudo cinético utilizando a resina Amberlyst 15 como catalisador. A taxa de reação sugerida é descrita na Equação 3.11:

$$r = k[GLI]^{0,3}[TBA]^{1,7} \quad (3.11)$$

onde r é a taxa de reação, k é a constante cinética da reação, $[GLI]$ é a concentração de equilíbrio de glicerol e $[TBA]$ é a concentração de equilíbrio de terc-butanol.

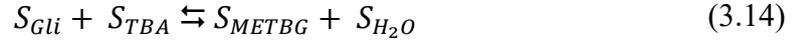
Essa lei de potências confirma a importância da concentração de terc-butanol e a sugestão de que a formação de um carbocátion terciário a partir do álcool é a etapa determinante da taxa. Esse carbocátion reagirá com o glicerol, que é fortemente adsorvido no catalisador, como mostrado anteriormente na Figura 3.17.

Segundo Kiatkittipong *et al.* (2011), o modelo cinético que melhor se adequa aos resultados experimentais é o de Langmuir–Hinshelwood (LH). Nesse modelo, todos os componentes são adsorvidos nos sítios ativos (S). A reação superficial é a etapa determinante, enquanto as outras etapas estão em equilíbrio. O mecanismo é expresso pelas etapas a seguir.

(a) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos:



(b) Reação superficial entre as espécies adsorvidas de glicerol (S_{Gli}) e terc-butanol (S_{TBA}) para formação dos produtos METBG e H_2O adsorvidos:



(c) Dessorção dos produtos METBG e H_2O :



A produção de DETBG e TETBG possui mecanismos similares. As equações de taxa para o modelo LH são apresentadas nas Equações 3.17, 3.18 e 3.19.

$$r_{1,a} = k_{1,a} \phi_{Gli} \phi_{TBA} - k_{-1,a} \phi_{METBG} \phi_{H_2O} \quad (3.17)$$

$$r_{2,a} = k_{2,a} \phi_{METBG} \phi_{TBA} - k_{-2,a} \phi_{DETBG} \phi_{H_2O} \quad (3.18)$$

$$r_{3,a} = k_{3,a} \phi_{DETBG} \phi_{TBA} - k_{-3,a} \phi_{TETBG} \phi_{H_2O} \quad (3.19)$$

A concentração superficial da espécie i (ϕ_i) é apresentada na isoterma de Langmuir como:

$$\phi_i = \frac{K_i a_i}{1 + \sum K_i a_i} \quad (3.20)$$

onde K_i é a constante de equilíbrio de adsorção e a_i é a atividade da espécie i . Substituindo a Equação 3.20 em 3.17, 3.18 e 3.19, tem-se:

$$r_{1,a} = \frac{k_{1,a} K_{Gli} a_{Gli} K_{TBA} a_{TBA} - k_{-1,a} K_{METBG} a_{METBG} K_{H_2O} a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{Gli} a_{Gli} + K_{TBA} a_{TBA} + K_{METBG} a_{METBG} + K_{DETBG} a_{DETBG} + K_{TETBG} a_{TETBG})^2} \quad (3.21)$$

$$r_{2,a} = \frac{k_{2,a}K_{METBG}a_{METBG}K_{TBA}a_{TBA} - k_{-2,a}K_{DETBG}a_{DETBG}K_{H_2O}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O} + K_{Gli}a_{Gli} + K_{TBA}a_{TBA} + K_{METBG}a_{METBG} + K_{DETBG}a_{DETBG} + K_{TETBG}a_{TETBG})^2} \quad (3.22)$$

$$r_{3,a} = \frac{k_{2,a}K_{DETBG}a_{DETBG}K_{TBA}a_{TBA} - k_{-2,a}K_{TETBG}a_{TETBG}K_{H_2O}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O} + K_{Gli}a_{Gli} + K_{TBA}a_{TBA} + K_{METBG}a_{METBG} + K_{DETBG}a_{DETBG} + K_{TETBG}a_{TETBG})^2} \quad (3.23)$$

onde $r_{j,a}$ é a taxa da reação j , $k_{j,a}$ é a constante cinética da equação j , K_i é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i e a_i é a atividade da espécie i .

Para reduzir o número de parâmetros de otimização, somente o componente de adsorção mais forte é levado em consideração. A água é o componente mais polar, então apresenta uma adsorção mais forte no catalisador Amberlyst 15 do que os éteres, o terc-butanol e o glicerol. Consequentemente, o termo $(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})$ é o dominante no denominador das Equações 3.21, 3.22 e 3.23. Portanto, o modelo LH é modificado e as Equações 3.21, 3.22 e 3.23 são simplificadas para:

$$r_{1,a} = \frac{k'_{1,a}a_{Gli}a_{TBA} - k'_{-1,a}a_{METBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (3.24)$$

$$r_{2,a} = \frac{k'_{2,a}a_{METBG}a_{TBA} - k'_{-2,a}a_{DETBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (3.25)$$

$$r_{3,a} = \frac{k'_{2,a}a_{DETBG}a_{TBA} - k'_{-2,a}a_{TETBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (3.26)$$

onde:

$$k'_{1,a} = k_{1,a}K_{Gli}K_{TBA} \quad (3.27)$$

$$k'_{2,a} = k_{2,a}K_{METBG}K_{TBA} \quad (3.28)$$

$$k'_{3,a} = k_{3,a}K_{DETBG}K_{TBA} \quad (3.29)$$

$$k'_{-1,a} = k_{-1,a}K_{METBG}K_{H_2O} \quad (3.30)$$

$$k'_{-2,a} = k_{-2,a}K_{DETBG}K_{H_2O} \quad (3.31)$$

$$k'_{-3,a} = k_{-3,a} K_{TETBG} K_{H_2O} \quad (3.32)$$

A taxa da reação paralela de desidratação do álcool terc-butílico é apresentada na Equação 3.33:

$$r_{4,a} = k_{4,a} \left[\frac{a_{TBA}}{(1 + K_{H_2O,a} a_{H_2O})} \right] \quad (3.33)$$

Pico *et al.* (2012) propuseram um modelo cinético que abrange todas as espécies possíveis de serem formadas na reação, conforme apresentado na Figura 1.14. O modelo é baseado em reações que ocorrem em catalisadores em forma de *pellets*, e as equações das taxas propostas correspondem ao modelo heterogêneo em que a resistência às transferências de massa externa e interna são negligenciáveis. A atividade (concentração de H^+) do catalisador heterogêneo durante as reações é considerada uma constante implícita no coeficiente da taxa. A seguir são apresentadas as equações das taxas por esse modelo.

$$r_{1A} = k_{1A} \left(C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG1} C_{H_2O}}{K_{1A}} \right) \quad (3.34)$$

$$r_{1B} = k_{1B} \left(C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG2} C_{H_2O}}{K_{1B}} \right) \quad (3.35)$$

$$r_{2A} = k_{2A} \left(C_{METBG1} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG1} C_{H_2O}}{K_{2A}} \right) \quad (3.36)$$

$$r_{2B} = k_{2B} \left(C_{METBG1} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG2} C_{H_2O}}{K_{2B}} \right) \quad (3.37)$$

$$r_{3A} = k_{3A} \left(C_{METBG2} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG2} C_{H_2O}}{K_{3A}} \right) \quad (3.38)$$

$$r_{4A} = k_{4A} \left(C_{DETBG1} C_{TBA} - \frac{C_{TETBG} C_{H_2O}}{K_{4A}} \right) \quad (3.39)$$

$$r_5 = k_5 \left(C_{DETBG2} C_{TBA} - \frac{C_{TETBG} C_{H_2O}}{K_5} \right) \quad (3.40)$$

$$r_6 = k_6 C_{TBA} \quad (3.41)$$

O efeito da temperatura na reação é incluído nos parâmetros cinéticos (k_i), que são considerados dependentes da temperatura de acordo com a Equação de Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (3.42)$$

3.6.4. Processos industriais

Esta seção tem por objetivo apresentar as patentes que tratam sobre o processo de produção de éteres terc-butílicos de glicerol. Utilizando a opção de busca estruturada nas bases de patentes LENS.org e USPTO, foram avaliadas as patentes concedidas e solicitadas. A metodologia usada foi a busca por patentes que continham as palavras “*glycerol tert-butyl ether*” no título ou no resumo. Cabe ressaltar que para a análise foram consideradas apenas patentes que tinham como objetivo principal definir uma metodologia para um processo de obtenção de ETBG a partir do glicerol e do terc-butanol como matéria-prima, excluindo assim da análise documentos que também apresentavam rotas para obtenção de outros derivados do glicerol e com diferentes matérias-primas. A Tabela 3.9 apresenta as patentes encontradas.

Tabela 3.9 – Patentes concedidas e solicitadas de processos industriais de formação de ETBG.

	Número	Ano	Inventores	Proprietário	Situação
1	WO 2013/038029 A1	2013	Diaz, M.; Beobide, G.; Carvajo, I.; Benitez, J.; Martinez, A.; Marcaide, A.; Aranzabe, A.	Befesa Gestion de Residuos Ind S L; Fundacion Tekniker	Solicitada
2	WO 2020/006069 A1	2020	Sarthak Gaur; Robert Rebman; Daniel White; Joseph Longtin.	Lyondell Chemical Tech Lp	Solicitada
3	CN 108083900 A	2018	Zhang Wei; Chen Yanfeng; Du Zexue; Liu Mingbin.	China Petroleum & Chem Corp; Sinopec Corp Res Inst Petroleum Processing.	Solicitada

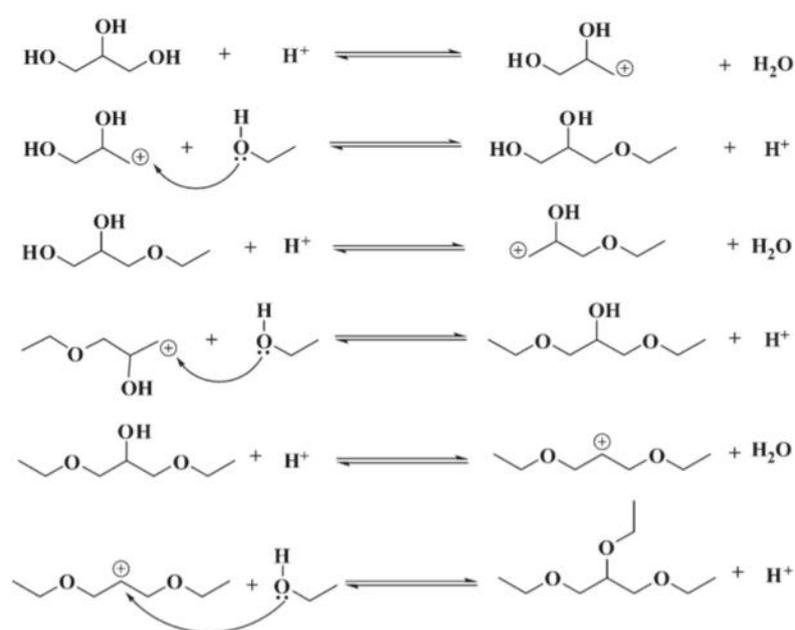
Analisando a Tabela 3.9, nota-se que há poucas patentes sobre os ETBG, indicando que os estudos sobre esse tema ainda estão em fase inicial.

3.7. Produção de éteres etílicos de glicerol (EEG)

3.7.1. Mecanismo da reação de síntese de EEG

De acordo com Yuan *et al.* (2011), o mecanismo da reação entre o glicerol e o etanol catalisada por ácidos de Brønsted deve ocorrer conforme mostrado na Figura 3.19. Nesse caso, o glicerol é ativado por um próton, formando um carbocátion e eliminando água. O carbocátion é então atacado pelo etanol para formar o mono-éter etílico de glicerol. O mono-éter formado reage com mais um próton e outro etanol para produzir o di-éter e, em seguida, o tri-éter.

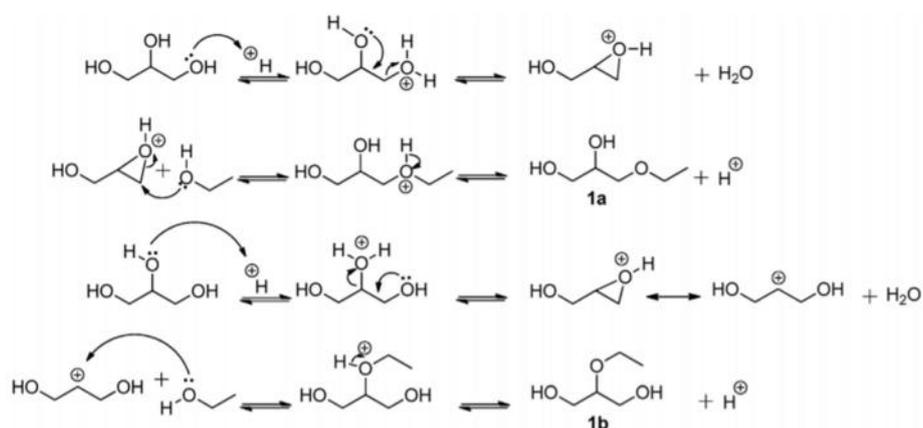
Figura 3.19 – Mecanismo proposto por Yuan *et al.* (2011) para a produção de EEG.



Fonte: Yuan *et al.* (2011).

Baseado no mecanismo sugerido por Yuan *et al.*, Veiga *et al.* (2017) propuseram um mecanismo para essa reação considerando a adsorção do glicerol ou do álcool etílico nos sítios ácidos de Brønsted, na qual apenas a formação de mono-éter é representada. A Figura 3.20 mostra que o glicerol é protonado no sítio ácido de Brønsted, formando o íon oxona adsorvido na superfície do catalisador. Esse íon reage com o álcool etílico produzindo monoéteres (1a e 1b).

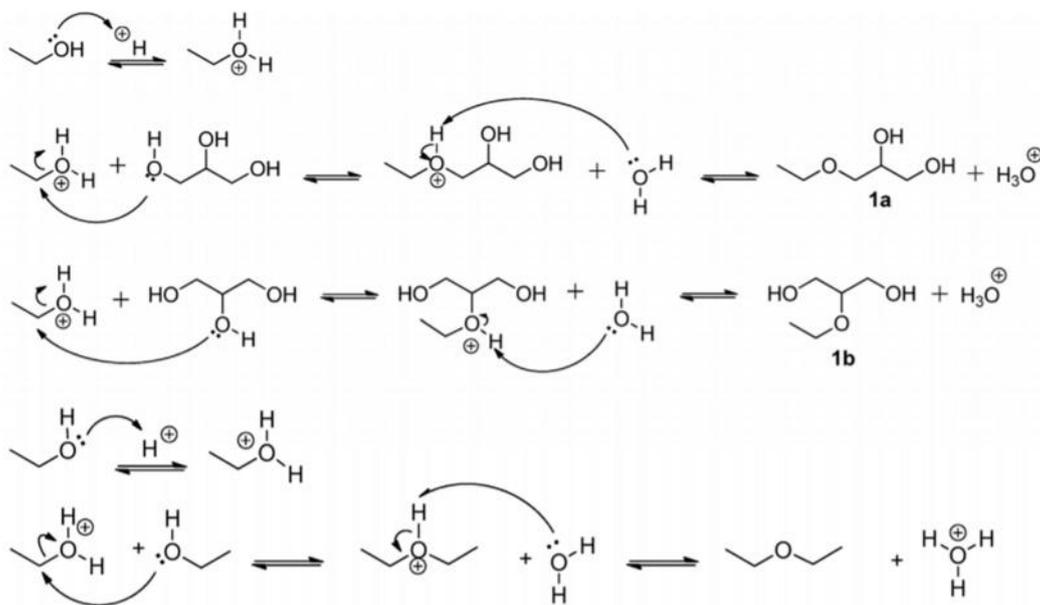
Figura 3.20 – Mecanismo proposto por Veiga *et al.* (2017) para a produção de EEG.



Fonte: Veiga *et al.* (2017).

Por outro lado, Pinto *et al.* (2016) propuseram que a reação de eterificação do glicerol com álcool etílico segue um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, envolvendo o ataque nucleofílico do glicerol a uma molécula protonada de etanol, com perda concomitante de água. É importante destacar que o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ proposto explica a formação do subproduto éter dietílico por eterificação do álcool etílico (VEIGA *et al.*, 2017).

Figura 3.21 – Mecanismo proposto por Pinto *et al.* (2016) para a produção de EEG.



Fonte: Veiga *et al.* (2017).

3.7.2. Catalisadores

Na literatura, uma ampla variedade de catalisadores ácidos tem sido usada para promover a reação de eterificação do glicerol com o etanol, conforme consta na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Catalisadores utilizados na síntese de EEG.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Conversão	Seletividade	Fonte
Amberlyst 15	180	480	89%	ME = 87%, DE = 7%, TE = 5%	Pinto <i>et al.</i> , 2016
Montmorilonita K-10	180	480	58%	ME = 74%, DE = 17%, TE = 9%	Pinto <i>et al.</i> , 2016
Zeólita H-Beta	180	480	89%	ME = 75%, DE = 14%, TE = 10%	Pinto <i>et al.</i> , 2016
Zeólita H-ZSM-5	180	480	40%	ME = 95%, DE = 3%, TE = 2%	Pinto <i>et al.</i> , 2016
Zeólita USY-550	200	360	5%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Veiga <i>et al.</i> , 2017
Zeólita USY-550-L	200	360	18%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Veiga <i>et al.</i> , 2017
Zeólita USY-650	200	360	2%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Veiga <i>et al.</i> , 2017
Zeólita USY-650-L	200	360	20%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Veiga <i>et al.</i> , 2017
Zeólita USY-650-L-2	200	360	70%	ME = 73%, DE = 25%, TE = 2%	Veiga <i>et al.</i> , 2017
Zeólita mordenita (MOR)	200	480	24,1%	ME = 100%, DE = 0%, TE = 0%	Mravec <i>et al.</i> , 2017
Seralite SRC-120 (CER)	140	445	6,65%	ME = 75,3%, DE = 16,5%, TE = 8,2%	Yadav <i>et al.</i> , 2016
Ar-SBA-15	200	240	73%	ME = 84,4%, DE = 15,6%, TE = 0%	Melero <i>et al.</i> , 2012

Analisando a Tabela 3.10, nota-se que a seletividade para os éteres desejados, isto é, os di- e triéteres varia bastante conforme o catalisador utilizado. Assim sendo, a escolha do catalisador é uma etapa crucial do processo.

3.7.3. Cinética da reação

Yadav *et al.* (2016) desenvolveram um modelo cinético empírico considerando a síntese de EEG como reações gerais de segunda ordem. Como visto anteriormente, a esterificação pode ocorrer nos carbonos 1, 2 ou 3 do glicerol, gerando diferentes éteres. Este modelo, no entanto, adotou uma versão simplificada das reações, em que há a formação de apenas um monoéter e um diéter. Por conseguinte, as taxas de formação de glicerol (G), etanol (E), éter dietílico (DEE), mono-éter etílico de glicerol (MEEG), di-éter etílico de glicerol (DEEG), tri-éter etílico de glicerol (TEEG) e água (W) são representadas pelas Equações 3.43 a 3.49.

$$r_G = -k_1 C_G C_E \quad (3.43)$$

$$r_E = -k_1 C_G C_E - k_2 C_{MEEG} C_E - k_3 C_{DEEG} C_E - k_4 C_E^2 \quad (3.44)$$

$$r_{DEE} = \frac{k_4}{2} C_E^2 \quad (3.45)$$

$$r_{MEEG} = k_1 C_G C_E - k_2 C_{MEEG} C_E \quad (3.46)$$

$$r_{DEEG} = k_2 C_{MEEG} C_E - k_3 C_{DEEG} C_E \quad (3.47)$$

$$r_{TEEG} = k_3 C_{DEEG} C_E \quad (3.48)$$

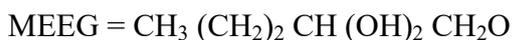
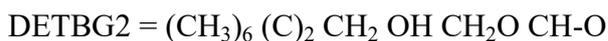
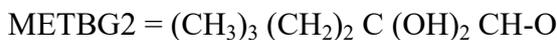
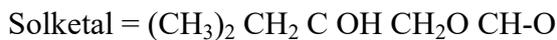
$$r_W = k_1 C_G C_E + k_2 C_{MEEG} C_E + k_3 C_{DEEG} C_E + \frac{k_4}{2} C_E^2 \quad (3.49)$$

4. Preparação do ambiente de simulação

Para a simulação do processo foi empregado o simulador comercial Aspen HYSYS[®] v8.8.

4.1. Considerações iniciais

Antes de dar início à simulação propriamente dita, é necessária a definição dos componentes químicos e de suas propriedades, do modelo termodinâmico e da cinética das reações envolvidas, assim como o estado em que as matérias-primas entram no processo. Como o objetivo do trabalho é avaliar comparativamente os processos de produção, todos devem ser simulados com os mesmos parâmetros, para que a análise seja fidedigna. Todas as substâncias químicas necessárias para a simulação se encontram disponíveis no banco de dados do simulador Aspen HYSYS[®] v8.8, exceto os produtos solketal, METBG1, METBG2, DETBG1, DETBG2, MEEG, DEEG e TEEG. Estes foram considerados substâncias hipotéticas e foram criados utilizando a ferramenta *UNIFAC Component Builder*. A seguir encontram-se as estruturas UNIFAC destes componentes.



4.2. Modelo termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico é uma etapa importante para garantir que a simulação seja coerente com a realidade. A principal influência desta escolha é notada nas unidades de separação da mistura de produtos obtida após a etapa de reação.

Esteban *et al.* (2014) realizaram estudos experimentais do equilíbrio líquido-líquido para misturas de glicerol, acetona e solketal, nas temperaturas de 303,2, 313,2 e 323,2 K, a pressão atmosférica. O ajuste dos dados experimentais foi realizado

utilizando o modelo NRTL (*Non Random Two-Liquid*). Segundo os autores, os resultados obtidos foram satisfatórios. Logo, decidiu-se por utilizar o modelo NRTL na simulação do processo de produção de solketal.

Para a simulação do processo de eterificação do glicerol, Behr *et al.* (2002) também utilizaram o modelo NRTL. Eles utilizaram um método simplificado em que os ETBG foram divididos em apenas duas categorias: monoéter e éteres superiores. Os experimentos foram realizados numa faixa de temperatura de 313 a 363 K e pressão atmosférica. De acordo com o artigo, os resultados experimentais se encaixaram muito bem no modelo. Portanto, o modelo empregado por este trabalho na simulação da síntese de ETBG foi o NRTL.

A fim de manter a uniformidade do trabalho, o modelo empregado na simulação do processo de síntese de EEG também foi o NRTL.

Nos três casos foram utilizados os parâmetros de interação binária estimados pelo Aspen HYSYS[®] v8.8. Os valores se encontram no Anexo I.

4.3. Estado da matéria-prima

A matéria-prima utilizada nos processos simulados neste trabalho é o glicerol oriundo da produção de biodiesel. Como discutido no Capítulo 2, a corrente de glicerol pode apresentar diversas composições dependendo do processo de purificação sofrido. O modelo cinético no qual este trabalho se baseia para a produção de solketal emprega a glicerina com grau de pureza >99% (Nanda *et al.*, 2014a). Para a produção de ETBG, o grau de pureza do glicerol utilizado é de 99,5% (Pico *et al.*, 2012). Já o modelo cinético da produção de EEG utiliza glicerina a 98% (Yadav *et al.*, 2016). Assim sendo, para garantir a veracidade das simulações, a corrente de entrada dos processos deve ser o mais próximo possível dessas condições.

Portanto, a matéria prima empregada será a glicerina bidestilada (99,5% de glicerol e 0,5% de água), isto é, a corrente resultante da última etapa do processo de purificação do glicerol, para os três processos simulados.

4.4. Modelagem Cinética

4.4.1. Solketal

Para o projeto do reator é necessário definir a cinética que descreve a reação de cetalização. A simulação foi realizada com base na equação da taxa obtida por Zaharia *et al.* (2015), pois se trata de um artigo de simulação de processo, assim como o

presente trabalho. Os estudos foram realizados utilizando o catalisador Amberlyst 35. A taxa de reação foi apresentada na Equação 3.8.

Experimentos realizados em reator batelada, usando 1% em massa de catalisador, resultaram nos seguintes parâmetros cinéticos (ZAHARIA *et al.*, 2015):

$$k = 3,98 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{55600}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{308}\right)\right) \quad (4.1)$$

$$\ln K_c = -11,308 + \frac{3615,4}{T} \quad (4.2)$$

$$\ln K_w = -25,1925 + \frac{7785,8}{T} \quad (4.3)$$

Para a validação da simulação o valor de conversão do glicerol foi obtido nas seguintes condições operacionais: T = 35°C, P = 200 kPa e razão molar acetona/glicerol = 6:1. O valor experimental de conversão do glicerol é de 76,5%. O valor calculado pelo simulador foi igual a 75,5%. Sendo assim, o erro absoluto é de 1%, de modo que se conclui que a simulação está de acordo aos dados experimentais.

4.4.2. Éteres terc-butílicos de glicerol

A simulação foi realizada seguindo o modelo cinético proposto por Pico *et al.* (2012). Como mencionado no Capítulo 3, esse modelo consiste em sete reações em série e uma reação paralela. As reações em série abrangem a formação dos produtos METBG1 (1A), METBG2 (1B), DETBG1 (2A), DETBG2 (2B e 3A) e TETBG (4A e 5). A reação paralela envolve a formação do subproduto isobutileno (6). Essas taxas correspondem a modelos de cinética heterogênea em que as difusões interna e externa são desprezíveis. As equações das taxas foram descritas nas Equações 3.34 – 3.41.

Nos experimentos, o catalisador utilizado foi Amberlyst 15. A carga de catalisador foi de 8,5% em massa, com relação à massa inicial de glicerol. Nessas condições não foi identificada a formação de TETBG, fato atribuído ao impedimento estérico. Substituindo os valores encontrados no experimento nas Equações 3.34 – 3.41, tem-se:

$$r_{1A} = \exp\left(17,62 - \frac{7155,6}{T}\right) \left[C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG1} C_{H_2O}}{\exp\left(20,63 - \frac{6690,5}{T}\right)} \right] \quad (4.4)$$

$$r_{1B} = \exp\left(5,75 - \frac{4054,6}{T}\right) \left[C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG2} C_{H_2O}}{\exp\left(15,62 - \frac{6114,3}{T}\right)} \right] \quad (4.5)$$

$$r_{2A} = \exp\left(6,23 - \frac{4226,6}{T}\right) \left[C_{METBG1} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG1} C_{H_2O}}{\exp\left(27,20 - \frac{10128}{T}\right)} \right] \quad (4.6)$$

$$r_{2B} = \exp\left(14,15 - \frac{7139,0}{T}\right) \left[C_{METBG1} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG2} C_{H_2O}}{\exp\left(12,13 - \frac{5481,4}{T}\right)} \right] \quad (4.7)$$

$$r_{3A} = \exp\left(10,33 - \frac{5267,7}{T}\right) \left[C_{METBG2} C_{TBA} - \frac{C_{DETBG2} C_{H_2O}}{\exp\left(20,88 - \frac{6376,3}{T}\right)} \right] \quad (4.8)$$

$$r_6 = \exp\left(10,40 - \frac{6178,5}{T}\right) C_{TBA} \quad (4.9)$$

onde:

r_i é a taxa da reação i (mol/min);

k_i é a constante cinética da reação i (kg/mol.min, exceto k_6 que é dado em min^{-1});

K_i é a constante de equilíbrio da reação i (adimensional).

Para a validação da simulação, o valor de conversão do glicerol foi obtido nas seguintes condições operacionais: $T = 80^\circ\text{C}$, $P = 101,3 \text{ kPa}$ e razão molar terc-butanol/glicerol = 4:1. A comparação entre o valor experimental e o valor calculado pelo simulador para a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos está disponível na Tabela 4.1. Nota-se que tanto para a conversão quanto para as seletividades, o valor dado pelo simulador é muito próximo do valor encontrado nos experimentos.

Tabela 4.1 – Valores experimentais e calculados pelo simulador.

	Valor experimental (%) ¹	Valor calculado pelo simulador (%)	Erro absoluto (%)
Conversão de glicerol	88	89,4	1,4
Seletividade METBG1	72	71,8	0,2
Seletividade METBG2	3	1,5	1,5
Seletividade DETBG1	21	21,6	0,6
Seletividade DETBG2	4	5,1	1,1

¹Fonte: Pico *et al.* (2012)

4.4.3. Éteres etílicos de glicerol

O modelo cinético empírico sugerido por Yadav *et al.* (2016) foi utilizado como base para a simulação. Nesse trabalho, foram testados os catalisadores Seralite SRC-120 (CER), que se trata de uma resina de troca iônica composta de um copolímero sulfonado de estireno e divinilbenzeno, Zeólita H-Beta, NaX e NaY. Os resultados de conversão e seletividade para cada catalisador são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Efeito de diferentes catalisadores na conversão e na seletividade dos produtos no processo de produção de EEG. Fonte: Yadav *et al.* (2016)¹

	Conversão de glicerol (%)	Seletividade MEEG (%)	Seletividade DEEG (%)	Seletividade TEEG (%)
CER ²	20	82,3	13,7	4,0
H-Beta	1	77,3	18,9	3,8
NaX	0	-	-	-
NaY	0	-	-	-

¹Condições operacionais: T = 140°C, P = 10 bar, razão molar etanol/glicerol = 6,5:1, carga de catalisador = 2,5% (m/v).

²P = 15 bar; carga de catalisador = 5% (m/v).

Analisando a Tabela 4.2, nota-se que o catalisador que apresenta o melhor resultado é o CER, com conversão de glicerol de 20%. As equações das taxas são dadas pelas Equações 3.45 – 3.48.

Os autores realizaram, então, um estudo cinético das reações de síntese de EEG em quatro temperaturas diferentes 393 K, 403 K, 413 K e 423 K. As constantes cinéticas das reações estimadas para cada temperatura são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Constantes cinéticas da produção de EEG em diferentes temperaturas.
Fonte: Yadav *et al.* (2016)

Constante cinética (m ³ /kmol.s)	Temperatura (K)			
	393	403	413	423
k ₁	3,90 x 10 ⁻⁸	1,09 x 10 ⁻⁷	1,23 x 10 ⁻⁷	4,38 x 10 ⁻⁷
k ₂	8,90 x 10 ⁻⁸	8,99 x 10 ⁻⁸	9,00 x 10 ⁻⁸	9,04 x 10 ⁻⁸
k ₃	9,50 x 10 ⁻⁷	1,00 x 10 ⁻⁶	1,50 x 10 ⁻⁶	2,90 x 10 ⁻⁶
k ₄	3,72 x 10 ⁻⁸	9,44 x 10 ⁻⁸	1,89 x 10 ⁻⁷	3,49 x 10 ⁻⁷

A partir dos dados cinéticos obtidos por Yadav *et al.* (2016), foram calculados os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação de cada reação. Os resultados estão disponíveis na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros cinéticos das constantes das reações de síntese de EEG.

Constante cinética (m ³ /kmol.s)	Fator pré-exponencial (m ³ /kmol.s)	Energia de ativação (J/mol)
k ₁	1,24 x 10 ⁶	101.500
k ₂	1,09 x 10 ⁷	665
k ₃	5,21	51.231
k ₄	1,60 x 10 ⁶	102.368

A validação da simulação foi realizada considerando as seguintes condições operacionais: T = 140°C, P = 15 bar, razão molar etanol/glicerol = 6,5:1. A Tabela 4.5 apresenta a comparação entre os valores experimentais e os valores obtidos no Aspen HYSYS[®] v8.8. Nota-se que o simulador encontrou uma seletividade maior para o TEEG do que para o DEEG, ao contrário do que foi relatado no artigo. Uma justificativa para essa inversão seria a ocorrência de degradação do TEEG em DEEG, que não é considerada pelo simulador. Essa degradação é comum em meios reacionais com catalisadores muito ácidos, como é o caso desta reação. Portanto, o resultado foi considerado satisfatório.

Tabela 4.5 – Valores experimentais e calculados pelo simulador.

	Valor experimental (%)¹	Valor calculado pelo simulador (%)	Erro absoluto (%)
Conversão de glicerol	20,0	20,8	0,8
Seletividade MEEG	82,3	81,9	0,4
Seletividade DEEG	13,7	6,1	7,6
Seletividade TEEG	4,0	12,1	8,1

¹Fonte: Yadav *et al.* (2016)

5. Simulação

Neste capítulo são apresentados aspectos técnicos e operacionais das unidades empregadas em cada parte dos processos de produção de solketal, ETBG e EEG. O fluxograma do processo envolve a preparação da matéria-prima, reator, separação dos produtos e reciclo das matérias-primas não reagidas.

Segundo a ANP, no mês de março de 2020 foram produzidos 548.848 m³ de biodiesel no Brasil. A partir de dados da literatura, Young (2014) calculou um valor de 897,3 kg/m³ para a densidade média do biodiesel de soja. Dessa forma, convertendo para base mássica, o Brasil teve uma produção de 492.481.310,4 kg de biodiesel no mês de março. De acordo com a ANP, nessa data 37 plantas se encontravam em operação. O resultado é uma produção média aproximada de 17.890 kg/h de biodiesel por planta. Considerando que para cada 100 kg de biodiesel produzidos são gerados 10 kg de glicerol, obtém-se uma produção de cerca de 1.789 kg/h de glicerol. Portanto, será esse o valor utilizado para o dimensionamento dos equipamentos das unidades de produção de solketal, ETBG e EEG, que seriam vinculadas a uma planta de produção de biodiesel de porte médio.

5.1. Solketal

O fluxograma gerado no Aspen HYSYS[®] v8.8 para a produção de solketal é dado pela Figura 5.1. Nas seções a seguir será apresentada a metodologia para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. A Tabela 5.1 relaciona os códigos apresentados na Figura 5.1 aos equipamentos.

Tabela 5.1 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de solketal.

Código	Equipamento
MIX-100	Misturador
MIX-101	Misturador
MIX-102	Misturador
P-100	Bomba
P-101	Bomba
E-100	Trocador de calor
E-101	Trocador de calor
CSTR-100	Reator CSTR
X-100	Hidrociclone
T-100	Coluna de destilação
T-101	Coluna de destilação
T-102	Coluna de destilação

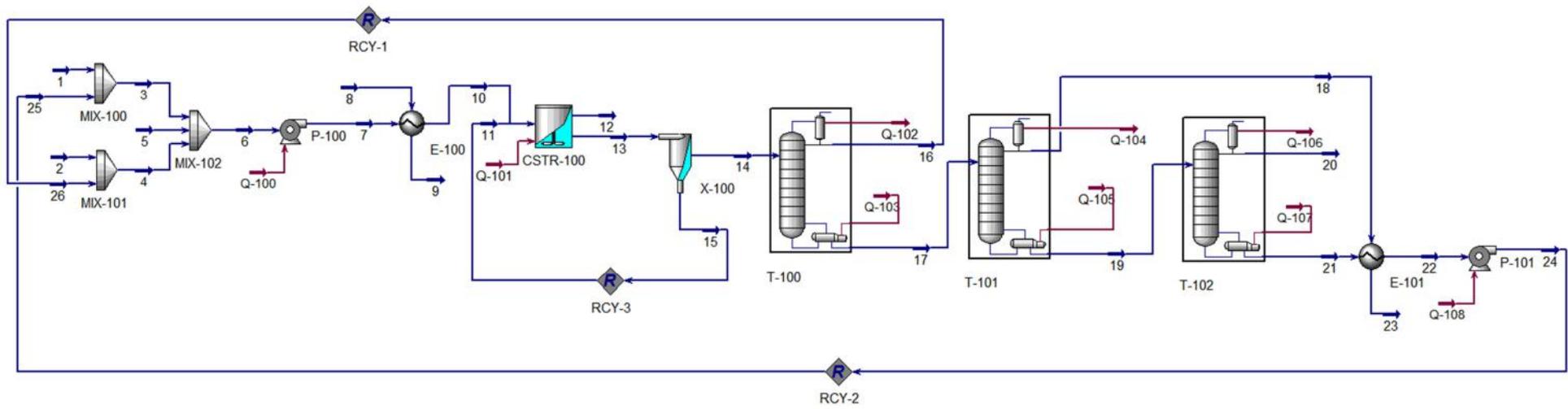


Figura 5.1 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS[®] v8.8 para produção de solketal.

5.1.1. Reator

Como a quantidade de catalisador utilizada é pequena (1% em massa, com relação à massa de glicerol), Zaharia *et al.* (2015) sugerem o uso de um reator CSTR para a reação de cetalização do glicerol. Esse reator tem como vantagens um melhor controle da temperatura e uma boa transferência de massa do *bulk* líquido para a superfície do catalisador.

O valor de conversão do glicerol especificado pelos autores foi de 76,5%. A reação ocorre a $T = 35^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ bar, razão molar acetona/glicerol de 6:1 e massa de catalisador igual a 17,89 kg. Para aumentar a solubilidade do glicerol na acetona e a homogeneidade da solução, foi adicionado etanol à mistura reacional na proporção de 1:1 (etanol/glicerol).

O catalisador utilizado é a resina de troca iônica Amberlyst 35. A Tabela 5.2 apresenta as características desse catalisador.

Tabela 5.2 – Propriedades do catalisador Amberlyst 35 aplicado à produção de solketal.
Fonte: Nanda *et al.* (2014a)

Propriedade	Valor
Acidez (eq/kg)	5
Tamanho de partícula (μm)	490
Diâmetro de poro (nm)	30
Volume de poro (mL/g)	0,35
Área superficial BET (m^2/g)	50
Porosidade (%)	29

O balanço de massa do reator CSTR é dado pela Equação 5.1. A fim de considerar as resistências interna e externa à transferência de massa, foi incluído o fator de efetividade η , igual a 0,2.

$$F_{A0} - F_A - r_A \eta V = 0 \quad (5.1)$$

onde:

F_{A0} é a vazão molar de glicerol na entrada do reator;

F_A é a vazão molar de glicerol na saída do reator;

V é o volume reacional;

$(-r_A)$ é a taxa de consumo de glicerol;

η é o fator de efetividade.

Sabendo que:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (5.2)$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 \quad (5.3)$$

onde:

X_A é a conversão de glicerol;

C_{A0} é a concentração molar inicial de glicerol;

v_0 é a vazão volumétrica de entrada, que, como a reação ocorre em fase líquida, é igual à vazão volumétrica de saída.

Substituindo as Equações 5.2 e 5.3 na Equação 5.1, tem-se:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{\eta(-r_A)} \quad (5.4)$$

Substituindo a Equação 3.8 na Equação 5.4:

$$\frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{\eta k \frac{C_G C_A - \frac{C_S C_W}{K_c}}{(1 + K_W C_W)^2}} \quad (5.5)$$

Escrevendo a Equação 5.5 como função apenas da conversão do glicerol, obtém-se a Equação 5.6.

$$\frac{V}{v} = \frac{C_{A0}X_A}{\eta k \frac{C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{1}{K_C} (\theta_C + X_A)(\theta_D + X_A) \right]}{[1 + K_W C_{A0}(\theta_D + X_A)]^2}} \quad (5.6)$$

onde:

θ_B é a razão entre a concentração molar inicial de acetona e a concentração molar inicial de glicerol;

θ_C é a razão entre a concentração molar inicial de solketal e a concentração molar inicial de glicerol;

θ_D é a razão entre a concentração molar inicial de água e a concentração molar inicial de glicerol.

A partir das condições da corrente de entrada do reator CSTR obtidas no Aspen HYSYS[®] v8.8, determinou-se um valor de C_{A0} igual a 1,63 kmol/m³ e v igual a 11,93 m³/h. Logo, o volume do reator é de 17 m³.

5.1.2. Trocadores de calor

Sieder *et al.* (2003) sugerem que os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² sejam projetados como casco e tubo de cabeçote flutuante, enquanto que os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft² sejam projetados como trocadores de duplo-tubo. Este processo possui dois trocadores de calor, um de cada tipo. O primeiro (E-100) tem por objetivo resfriar a corrente de entrada do reator, e o outro (E-101) tem a função de resfriar a corrente de glicerol que será reciclada ao processo. Este trocador é necessário pois, segundo Ferreira (2018), em temperaturas próximas a 200°C o glicerol pode degradar a compostos indesejáveis. Como a corrente de glicerol sai da seção de separação a 280°C, foi posicionado um trocador logo após a coluna de destilação a fim de minimizar essa degradação.

Além disso, também se incluem neste projeto os condensadores e refervedores das colunas de destilação, que foram considerados trocadores de calor comuns. Já para o reator, fez-se uso de serpentina de aço inoxidável.

Para o projeto dos trocadores de calor foi utilizada a metodologia e regras heurísticas propostas por Seider *et al.* (2003). A troca térmica dentro do equipamento é modelada pela Equação 5.7.

$$Q = U \times A \times \Delta T_{LM} \quad (5.7)$$

onde:

Q é a taxa de transferência de calor;

U é o coeficiente global de transferência de calor;

A é a área de troca térmica;

ΔT_{LM} é a média logarítmica da diferença de temperaturas.

A taxa de transferência de calor foi obtida diretamente do simulador. O coeficiente global de transferência de calor depende das espécies envolvidas na troca térmica e foi extraído de Seider *et al.* (2003). A área de troca térmica foi calculada usando a Equação 5.7.

No primeiro trocador, a utilidade escolhida para o resfriamento foi água comum, entrando a 25°C e saindo a 35°C. No segundo realizou-se uma integração energética com a corrente de água que sai no topo da segunda coluna de destilação. Para uma análise inicial, usou-se uma temperatura mínima de aproximação das correntes de 10 °C, para evitar uma área de troca térmica excessivamente grande. A estimativa inicial de queda de pressão nos dois lados do trocador foi de 35 kPa, como sugerido por Seider *et al.* (2003) para líquidos de baixa viscosidade.

O lado dos tubos do trocador é geralmente usado para fluidos corrosivos, com elevadas temperaturas, a altas pressões e com maior valor econômico (SEIDER *et al.*, 2003). Desse modo, as matérias-primas e os produtos de interesse fluirão desse lado do trocador. A Tabela 5.3 contém as especificações dos trocadores projetados.

Tabela 5.3 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de solketal.

Equipamento	Especificação	
E-100	Q (kJ/h)	4,99 x 10 ⁵
	U (W/m ² .°C)	500
	A (m ²)	22,91
E-101	Q (kJ/h)	1,38 x 10 ⁵
	U (W/m ² .°C)	500
	A (m ²)	0,43

5.1.3. Sistema de separação

Para projetar a seção de separação, as espécies encontradas no efluente do reator foram ordenadas por pontos de ebulição, como demonstrado na Tabela 5.3. A destilação foi escolhida como método de separação.

A primeira coluna (T-100) separa os componentes mais leves, acetona e etanol, que são reciclados juntos. Observa-se a formação de azeótropos de acetona-água e etanol-água, logo essa corrente contém quantidades significativas de água. A corrente de fundo, contendo água, solketal e glicerol, é enviada para a segunda coluna (T-101), a partir da qual a água é obtida como destilado. A mistura restante é separada na terceira coluna (T-102) para fornecer o produto solketal no topo e o glicerol no fundo, que é reciclado. A grande diferença entre os pontos de ebulição, como visto na Tabela 5.4, permite obter produtos de alta pureza.

Tabela 5.4 – Pontos de ebulição das espécies químicas envolvidas no processo de produção de solketal e seus azeótropos. Fonte: Zaharia *et al.* (2015)

Componente	Ponto de ebulição (°C)
Azeótropo binário acetona (0,9866) – água (0,0134)	56,13
Acetona	56,14
Azeótropo binário etanol (0,9013) – água (0,0987)	78,18
Etanol	78,31
Água	100
Solketal	189
Glicerol	287,7

Em uma primeira análise constatou-se que, operando em condições de pressão atmosférica, temperaturas acima de 200°C seriam necessárias nos refeedores das duas últimas colunas. Como já citado, reações de degradação do glicerol residual podem acontecer em elevadas temperaturas (FERREIRA, 2018). Desse modo, para evitar tais problemas, decidiu-se que esses equipamentos devem operar a vácuo. Ainda assim, não foi possível evitar que a temperatura do refeedor da última coluna ultrapassasse os 200°C. Por isso, foi adicionado um trocador de calor logo após a coluna cujo objetivo é diminuir a temperatura da corrente de glicerol tão logo quanto possível, minimizando a sua degradação.

Todas as colunas de destilação foram projetadas como colunas recheadas, visto que a literatura sugere o seu uso para destilação a vácuo (TOWLER e SINNOT, 2008). O recheio estruturado apresenta melhores resultados quanto à eficiência de separação e queda de pressão. Em contrapartida, o custo do equipamento é maior. Assim, as colunas foram projetadas como colunas de recheio aleatório, com anéis metálicos de Pall. Nas duas primeiras, o diâmetro dos anéis é de 2 in, devido ao grande diâmetro, enquanto que na última os anéis possuem 1,5 in de diâmetro, devido à menor largura da coluna (TOWLER e SINNOT, 2008).

O diâmetro da coluna pode ser estimado de maneira empírica a partir da velocidade de *flooding*, como mostra a Equação 5.8.

$$D_T = \sqrt{\frac{4G}{(fU_f)\pi\rho_G}} \quad (5.8)$$

onde:

D_T é o diâmetro interno da torre;

G é a vazão mássica de vapor (kg/s);

f é um fator empírico, normalmente assumido igual a 0,7;

U_f é a velocidade de inundação ou *flooding* (ft/s);

ρ_G é a densidade da fase vapor (kg/ft³).

A velocidade de *flooding* é calculada pela correlação de Leva, dada pelas Equações 5.9 – 5.13.

$$Y = \exp[-3,7121 - 1,0371(\ln F_{LG}) - 0,1501(\ln F_{LG})^2 - 0,007544(\ln F_{LG})^3] \quad (5.9)$$

$$F_{LG} = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (5.10)$$

$$Y = \frac{U_f^2 F_P}{g} \left(\frac{\rho_G}{\rho_{H_2O}} \right) f\{\rho_L\} f\{\mu_L\} \quad (5.11)$$

$$f\{\rho_L\} = -0,8787 + 2,6776 \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right) - 0,6313 \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right)^2 \quad (5.12)$$

$$f\{\mu_L\} = 0,96\mu_L^{0,19} \quad (5.13)$$

onde:

Y é a velocidade de *flooding* (adimensional);

L é a vazão mássica de fase líquida (kg/s);

ρ_L é a densidade da fase líquida (kg/ft^3);

μ_L é a viscosidade da fase líquida (cP);

g é a aceleração da gravidade ($g = 32,2 \text{ ft}/\text{s}^2$);

F_p é o fator de empacotamento, relativo ao tipo de recheio (ft^2/ft^3).

Para anéis de Pall de 1,5 in de metal, o fator de empacotamento é igual a 29 ft^2/ft^3 . Já para anéis de Pall metálicos de 2 in, o fator de empacotamento é igual a 27 ft^2/ft^3 (SEIDER *et al.*, 2003). Os valores para as vazões mássicas da fase líquida e da fase vapor, bem como para a densidade e a viscosidade, foram obtidos diretamente do simulador. Idealmente, o cálculo do diâmetro deve ser efetuado para cada estágio da coluna. Contudo, como este trabalho se trata de um projeto preliminar, considerou-se o diâmetro das colunas como sendo a média dos diâmetros dos estágios de topo, meio e fundo.

Para determinar a altura do recheio, fez-se uso da altura equivalente de prato teórico (HETP, na sigla em inglês). Para a primeira coluna, que opera em condições atmosféricas, Seider *et al.* (2003) sugerem a Equação 5.14 para o cálculo da HETP. Já para destilação a vácuo, sugerem que o cálculo da HETP seja feito pela Equação 5.15.

$$HETP = 1,5 \times D_p \quad (5.14)$$

$$HETP = 1,5 \times D_p + 0,5 \quad (5.15)$$

onde:

HETP é a altura equivalente do prato teórico, em ft;

D_p é o diâmetro nominal do recheio, em in.

A altura do volume recheado é obtida pela multiplicação da HETP pelo número de estágios de equilíbrio, excetuando-se condensador e refeedor. A altura total das colunas foi obtida somando-se a altura do volume recheado a três quartos do diâmetro para o condensador e a um diâmetro inteiro para o refeedor.

As especificações e condições operacionais das colunas se encontram nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de solketal).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	15
Número de estágios	40
Temperatura do condensador (°C)	57,79
Temperatura do refeedor (°C)	132,9
Pressão no condensador (kPa)	101,3
Pressão no refeedor (kPa)	149,6
Altura da coluna (m)	41,0
Diâmetro médio (m)	2,53

Tabela 5.6 – Especificações da coluna de destilação T-101 (produção de solketal).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	10
Número de estágios	15
Temperatura do condensador (°C)	45,81
Temperatura do refeedor (°C)	184,5
Pressão no condensador (kPa)	10
Pressão no refeedor (kPa)	58,26
Altura da coluna (m)	17,96
Diâmetro médio (m)	1,12

Tabela 5.7 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de solketal).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	1
Número de estágios	10
Temperatura do condensador (°C)	163,3
Temperatura do refeedor (°C)	280,5
Pressão no condensador (kPa)	34,47
Pressão no refeedor (kPa)	82,74
Altura da coluna (m)	9,37
Diâmetro médio (m)	0,56

5.2. Éteres terc-butílicos de glicerol

O fluxograma gerado no Aspen HYSYS[®] v8.8 para a produção de ETBG é dado pela Figura 5.2. Nas seções a seguir será apresentada a metodologia para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo.

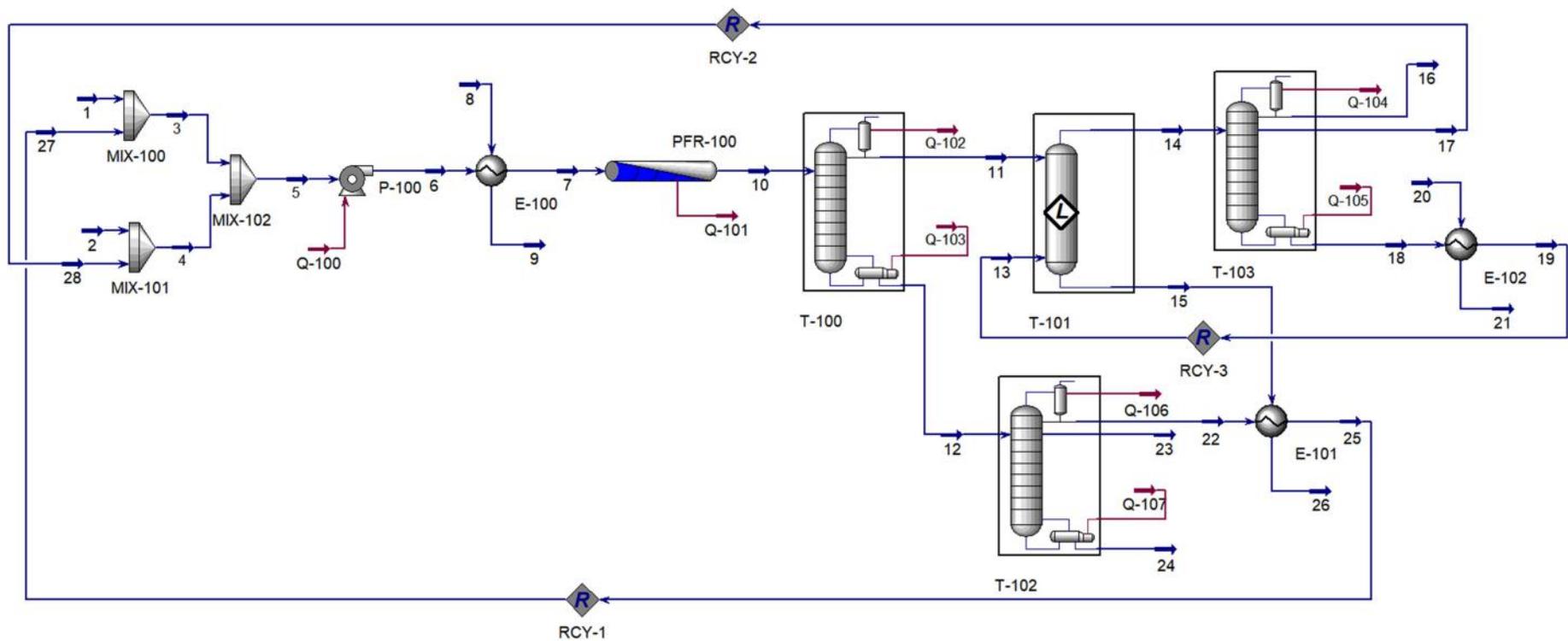


Figura 5.2 – Fluxograma gerado no Aspen HYSYS® v8.8 para produção de ETBG.

A Tabela 5.8 relaciona os códigos apresentados na Figura 5.2 aos equipamentos.

Tabela 5.8 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de ETBG.

Código	Equipamento
MIX-100	Misturador
MIX-101	Misturador
MIX-102	Misturador
P-100	Bomba
E-100	Trocador de calor
E-101	Trocador de calor
E-102	Trocador de calor
PFR-100	Reator PFR
T-100	Coluna de destilação
T-101	Coluna de extração líquido-líquido
T-102	Coluna de destilação
T-103	Coluna de destilação

5.2.1. Reator

O reator utilizado neste processo é do tipo PFR de leito fixo e opera isotermicamente (Vlad *et al.*, 2012). O catalisador utilizado é a resina de troca iônica Amberlyst 15. Desse modo, para o projeto é necessário avaliar a quantidade de catalisador a ser empregada, para assim determinar o volume do reator. A Tabela 5.9 contém as principais informações sobre o catalisador.

Tabela 5.9 – Propriedades do catalisador Amberlyst 15 aplicado à produção de ETBG.

Propriedade	Valor
Acidez (eq/kg) ¹	4,7
Densidade (kg/L) ²	1,2
Massa de catalisador (kg)	152
Diâmetro de poro (nm) ¹	30
Volume de poro (cm ³ /g) ³	0,338
Área superficial BET (m ² /g) ³	44
Porosidade (%) ¹	33

¹Fonte: Ozbay *et al.*, 2010

²Fonte: Chemical Book, 2020

³Fonte: Pico *et al.*, 2012

A conversão do glicerol foi especificada em 88%. A reação ocorre a $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ bar e razão molar terc-butanol/glicerol de 4:1. O balanço de massa do reator PFR é dado pela Equação 5.16.

$$F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV = 0 \quad (5.16)$$

onde:

F_A é a vazão molar de glicerol no reator;

V é o volume reacional;

$(-r_A)$ é a taxa de consumo de glicerol.

Sabendo que:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (5.17)$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 \quad (5.18)$$

onde:

F_{A0} é a vazão molar de glicerol na entrada do reator;

X_A é a conversão de glicerol;

C_{A0} é a concentração molar inicial de glicerol;

v_0 é a vazão volumétrica de entrada, que, como a reação ocorre em fase líquida, é igual à vazão volumétrica de saída.

Substituindo as Equações 5.17 e 5.18 na Equação 5.16, tem-se:

$$\frac{dV}{C_{A0}v_0} = \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (5.19)$$

Integrando a Equação 5.19, obtém-se:

$$\frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (5.20)$$

Substituindo as Equações 3.34 e 3.35 na Equação 5.20:

$$\frac{V}{v_0} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_{1A} \left(C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG1} C_{H_2O}}{K_{1A}} \right) + k_{1B} \left(C_G C_{TBA} - \frac{C_{METBG2} C_{H_2O}}{K_{1B}} \right)} \quad (5.21)$$

Escrevendo a Equação 5.21 como função apenas da conversão do glicerol, obtém-se a Equação 5.22.

$$\frac{V}{v_0} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_{1A} C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{1}{K_{1A}} (\theta_C + X_A)(\theta_D + X_A) \right] + k_{1B} C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{1}{K_{1B}} (\theta_E + X_A)(\theta_D + X_A) \right]} \quad (5.22)$$

onde:

θ_B é a razão entre a concentração molar inicial de terc-butanol e a concentração molar inicial de glicerol;

θ_C é a razão entre a concentração molar inicial de METBG1 e a concentração molar inicial de glicerol;

θ_D é a razão entre a concentração molar inicial de água e a concentração molar inicial de glicerol.

θ_E é a razão entre a concentração molar inicial de METBG2 e a concentração molar inicial de glicerol;

A partir das condições da corrente de entrada do reator PFR obtidas no Aspen HYSYS[®] v8.8, determinou-se um valor de C_{A0} igual a 2 kmol/m³ e o tempo de residência é igual a 0,61 h. Logo, o volume do reator é de 5,89 m³.

5.2.2. Trocadores de calor

Neste processo há três trocadores de calor. O primeiro (E-100) atua no aquecimento da corrente de entrada do reator. O segundo (E-101) tem a função de resfriar a corrente de glicerol que será reciclada. Já o terceiro (E-102) tem por objetivo resfriar o solvente que é reciclado. O trocador E-101 é necessário pois a corrente de glicerol sai da seção de separação a uma temperatura acima de 200°C.

Seguindo a recomendação de Sieder *et al.* (2003), os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² foram projetados como casco e tubo de cabeçote flutuante, enquanto que os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft² foram projetados como trocadores de duplo-tubo.

Os condensadores e refulveradores das colunas de destilação foram considerados trocadores de calor comuns. No reator, a temperatura é mantida por uma camisa de aquecimento.

Assim como na Seção 5.1.2, a taxa de transferência de calor foi obtida diretamente do simulador. O coeficiente global de transferência de calor depende das espécies envolvidas na troca térmica e foi extraído de Seider *et al.* (2003). A área de troca térmica foi calculada usando a Equação 5.7.

Vapor saturado a 400 psig é a utilidade usada no trocador E-100. No trocador E-101 foi utilizada a água que sai da coluna T-101. Já no trocador E-102 foi empregada a água comum, entrando a 25°C e saindo a 35°C. A estimativa inicial de queda de pressão nos dois lados do trocador foi de 35 kPa, como sugerido por Seider *et al.* (2003) para líquidos de baixa viscosidade. Para o vapor saturado, a queda de pressão foi de 20 kPa. A Tabela 5.10 contém as especificações dos trocadores de calor projetados.

Tabela 5.10 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de ETBG.

Equipamento	Especificação	
E-100	Q (kJ/h)	1,41 x 10 ⁵
	U (W/°C.m ²)	500
	A (m ²)	0,50
E-101	Q (kJ/h)	6,49 x 10 ⁵
	U (W/°C.m ²)	500
	A (m ²)	2,18
E-102	Q (kJ/h)	1,26 x 10 ⁷
	U (W/°C.m ²)	500
	A (m ²)	128,87

5.2.3. Sistema de separação

A Tabela 5.11 apresenta os pontos de ebulição das substâncias envolvidas no processo.

Tabela 5.11 – Pontos de ebulição das espécies químicas envolvidas no processo de produção de ETBG e seus azeótropos. Fonte: Vlad *et al.* (2012)

Componente	Ponto de ebulição (°C)
Isobutileno	-6,25
Azeótropo binário terc-butanol (0,6209) – água (0,3791)	79,97
Terc-butanol	82,42
Água	100
DETBG	240,4
METBG	256,61
Glicerol	287,85

A primeira coluna de destilação (T-100) separa os componentes mais leves, isobutileno, terc-butanol e água, dos mais pesados, METBG, DETBG e glicerol. Estes seguem para a segunda coluna (T-102), onde o diéter é separado do monoéter e do glicerol, que são reciclados. Nessa coluna, há uma saída lateral, cuja finalidade é evitar o acúmulo de METBG no sistema.

Dentre os componentes leves, observa-se a formação de um azeótropo de terc-butanol e água. Por isso, a separação desses componentes é realizada em uma coluna de extração líquido-líquido (T-101). Vlad *et al.* (2012) sugerem o uso do butan-1,3-diol como solvente, entretanto quando se testou a aplicação deste solvente as especificações necessárias não foram alcançadas. O mesmo ocorreu quando foi testado o etilenoglicol. Foram testados, também, os solventes cicloexano, hexano e tolueno. Contudo, estes obtiveram baixa eficiência de separação. Dessa forma, após muitos testes, etilbenzeno foi o solvente escolhido. A água é, então, separada do terc-butanol e do isobutileno.

A corrente que contém etilbenzeno, terc-butanol e isobutileno segue para a terceira coluna de destilação (T-103). No topo da coluna é retirado o isobutileno e, no fundo, o etilbenzeno, que é reciclado ao processo. O terc-butanol é retirado por uma saída lateral e também é reciclado.

A fim de evitar a degradação do glicerol que ocorre em temperaturas acima de 200°C, todas as colunas operam a vácuo. Dessa forma, foram projetadas como colunas recheadas, de recheio aleatório, com anéis metálicos de Pall. As três colunas (T-100, T-102 e T-103) são preenchidas com anéis de 2 in de diâmetro, devido à grande largura das colunas (TOWLER e SINNOT, 2008).

As equações para o dimensionamento das colunas foram apresentadas na Seção 5.1.3. As especificações e condições operacionais das colunas se encontram nas Tabelas 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15.

Tabela 5.12 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de ETBG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	1
Número de estágios	10
Temperatura do condensador (°C)	42,2
Temperatura do refeedor (°C)	298,2
Pressão no condensador (kPa)	82,7
Pressão no refeedor (kPa)	131,0
Altura da coluna (m)	12,31
Diâmetro médio (m)	0,94

Tabela 5.13 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de ETBG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	20
Número de estágios	40
Temperatura do condensador (°C)	287,1
Temperatura do refeedor (°C)	324,9
Pressão no condensador (kPa)	101,3
Pressão no refeedor (kPa)	149,6
Altura da coluna (m)	40,0
Diâmetro médio (m)	1,96

Tabela 5.14 – Especificações da coluna de destilação T-103 (produção de ETBG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	100
Número de estágios	30
Temperatura do condensador (°C)	-21,92
Temperatura do refeedor (°C)	136,1
Pressão no condensador (kPa)	53,09
Pressão no refeedor (kPa)	101,3
Altura da coluna (m)	34,72
Diâmetro médio (m)	1,55

Tabela 5.15 – Especificações da coluna de extração líq.-líq. T-101 (produção de ETBG).

Parâmetro	Dado
Vazão volumétrica da carga (m ³ /h)	5,66
Vazão volumétrica do solvente (m ³ /h)	88,31
Pressão no topo (kPa)	82,74
Pressão no refeedor (kPa)	82,74
Número de estágios	10
Altura da coluna (m)	7,92
Diâmetro médio (m)	2,33

5.3. Éteres etílicos de glicerol

O fluxograma gerado no Aspen HYSYS[®] v8.8 para a produção de EEG é dado pela Figura 5.3. Nas seções a seguir será apresentada a metodologia para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. A Tabela 5.16 relaciona os códigos apresentados na Figura 5.3 aos equipamentos.

Tabela 5.16 – Identificação dos equipamentos presentes no processo de produção de EEG.

Código	Equipamento
MIX-100	Misturador
MIX-101	Misturador
MIX-102	Misturador
P-100	Bomba
P-101	Bomba
P-102	Bomba
E-100	Trocador de calor
E-101	Trocador de calor
E-102	Trocador de calor
PFR-100	Reator PFR
T-100	Coluna de destilação
T-101	Coluna de extração líquido-líquido
T-102	Coluna de destilação
T-103	Coluna de destilação

5.3.1. Reator

Lemos *et al.* (2017) sugerem o uso de um reator tubular de leito fixo (PFR) para a reação de síntese de EEG. O catalisador utilizado é a resina de troca iônica Seralite SRC-120, também chamada de Amberlite IRC-120. As propriedades do catalisador são relatadas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Propriedades do catalisador Seralite SRC-120 aplicado à produção de EEG.

Propriedade	Valor
Acidez (eq/kg) ¹	4,5
Densidade (kg/L) ²	1,19
Porosidade (%) ²	34
Massa de catalisador (kg)	603,5
Volume de catalisador (m ³)	0,768

¹Fonte: Sisco Research Laboratories, 2020

²Fonte: Dupont, 2020

A conversão de glicerol especificada foi de 20% (YADAV *et al.*, 2016). A reação ocorre a T = 140°C, P = 15 bar, razão molar etanol/glicerol de 6,5:1 e massa de catalisador igual a 603,5 kg. O balanço de massa do reator PFR é dado pela Equação 5.23.

$$\tau = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (5.23)$$

Substituindo a Equação 3.46 na Equação 5.23:

$$\tau = \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{k_1 C_G C_E - k_2 C_{MEEG} C_E} \quad (5.24)$$

Escrevendo a Equação 5.24 como função apenas da conversão do glicerol, obtém-se a Equação 5.25.

$$\tau = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 C_{A0}^2 (1 - X_A)(\theta_B - X_A) - k_2 C_{A0}^2 (\theta_B - X_A)(\theta_C + X_A)} \quad (5.25)$$

onde:

θ_B é a razão entre a concentração molar inicial de etanol e a concentração molar inicial de glicerol;

θ_C é a razão entre a concentração molar inicial de MEEG e a concentração molar inicial de glicerol;

A partir das condições da corrente de entrada do reator PFR obtidas no Aspen HYSYS[®] v8.8, determinou-se um valor de C_{A0} igual a 1,6 kmol/m³. Logo, o tempo de residência é de 0,075 s e o volume de reator é de 0,8 m³.

5.3.2. Trocadores de calor

Este processo requer um total de três trocadores de calor. O primeiro (E-100) atua no aquecimento da corrente de entrada do reator. O segundo (E-101) tem a função de resfriar a corrente de glicerol que será reciclada ao processo, já que essa corrente sai da seção de separação a uma temperatura acima de 200°C. Já o terceiro (E-102) tem por objetivo resfriar o solvente que é reciclado ao processo. Como sugerido por Seider *et al.* (2003), os trocadores de calor com área de troca térmica superior a 200 ft² foram projetados como casco e tubo de cabeçote flutuante, enquanto que os trocadores de área de troca térmica inferior a 200 ft² foram projetados como trocadores de duplo-tubo.

Os condensadores e refeedores das colunas de destilação foram projetados como trocadores de calor comuns. Já no reator, como se trata de uma reação endotérmica, a temperatura foi mantida constante por uma camisa de aquecimento.

Assim como na Seção 5.1.2, a taxa de transferência de calor foi obtida diretamente do simulador. O coeficiente global de transferência de calor foi retirado de Seider *et al.* (2003). Esse valor varia conforme as espécies envolvidas na troca térmica. A área de troca térmica foi calculada usando a Equação 5.7.

No trocador E-100, foi usado como utilidade vapor saturado a 400 psig e no trocador E-101 foi utilizada a água que sai da coluna T-102. Já no trocador E-102 foi empregada água comum, entrando a 25°C e saindo a 35°C. A estimativa inicial de queda de pressão nos dois lados do trocador foi de 35 kPa, como sugerido por Seider *et al.* (2003) para líquidos de baixa viscosidade. Para o vapor saturado, a queda de pressão foi de 20 kPa. A Tabela 5.18 contém as especificações dos trocadores de calor projetados.

Tabela 5.18 – Especificações dos trocadores de calor do processo de produção de EEG.

Equipamento	Especificação	
E-100	Q (kJ/h)	$1,70 \times 10^6$
	U ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)	500
	A (m^2)	7,76
E-101	Q (kJ/h)	$4,04 \times 10^5$
	U ($\text{kJ}/\text{h} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2$)	500
	A (m^2)	1,58
E-102	Q (kJ/h)	$5,13 \times 10^7$
	U ($\text{kJ}/\text{h} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2$)	500
	A (m^2)	446,73

5.3.3. Sistema de separação

O efluente do reator segue para a primeira coluna de destilação (T-100), que separa os componentes mais leves, éter dietílico, etanol e água, dos mais pesados, MEEG, DEEG, TEEG e glicerol. Na segunda coluna (T-102) obtém-se como destilado uma mistura de DEEG e TEEG, que são os produtos desejados. No fundo, há a saída de glicerol e MEEG, que são resfriados e recirculados ao processo. Nessa coluna há também uma saída lateral de MEEG para evitar o seu acúmulo no sistema.

Os componentes mais leves seguem para uma coluna de extração líquido-líquido (T-101). Etilbenzeno foi escolhido como solvente, aproveitando a experiência adquirida com o processo anterior. Então, a água é separada e o éter dietílico, o etanol e o solvente seguem para a terceira coluna de destilação (T-103). No topo da coluna é retirado o éter e, no fundo, o etilbenzeno, que é reciclado. O etanol é retirado por uma saída lateral e também é reciclado.

Todas as colunas foram projetadas como colunas recheadas, de recheio aleatório, com anéis metálicos de Pall. Nas colunas T-100 e T-103, o diâmetro dos anéis é de 2 in, devido ao grande diâmetro, enquanto que na coluna T-102 os anéis possuem 1,5 in de diâmetro, devido a sua menor largura (TOWLER e SINNOT, 2008).

As equações para o dimensionamento das colunas foram apresentadas na Seção 5.1.3. As especificações e condições operacionais das colunas se encontram nas Tabelas 5.19, 5.20, 5.21 e 5.22.

Tabela 5.19 – Especificações da coluna de destilação T-100 (produção de EEG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	1
Número de estágios	10
Temperatura do condensador (°C)	61,75
Temperatura do refeedor (°C)	248,8
Pressão no condensador (kPa)	101,3
Pressão no refeedor (kPa)	149,6
Altura da coluna (m)	11,31
Diâmetro médio (m)	1,24

Tabela 5.20 – Especificações da coluna de destilação T-102 (produção de EEG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	20
Número de estágios	45
Temperatura do condensador (°C)	129,8
Temperatura do refeedor (°C)	254,7
Pressão no condensador (kPa)	10,00
Pressão no refeedor (kPa)	58,26
Altura da coluna (m)	38,88
Diâmetro médio (m)	0,66

Tabela 5.21 – Especificações da coluna de destilação T-103 (produção de EEG).

Parâmetro	Dado
Razão de refluxo	100
Número de estágios	35
Temperatura do condensador (°C)	24,1
Temperatura do refeedor (°C)	140,4
Pressão no condensador (kPa)	68,9
Pressão no refeedor (kPa)	117,2
Altura da coluna (m)	42,93
Diâmetro médio (m)	3,19

Tabela 5.22 – Especificações da coluna de extração líq.-líq. T-101 (produção de EEG).

Parâmetro	Dado
Vazão volumétrica da carga (m ³ /h)	7,88
Vazão volumétrica do solvente (m ³ /h)	382,5
Pressão no topo (kPa)	101,3
Pressão no refeedor (kPa)	107,2
Número de estágios	10
Altura da coluna (m)	7,92
Diâmetro médio (m)	4,76

6. Análise econômica dos processos

O presente Capítulo tem por objetivo apresentar uma estimativa do investimento necessário para a construção das três plantas descritas no Capítulo 5. A metodologia utilizada é o Método de Lang, que foi detalhado em Seider *et al.* (2003). A primeira etapa consiste na obtenção do preço *f.o.b.* dos equipamentos envolvidos no processo, que podem ser calculados por fórmulas empíricas disponíveis na literatura. Como essas correlações foram determinadas há muitos anos, é necessário atualizar os resultados. Para isso, multiplica-se o valor obtido pelo *Plant Cost Index*, um fator divulgado periodicamente pela *Chemical Engineering Magazine*.

Então, faz-se o somatório dos preços atualizados e multiplica-o por 1,05, fator que considera o transporte dos equipamentos até o local da planta. Por último, deve-se multiplicar o valor obtido pelo fator de Lang (f_L), obtendo-se o investimento fixo total. A Equação 6.1 sintetiza o procedimento descrito.

$$I_F = 1,05 \times f_L \times \sum_i \left(\frac{PCI}{PCI_b} \right) C_i \quad (6.1)$$

onde:

I_F é o investimento fixo;

f_L é o fator de Lang;

PCI é o *Plant Cost Index* para o ano de projeto;

PCI_b é o *Plant Cost Index* para o ano base;

C_i é o custo *f.o.b.* de aquisição do equipamento i .

Todas as fórmulas para obtenção dos preços *f.o.b.* utilizadas neste trabalho foram retiradas de Seider *et al.* (2003) e correspondem a dados do ano 2000, de modo que o PCI_b é igual a 394. O valor de PCI mais atual é de 607,5, relativo ao ano de 2019.

O fator de Lang abrange os custos de instalação, instrumentação e controle, encanamento, rede elétrica, construções auxiliares, aquisição do terreno, custos de construção, engenharia e taxas envolvidas. Para uma planta que processa apenas fluidos, o valor de f_L é de 4,8. Incluindo o capital de giro, que é estimado em 15% do investimento total, o valor sobe para 5,7.

6.1. Estimativa de custo dos equipamentos

6.1.1. Bombas

O custo base (C_B) de uma bomba centrífuga é dado pela Equação 6.2, a qual depende do fator S , que é calculado pela Equação 6.3.

$$C_B = \exp\{9,25951 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\} \quad (6.2)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (6.3)$$

onde:

H é a carga da bomba em ft;

Q é a vazão que passa pela bomba em gpm.

O custo final da bomba é dado pela Equação 6.4, que leva em consideração o fator do tipo da bomba (F_T) e o fator de material (F_M). Para bombas de um estágio, orientação vertical e 3600 rpm, o fator de tipo é igual a 1. Já o fator de material, em bombas de aço carbono, é igual a 1,35.

$$C_P = F_T F_M C_B \quad (6.4)$$

O custo do motor elétrico da bomba é apresentado na Equação 6.5, onde P_C é a potência consumida em Hp. Por sua vez, P_C é dado pela Equação 6.6.

$$C_B = \exp\{5,4866 + 0,13141[\ln(P_C)] + 0,053255[\ln(P_C)]^2 + 0,028628[\ln(P_C)]^3 - 0,0035549[\ln(P_C)]^4\} \quad (6.5)$$

$$P_C = \frac{QH\rho}{33.000\eta_P\eta_M} \quad (6.6)$$

onde:

H é a carga da bomba em ft;

Q é a vazão que passa pela bomba em gpm;

ρ é a densidade do líquido em lb/galão;

η_P e η_M são dados pelas Equações 6.7 e 6.8:

$$\eta_P = -0,316 + 0,24015 \ln(Q) - 0,01199 \ln(Q)^2 \quad (6.7)$$

$$\eta_M = 0,80 + 0,319 \left[\ln \left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P} \right) \right] - 0,00182 \left[\ln \left(\frac{QH\rho}{33.000\eta_P} \right) \right]^2 \quad (6.8)$$

6.1.2. Trocadores de calor

O custo base dos trocadores de calor do tipo casco e tubo de cabeçote flutuante pode ser obtido pela Equação 6.9, onde A é a área de troca térmica em ft². O custo final é dado pela Equação 6.10.

$$C_B = \exp\{11,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \quad (6.9)$$

$$C_P = F_P F_M F_L C_B \quad (6.10)$$

F_P é o fator de pressão, corresponde à pressão do lado do casco P, em psig, que é apresentado na Equação 6.11. F_M é o fator de material, que é descrito pela Equação 6.12. Os fatores a e b são iguais a 0, considerando que os tubos e o casco são feitos de aço carbono. F_L é igual a 1,25 para tubos de 8 ft de comprimento.

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \left(\frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left(\frac{P}{100} \right)^2 \quad (6.11)$$

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100} \right)^b \quad (6.12)$$

Já para os trocadores de duplo-tubo, o custo base é dado pela Equação 6.13. O custo final é calculado pela Equação 6.14.

$$C_B = \exp\{7,1248 + 0,16[\ln(A)]\} \quad (6.13)$$

$$C_P = F_P F_M C_B \quad (6.14)$$

Nesse caso, F_M é igual a 2,0 para tubos de aço inox e casco de aço carbono. O fator de pressão F_P é dado pela Equação 6.15.

$$F_P = 0,8510 + 0,1292 \left(\frac{P}{600} \right) + 0,0198 \left(\frac{P}{600} \right)^2 \quad (6.15)$$

A serpentina, usada no controle de temperatura do reator CSTR, pode ter seu custo calculado pela Equação 6.16. Como não foi encontrada na literatura uma correlação para o custo de uma camisa, a Equação 6.16 também foi utilizada para a estimativa de custo do sistema de refrigeração dos reatores PFR.

$$C_B = \exp\{7,8375 + 0,4343[\ln(A)] + 0,03812[\ln(A)]^2\} \quad (6.16)$$

6.1.3. Colunas de destilação

O custo de uma coluna de destilação é dado pela Equação 6.17.

$$C_P = F_M C_V + C_{PL} \quad (6.17)$$

Nessa equação, F_M se refere ao fator de material, que para o aço carbono é igual a 1. C_V se refere ao custo do vaso e C_{PL} se refere ao custo das plataformas e escadas. Como as colunas são vasos verticais, C_V é calculado pela Equação 6.18, onde W é o peso da coluna em libras que, por sua vez, é dado pela Equação 6.19.

$$C_V = \exp\{7,0374 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (6.18)$$

$$W = \pi(D_i + t_s)(L + 0,8D_i)t_s\rho \quad (6.19)$$

onde:

D_i é o diâmetro interno do equipamento, em polegadas;

L é a altura do vaso, em polegadas;

ρ é a densidade do aço carbono, que é igual a $0,284 \text{ lb/in}^3$;

t_s é a espessura da parede do equipamento, que, para colunas a pressão atmosférica é dada pela Equação 6.20. Já para colunas a vácuo é dada pela Equação 6.21.

$$t_s = \frac{P_d D_i}{2SE - 1,2P_d} \quad (6.20)$$

$$t_s = t_E + t_{EC} \quad (6.21)$$

$$t_E = 1,3D_o \left(\frac{P_d L}{E_M D_o} \right) \quad (6.22)$$

$$t_{EC} = L(0,18D_i - 2,2) \times 10^{-5} - 0,19 \quad (6.23)$$

onde:

P_d é a pressão de projeto, em psig;

D_i é o diâmetro interno, em polegadas;

S é o estresse máximo permitido para o material de construção da coluna na temperatura de operação. Neste trabalho, foi adotado o valor de 13.750 psi ;

E é a eficiência da solda. Como as colunas não são muito espessas, foi adotado o valor de $0,85$;

D_o é o diâmetro externo;

L é a altura da coluna;

E_M é o módulo de elasticidade do material de construção, em psi.

Além disso, deve-se atentar para o fato de que uma espessura mínima é requerida para cada diâmetro de coluna, por uma questão de segurança estrutural. A Tabela 6.1 apresenta essas especificações.

Tabela 6.1 – Espessuras mínimas de vasos verticais.

Diâmetro interno do vaso (ft)	Espessura mínima (in)
Até 4	¼
4-6	5/16
6-8	3/8
8-10	7/16
10-12	½

Ao valor de espessura encontrado deve ser adicionado 1/8 polegada devido a corrosão e desgaste do material.

O custo das plataformas e escadas é dado pela Equação 6.24.

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316}(L)^{0,80161} \quad (6.24)$$

Para colunas recheadas, deve-se adicionar o custo do recheio. Segundo Seader *et al.* (2003), anéis de Pall de 1,5 in e 2 in de diâmetro custam, respectivamente, em torno de US\$29/ft³ e US\$25/ft³. O volume de recheio pode ser obtido a partir do diâmetro interno da coluna e da altura do vaso.

Ademais, as colunas a vácuo devem ser equipadas com um sistema de geração de vácuo, cujo custo é descrito pela Equação 6.25. Nessa equação, S se refere a um fator de tamanho que corresponde à razão entre a vazão mássica, em lb/h, e a pressão desejada, em torr, no ponto de geração de vácuo.

$$C_p = 1,8 \times 1330 \times S^{0,41} \quad (6.25)$$

6.1.4. Reatores

O custo dos reatores varia conforme o tipo. Reatores PFR podem ser considerados vasos horizontais, já os reatores CSTR são vasos verticais. A Equação 6.26 indica o custo de um reator.

$$C_p = F_M C_V \quad (6.26)$$

Nessa equação, F_M é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1. C_V é o custo do vaso. Para vasos horizontais, o custo é calculado pela Equação 6.27, e para vasos verticais, o custo é obtido pela Equação 6.28.

$$C_V = \exp\{8,717 - 0,233[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\} \quad (6.27)$$

$$C_V = \exp\{6,775 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (6.28)$$

Assim como nas colunas de destilação, o termo W se refere ao peso do vaso e é calculado pela Equação 6.19. A espessura das paredes é obtida pela Equação 6.20, com as mesmas correções feitas no tópico anterior.

O reator CSTR contém um misturador tipo turbina, cujo custo pode ser determinado pela Equação 6.29, onde S corresponde à potência do motor, em Hp. Segundo Seider *et al.* (2003), para líquidos homogêneos, S é igual 1,5 Hp/1000 galões. Para o funcionamento da turbina é necessário um motor elétrico cujo custo é calculado pela Equação 6.5.

$$C_p = 2850(S)^{0,57} \quad (6.29)$$

6.1.5. Colunas de extração líquido-líquido

O custo de uma coluna de extração líquido-líquido pode ser determinado pela Equação 6.30.

$$C_p = 250(H)^{0,84}(D)^{1,26} \quad (6.30)$$

onde:

H é a altura da coluna, em ft;

D é o diâmetro da coluna, em ft.

6.1.6. Hidrociclone

O custo de um hidrociclone é obtido pela Equação 6.31.

$$C_p = 190(Q)^{0,5} \quad (6.31)$$

onde:

Q é a vazão de líquido, em gal/min.

6.2. Custo de produção

O custo total de uma planta química deve levar em consideração outros custos além do preço de compra dos equipamentos. O custo de produção é o custo relacionado à operação diária da planta e é dividido em custos diretos e indiretos e despesas gerais.

Os custos diretos envolvem a aquisição de matérias-primas, catalisadores e solventes, o custo de mão-de-obra, supervisão técnica, utilidades, disposição de efluentes, manutenção e reparos, suprimentos operacionais, encargos de laboratório, patentes e *royalties*.

Os custos indiretos englobam gastos com embalagem e estocagem de materiais, pagamento de impostos locais, juros e depreciação.

As despesas gerais incluem as despesas administrativas, o custo de distribuição e venda dos produtos e o gasto com pesquisa e desenvolvimento.

O cálculo do custo de produção foi realizado considerando que a planta opera 24 horas por dia, 330 dias por ano. O consumo anual de materiais foi obtido diretamente do simulador Aspen HYSYS[®] v8.8. O preço unitário dos componentes envolvidos é apresentado na Tabela 6.2.

Não foram encontrados os preços dos produtos solketal, ETBG e EEG, por isso buscou-se o preço de aditivos oxigenados amplamente difundidos no mercado para serem utilizados como referência. Silva *et al.* (2007) e Samoilov *et al.* (2019) sugerem que o solketal poderia substituir o MTBE (éter metil-terc-butílico), um aditivo que, misturado à gasolina, aumenta a octanagem e atua como agente antidetonante. Por ser altamente solúvel em água, o MTBE foi banido no Brasil, Estados Unidos e em partes da Europa, entretanto sua demanda tem aumentado continuamente em países como China, Índia, México e Arábia Saudita (MORDOR INTELLIGENCE, 2019).

Outro aditivo de propriedades similares ao solketal é o ETBE (éter etil-terc-butílico), o qual surgiu como uma alternativa ao MTBE. Uma das vantagens do ETBE é

que ele não é solúvel em água, logo não contamina reservatórios subterrâneos. Além disso, é derivado de uma matéria-prima renovável, o etanol, enquanto o MTBE é obtido a partir do metanol (THORNTON *et al.*, 2020).

Segundo Behr *et al.* (2002) e Vlad *et al.* (2012), o DETBG também seria uma alternativa ao MTBE e ao ETBE, pois possuem propriedades similares.

Tabela 6.2 – Preços dos componentes envolvidos nos processos.

Matéria-prima e Produtos	Preço unitário (US\$/kg)	Fonte
Glicerol	0,44	COMEXSTAT, 2019
Acetona	0,63	COMEXSTAT, 2019
Terc-butanol	1,08	COMEXSTAT, 2019
Etanol anidro	0,62	CEPEA, 2019
Isobutileno	0,81	COMEXSTAT, 2019
Éter dietílico	1,67	ANTARES CHEM PRIVATE LTDA, 2020
MTBE	0,71	S&P GLOBAL, 2020
ETBE	0,96	S&P GLOBAL, 2020
Catalisadores e Solventes		
Amberlyst 15	321,00	SIGMA-ALDRICH, 2020
Amberlyst 35	399,00	SIGMA-ALDRICH, 2020
Seralite SRC-120	1.082,00	SISCO RESEARCH LABORATORIES, 2019
Etilbenzeno	2,10	QINGDAO SIGMA CHEMICAL, 2020
Utilidades		
Vapor 400 psi	0,0011	PERLINGEIRO, 2005
Água de resfriamento	0,00005	PERLINGEIRO, 2005
Eletricidade (US\$/kWh)	0,1120	ANEEL, 2020
Disposição de Efluentes	0,056	TURTON <i>et al.</i> , 2009

Como mostrado na Tabela 6.2, existe uma grande diferença de preço entre o MTBE e o ETBE. Isso ocorre pois o etanol é mais caro que o metanol, e pelo fato de o ETBE ser menos danoso ao meio ambiente e ser oriundo de matérias-primas renováveis, o que permite que ele seja vendido a um valor mais alto (THORNTON *et al.*, 2020). Portanto, é razoável supor que o solketal, o ETBG e o EEG também poderiam ser vendidos por um preço mais alto, similar ao do ETBE. Dessa forma, escolheu-se para o cenário base o valor de US\$ 0,96/kg para os três produtos.

Os custos com mão-de-obra foram obtidos a partir do produto entre salário médio para operadores industriais no Brasil (GLASSDOOR, 2020) e o número de trabalhadores necessários, considerando que a operação seja dividida em cinco turnos, conforme descrito em Turton *et al.* (2009). O número de trabalhadores pode ser calculado pela Equação 6.31 (TURTON *et al.*, 2009).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (6.31)$$

onde:

N_{OL} é o número de trabalhadores por turno;

P é o número de equipamentos que operam com sólidos;

N_{np} é o número de equipamentos que não envolvem o manuseio de sólidos particulados, que engloba colunas, reatores e trocadores de calor.

Os custos de produção restantes foram estimados a partir de correlações disponíveis na literatura, apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Correlações para o cálculo dos diferentes custos de produção. Fonte: TURTON *et al.* (2009)

Custo	Correlação
Custos diretos	
Supervisão técnica	0,18 da Mão-de-obra
Manutenção e reparos	0,06 do Investimento fixo
Suprimentos operacionais	0,15 de Manutenção e reparos
Encargos de laboratório	0,15 da Mão-de-obra
Patentes e royalties	0,03 do Custo de produção
Custos indiretos	
Depreciação	0,1 do Investimento fixo
Empacotamento e estocagem	0,6 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Impostos locais	0,032 do Investimento fixo
Juros	0,005 do Investimento fixo
Despesas gerais	
Custos administrativos	0,15 de (Mão-de-obra + Supervisão técnica + Manutenção e reparos)
Distribuição e venda dos produtos	0,11 do Custo de produção
Pesquisa e desenvolvimento	0,05 do Custo de produção

7. Resultados e discussão

7.1. Solketal

A Tabela 7.1 apresenta a caracterização das correntes do processo de produção de solketal.

Tabela 7.1 – Caracterização das correntes do processo de produção de solketal.

Corrente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	25,0	25,0	65,5	54,5	25,0	56,8
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	1345,0	845,6	1791,0	7738,0	0,0	9529,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-7367,0	-4277,0	-7259,0	-4475,0	-6037,0	-4998,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,9950	0,0000	0,9962	0,0000	0,0000	0,1227
Acetona	0,0000	1,0000	0,0000	0,8429	0,0000	0,7391
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1404	1,0000	0,1231
Solketal	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0050	0,0000	0,0038	0,0167	0,0000	0,0151
Amberlyst-35	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	56,9	20,0	36,4	35,0	37,4	37,4
Pressão (kPa)	235,0	101,3	66,3	200,0	199,9	199,9
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Vazão mássica (kg/h)	9529,0	7206,0	7206,0	9529,0	17,91	0,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-4998,0	-15840	-15770	-5050,0	48,2	-3893,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,1227	0,0000	0,0000	0,1227	0,0001	0,0000
Acetona	0,7391	0,0000	0,0000	0,7391	0,0020	0,9065
Etanol	0,1231	0,0000	0,0000	0,1231	0,0004	0,0640
Solketal	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0001
Água	0,0151	1,0000	1,0000	0,0151	0,0003	0,0293
Amberlyst-35	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9969	0,0000
Corrente	13	14	15	16	17	18
Temperatura (°C)	37,4	37,4	37,4	57,8	132,9	45,8
Pressão (kPa)	199,9	199,9	199,9	101,3	149,6	10,0
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	9547,0	9529,0	17,91	6891	2637	263,6
Entalpia mássica (kJ/kg)	-4511,0	-4520,0	48,2	-4500,0	-4212,0	-15730
Frações mássicas						
Glicerol	0,0306	0,0306	0,0001	0,0000	0,1422	0,0000
Acetona	0,6467	0,6470	0,0020	0,8243	0,0000	0,0000
Etanol	0,1231	0,1231	0,0004	0,1569	0,0000	0,0000
Solketal	0,0921	0,0921	0,0003	0,0000	0,4282	0,0000
Água	0,1072	0,1072	0,0003	0,0189	0,4296	1,0000
Amberlyst-35	0,0005	0,0000	0,9969	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 7.1 – Caracterização das correntes do processo de produção de solketal
(continuação).

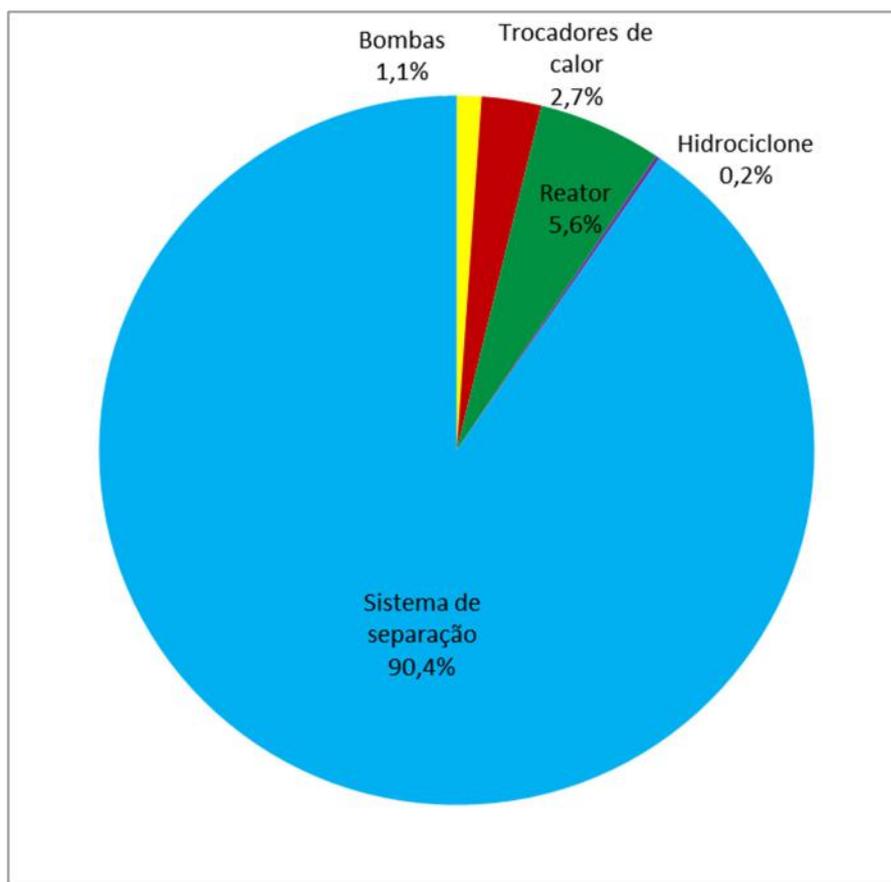
Corrente	19	20	21	22	23	24
Temperatura (°C)	184,5	163,2	280,4	45,8	180,0	180,0
Pressão (kPa)	58,3	34,5	82,7	10,0	47,7	101,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	2374,0	1928,0	446,0	263,6	446,0	446,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-2847,0	-1956,0	-6623,0	-15200	-6933,0	-6933,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,2492	0,0000	0,9998	0,0000	0,9998	0,9998
Acetona	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Solketal	0,7507	0,9998	0,0002	0,0000	0,0002	0,0002
Água	0,0001	0,0002	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Amberlyst-35	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	25	26				
Temperatura (°C)	180,0	57,8				
Pressão (kPa)	101,3	101,3				
Fração de vapor	0,00	0,00				
Vazão mássica (kg/h)	445,6	6892,0				
Entalpia mássica (kJ/kg)	-6934,0	-4499,0				
Frações mássicas						
Glicerol	0,9999	0,0000				
Acetona	0,0000	0,8245				
Etanol	0,0000	0,1569				
Solketal	0,0001	0,0000				
Água	0,0000	0,0187				
Amberlyst-35	0,0000	0,0000				

A Tabela 7.2 contém os preços dos equipamentos utilizados no processo de produção de solketal, calculados pela metodologia apresentada na Seção 6.1. A Figura 7.1 ilustra a distribuição destes preços. Nota-se que o sistema de separação corresponde à maior parcela dos custos com equipamentos.

Tabela 7.2 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de solketal.

Equipamento	Valor (US\$)
Bombas	
P-100	4.638,99
P-101	8.117,42
Trocadores de calor	
E-100	28.514,26
E-101	2.445,99
Reator	
CSTR-100	64.203,07
Colunas de destilação	
T-100	805.352,58
T-101	189.399,18
T-102	41.180,03
Hidrociclone	
X-100	2.155,00
Total	1.146.006,52
Custo total dos equipamentos na planta	1.385.670,55
Investimento fixo	6.983.779,59
Capital de giro	1.309.458,67
Investimento total	8.293.238,27

Figura 7.1 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção do solketal.



O custo de produção é mostrado na Tabela 7.3 e a distribuição destes custos é apresentada na Figura 7.2. A partir da Figura, observa-se que 63% do custo de produção do solketal é oriundo da aquisição de matérias-primas e catalisadores.

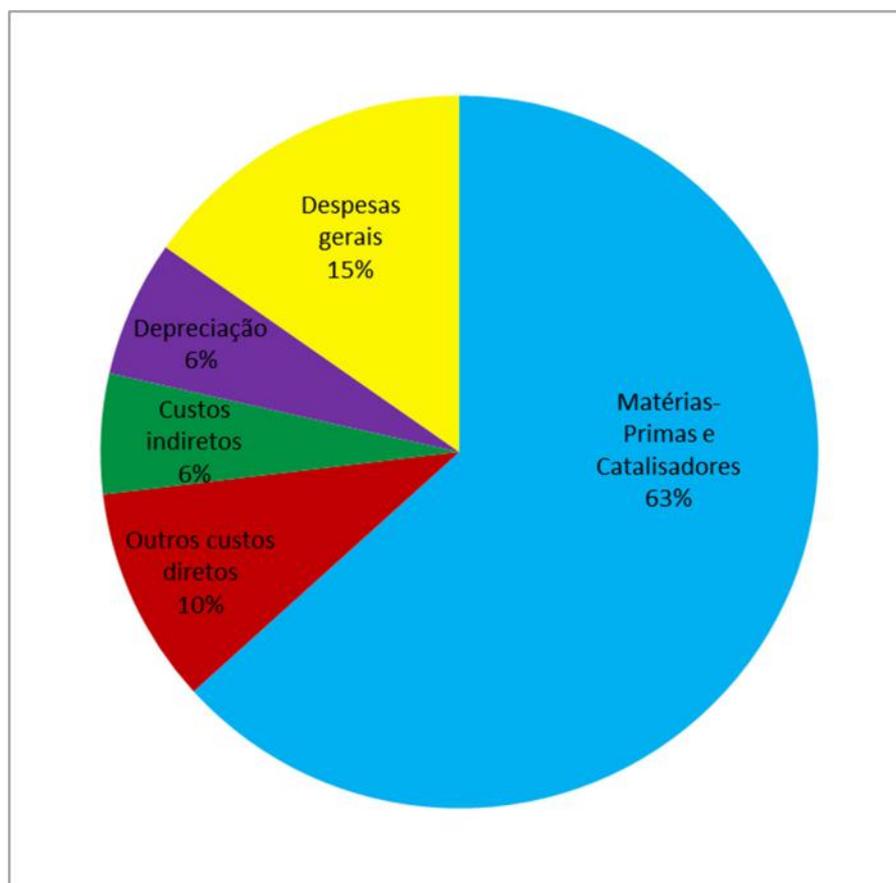
Tabela 7.3 – Custo de produção de solketal.

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Matérias-primas	
Glicerol	3.784.627,28
Acetona	3.348.672,44
Etanol	5.179,31
Catalisador	713,81
Utilidades	
Água de resfriamento	3.709,73
Eletricidade	3.131,33
Disposição de efluentes	93.564,98
Mão-de-obra	150.589,24
Supervisão técnica	27.106,06
Manutenção e reparos	419.026,78

Tabela 7.3 – Custo de produção de solketal (continuação).

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Suprimentos operacionais	62.854,02
Encargos de laboratório	22.588,39
Patentes e royalties	326.346,82
Subtotal	8.247.396,38
Custos indiretos	
Depreciação	698.377,96
Empacotamento e estocagem	358.033,25
Impostos locais	223.480,95
Juros	34.918,90
Subtotal	1.314.811,05
Despesas gerais	
Custos administrativos	89.508,31
Distribuição e venda dos produtos	1.087.822,73
Pesquisa e desenvolvimento	543.911,36
Subtotal	1.721.242,41
Custo de produção	10.878.227,30
Receita	11.727.175,68
Lucro líquido anual	848.948,38

Figura 7.2 – Distribuição dos custos de produção do solketal.



A partir da Tabela 7.3 verifica-se que o processo de produção de solketal gera um lucro anual líquido de US\$ 848.948,38 no cenário base, isto é, aquele em que o solketal assume o valor de mercado do ETBE, que é igual a US\$ 0,96/kg. Entretanto, calculando o valor presente líquido (VPL) após três anos de construção e vinte anos de operação da planta, encontra-se um prejuízo de US\$ 1.380.524,18. Decidiu-se, então, calcular o preço de equilíbrio do solketal para que o VPL seja igual a zero. O valor encontrado foi de US\$ 0,978/kg.

Dessa forma, o preço de equilíbrio do solketal é apenas 2% mais caro que o preço do ETBE, e 37% mais caro que o valor do MTBE. Como o solketal também é obtido de fonte renovável, é possível supor que seria aceitável vendê-lo por um preço mais alto.

Portanto, as evidências sugerem que o processo de produção de solketal a partir do glicerol proveniente da produção de biodiesel é viável economicamente.

7.2. Éteres terc-butílicos de glicerol

A Tabela 7.4 descreve as condições operacionais das correntes envolvidas no processo de produção de ETBG.

Tabela 7.4 – Caracterização das correntes do processo de produção de ETBG.

Corrente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	25,0	25,0	111,7	54,4	74,7	74,8
Pressão (kPa)	101,3	101,3	66,3	61,4	61,4	136,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	1611,0	2044,0	3782,0	5786,0	9568,0	9568,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-7367,0	-4821,0	-4520,0	-4739,0	-4653,0	-4652,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,9950	0,0000	0,5905	0,0000	0,1748	0,1748
Terc-butanol	0,0000	1,0000	0,0000	0,9983	0,7027	0,7027
METBG1	0,0000	0,0000	0,3918	0,0000	0,1160	0,1160
METBG2	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000	0,0025	0,0025
DETBG1	0,0000	0,0000	0,0041	0,0000	0,0012	0,0012
DETBG2	0,0000	0,0000	0,0025	0,0000	0,0007	0,0007
Água	0,0050	0,0000	0,0027	0,0012	0,0017	0,0017
Isobutileno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0002	0,0002
Etilbenzeno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001

Tabela 7.4 – Caracterização das correntes do processo de produção de ETBG
(continuação).

Corrente	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	80,0	237,2	230,8	82,8	42,3	298,2
Pressão (kPa)	101,3	2859,0	2839,0	101,3	82,7	131,0
Fração de vapor	0,00	1,00	0,58	0,05	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	9568,0	180,2	180,2	9568,0	4366,0	5202,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-4638,0	-13090	-13870	-3906,0	-5909,0	-1811,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,1748	0,0000	0,0000	0,0182	0,0000	0,0627
Terc-butanol	0,7027	0,0000	0,0000	0,4478	0,6307	0,0000
METBG1	0,1160	0,0000	0,0000	0,1950	0,0000	0,6726
METBG2	0,0025	0,0000	0,0000	0,0041	0,0000	0,0142
DETBG1	0,0012	0,0000	0,0000	0,0587	0,0000	0,2023
DETBG2	0,0007	0,0000	0,0000	0,0139	0,0000	0,0481
Água	0,0017	1,0000	1,0000	0,2439	0,3434	0,0000
Isobutileno	0,0002	0,0000	0,0000	0,0183	0,0257	0,0000
Etilbenzeno	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000
Corrente	13	14	15	16	17	18
Temperatura (°C)	50,0	49,3	50,0	-21,9	69,8	136,1
Pressão (kPa)	101,3	82,7	82,7	53,1	61,4	101,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	74319,0	78190,1	494,8	115,5	3742,0	74330,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-65,0	-292,4	-15710	-825,9	-4694,0	104,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Terc-butanol	0,0000	0,0672	0,0000	0,0053	0,9974	0,0003
METBG1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
METBG2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DETBG1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DETBG2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0001	1,0000	0,0038	0,0019	0,0000
Isobutileno	0,0000	0,0027	0,0000	0,9909	0,0004	0,0000
Etilbenzeno	1,0000	0,9299	0,0000	0,0000	0,0003	0,9997

Tabela 7.4 – Caracterização das correntes do processo de produção de ETBG
(continuação).

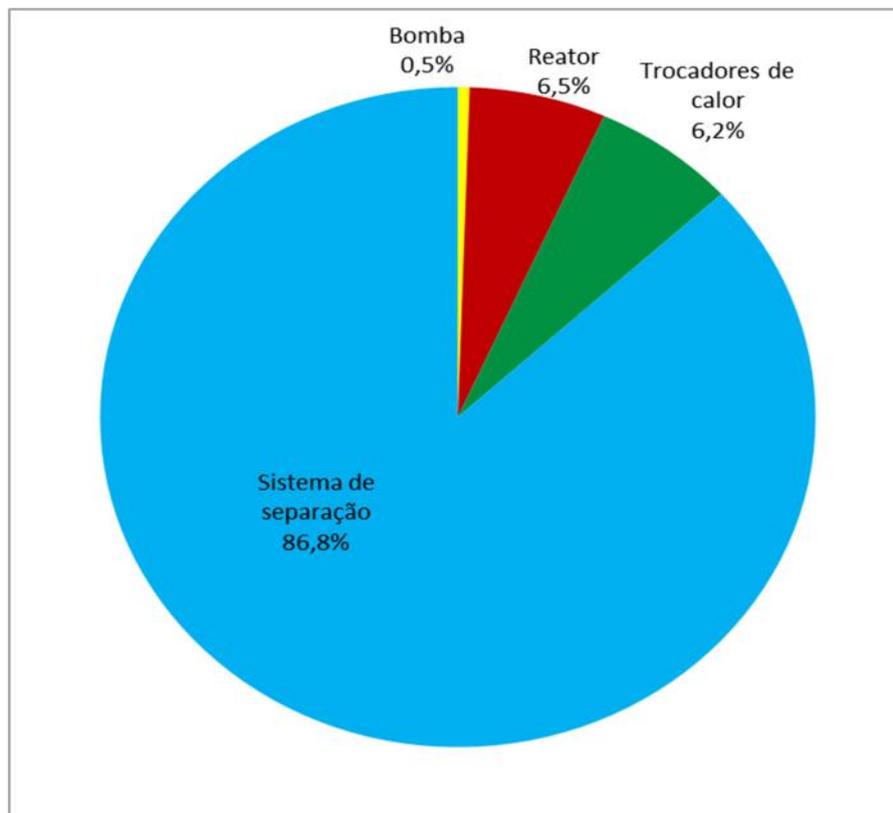
Corrente	19	20	21	22	23	24
Temperatura (°C)	50,0	25,0	35,0	287,1	291,8	324,9
Pressão (kPa)	101,3	101,3	66,3	101,3	108,8	149,6
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	74330,0	297252, 1	297252, 1	2171,0	1446,0	1585,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-65,89	-15810	-15770	-2109,0	-1733,0	-1461,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,1260	0,0132	0,0000
Terc-butanol	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
METBG1	0,0000	0,0000	0,0000	0,8415	0,9410	0,0043
METBG2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0182	0,0193	0,0001
DETBG1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0089	0,0185	0,8132
DETBG2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0053	0,0081	0,1824
Água	0,0000	1,0000	1,0000	0,0001	0,0000	0,0000
Isobutileno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etilbenzeno	0,9997	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	25	26	27	28		
Temperatura (°C)	180,0	80,2	180,0	69,8		
Pressão (kPa)	66,3	47,7	66,3	61,4		
Fração de vapor	0,00	0,51	0,00	0,00		
Vazão mássica (kg/h)	2171,0	494,8	2171,0	3742,0		
Entalpia mássica (kJ/kg)	-2408,0	-14390	-2408,0	-4694,0		
Frações mássicas						
Glicerol	0,1260	0,0000	0,1261	0,0000		
Terc-butanol	0,0000	0,0000	0,0000	0,9974		
METBG1	0,8415	0,0000	0,8415	0,0000		
METBG2	0,0182	0,0000	0,0182	0,0000		
DETBG1	0,0089	0,0000	0,0089	0,0000		
DETBG2	0,0053	0,0000	0,0053	0,0000		
Água	0,0001	1,0000	0,0000	0,0019		
Isobutileno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004		
Etilbenzeno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003		

Os preços dos equipamentos utilizados no processo de produção de ETBG e o investimento fixo são descritos na Tabela 7.5. A Figura 7.3 apresenta a distribuição destes custos. Observa-se que o sistema de separação representa 88% dos gastos com equipamentos no cenário base.

Tabela 7.5 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de ETBG.

Equipamento	Valor (US\$)
Bomba	
P-100	4.589,12
Trocadores de calor	
E-100	4.224,08
E-101	3.173,57
E-102	45.975,63
Reator	
PFR-100	55.961,03
Colunas de destilação	
T-100	106.143,99
T-102	318.534,96
T-103	247.779,04
Coluna de extração líquido-líquido	
T-101	77.399,65
Total	863.781,09
Custo total dos equipamentos na planta	966.293,98
Investimento fixo	4.870.121,64
Capital de giro	913.147,81
Investimento total	5.783.269,44

Figura 7.3 – Distribuição de custos dos equipamentos para produção de ETBG.

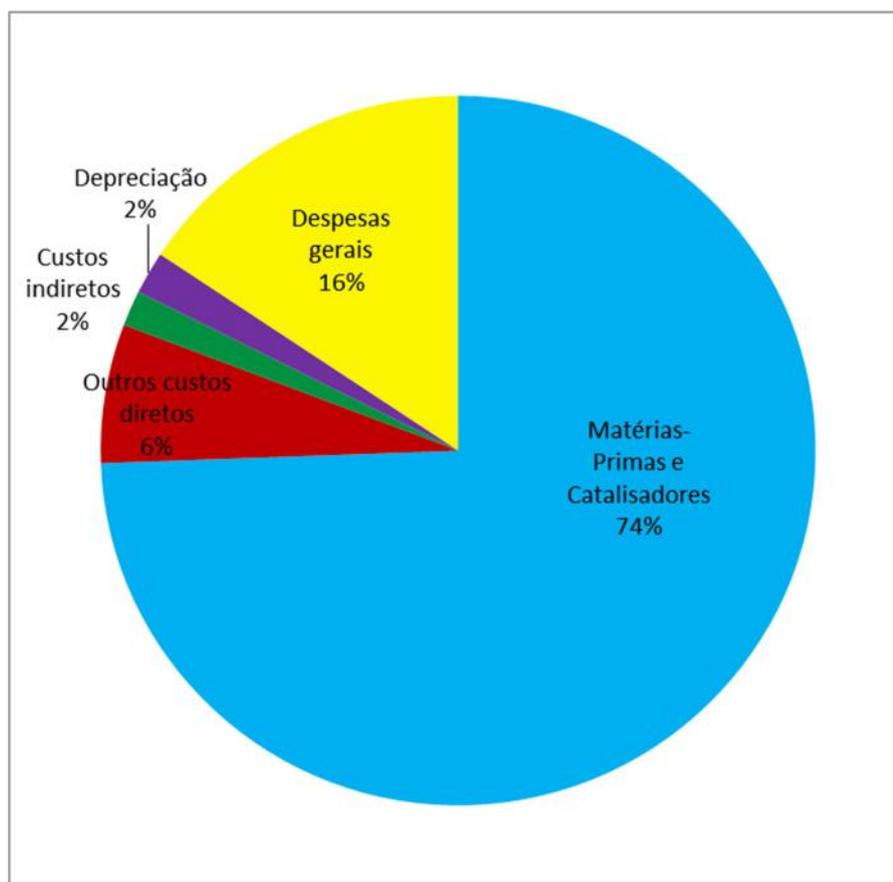


O detalhamento do custo de produção é apresentado na Tabela 7.6. A Figura 7.4 mostra a distribuição dos custos relatados na Tabela 7.5. Assim como na produção de solketal, o gasto com matérias-primas e catalisadores representa a maior parcela do custo de produção no cenário base.

Tabela 7.6 – Custo de produção de ETBG.

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Matérias-primas	
Glicerol	4.533.111,19
Terc-butanol	14.025.647,27
Catalisador	48.792,00
Solvente	156.731,89
Utilidades	
Água de resfriamento	94.152,96
Vapor saturado 400 psi	1.255,92
Eletricidade	308,20
Disposição de efluentes	175.562,96
Mão-de-obra	68.431,57
Supervisão técnica	12.317,68
Manutenção e reparos	292.207,30
Suprimentos operacionais	43.831,09
Encargos de laboratório	10.264,74
Patentes e royalties	724.102,69
Subtotal	20.137.925,46
Custos indiretos	
Depreciação	487.012,16
Empacotamento e estocagem	223.773,93
Impostos locais	155.843,89
Juros	24.350,61
Subtotal	890.980,60
Despesas gerais	
Custos administrativos	55.943,48
Distribuição e venda dos produtos	2.655.043,21
Pesquisa e desenvolvimento	1.206.837,82
Subtotal	3.917.824,51
Custo de produção	24.136.756,44
Receita	
Vendas de DETBG	9.640.857,60
Vendas de METBG	879.538,18
Vendas de isobutileno	593.523,36
Total de receitas	11.113.919,14
Lucro líquido anual	-13.022.837,30

Figura 7.4 – Distribuição dos custos de produção de ETBG.



O processo de produção de ETBG gera um produto principal, DETBG, e dois subprodutos, METBG e isobutileno. Os di-éteres terc-butílicos de glicerol são chamados de éteres superiores, pois são solúveis em diesel, biodiesel e gasolina (PICO *et al.*, 2013). Já os mono-éteres são denominados éteres indesejados, pois não são solúveis em diesel e biodiesel, embora Zimmerman (2015) tenha tido bons resultados com a sua mistura em gasolina. Ademais, os mono-éteres podem atuar como intermediários na produção de dioxolanas, que são aditivos misturados à gasolina (PARIENTE *et al.*, 2009; PICO *et al.*, 2013).

Por estes motivos, supôs-se que o METBG custaria 10% do valor do DETBG, isto é US\$ 0,096. Por sua vez, foi atribuído ao isobutileno o valor de US\$ 0,81/kg (COMEXSTAT, 2019). Sendo assim, o processo de produção de ETBG gerou um prejuízo anual de US\$ 13.022.837,30. O VPL encontrado após três anos de construção e vinte anos de operação da planta foi de - US\$ 87.116.342,30.

Realizando-se o cálculo do preço de equilíbrio do DETBG para que o VPL seja igual a zero encontrou-se US\$ 2,22/kg para o DETBG e, conseqüentemente, US\$ 0,22/kg para o METBG. Comparando este valor com o preço do ETBE e do MTBE nota-se que o preço de equilíbrio do DETBG está 310% e 231% maior do que o desses aditivos, dificultando, assim, sua inserção no mercado.

Portanto, pode-se concluir que, mesmo com a receita extra das vendas do METBG e do isobutileno, o processo de produção do DETBG gera prejuízo, inviabilizando o seu processo de produção a partir do glicerol oriundo da produção de biodiesel no contexto considerado neste trabalho.

Como apresentado na Figura 7.4, 74% do custo de produção de ETBG é dado pelas matérias-primas. Assim sendo, buscou-se qual seria a redução necessária no preço das matérias-primas para que o processo gerasse lucro. Na Seção 4.3, determinou-se que seria utilizado no processo o glicerol bidestilado. Supondo, então, que fosse utilizado o glicerol bruto, no valor de US\$ 0,16/kg (COMEXSTAT, 2019), e que nenhuma alteração processual fosse necessária, ainda assim seria encontrado um prejuízo de US\$ 9.512.782,20. Logo, observa-se que o preço do terc-butanol exerce maior influência sobre o custo do processo. Por isso, calculou-se o preço do terc-butanol para que o lucro fosse igual a zero e para que o VPL fosse igual a zero. Os valores encontrados foram US\$ 0,26/kg e US\$ 0,21/kg, respectivamente. Trata-se de uma redução de 76% e 81%, respectivamente, do valor praticado no mercado.

7.3. Éteres etílicos de glicerol

A caracterização das correntes do processo de produção de EEG é apresentada na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 – Caracterização das correntes do processo de produção de EEG.

Corrente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	25,0	25,0	154,2	59,1	79,9	80,7
Pressão (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	1535,0
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	377,4	1541,0	2185,0	6149,0	8334,0	8334,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-7367,0	-6037,0	-6142,0	-5702,0	-5817,0	-5815,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,9950	0,0000	0,8566	0,0000	0,1270	0,1270
Etanol	0,0000	1,0000	0,0000	0,9766	0,8318	0,8318
MEEG	0,0000	0,0000	0,1425	0,0000	0,0211	0,0211
DEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0050	0,0000	0,0009	0,0040	0,0036	0,0036
Éter dietílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022	0,0018	0,0018
Etilbenzeno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0172	0,0146	0,0146

Tabela 7.7 – Caracterização das correntes do processo de produção de EEG
(continuação).

Corrente	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	139,8	237,2	230,8	126,4	61,7	248,8
Pressão (kPa)	1500,0	2859,0	2839,0	1500,0	101,3	149,6
Fração de vapor	0,00	1,00	0,36	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	8334,0	1441,0	1441,0	8334,0	5974,0	2360,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-5611,0	-13090	-14270	-5519,0	-5902,0	-4775,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,1270	0,0000	0,0000	0,1006	0,0000	0,6787
Etanol	0,8318	0,0000	0,0000	0,6220	0,7302	0,0000
MEEG	0,0211	0,0000	0,0000	0,0390	0,0000	0,2630
DEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0029	0,0000	0,0195
TEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0058	0,0000	0,0388
Água	0,0036	1,0000	1,0000	0,1289	0,1513	0,0000
Éter dietílico	0,0018	0,0000	0,0000	0,0863	0,1013	0,0000
Etilbenzeno	0,0146	0,0000	0,0000	0,0146	0,0172	0,0000
Corrente	13	14	15	16	17	18
Temperatura (°C)	60,0	60,1	60,0	24,1	70,4	140,4
Pressão (kPa)	107,2	101,3	101,3	68,9	76,0	117,2
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	318510,0	324136,9	347,1	963,7	4607,0	318510,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-48,4	-139,6	-15650	-3839,0	-5591,0	111,5
Frações mássicas						
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etanol	0,0004	0,0311	0,0006	0,0066	0,9686	0,0008
MEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TEEG	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
Água	0,0000	0,0002	0,9993	0,0015	0,0054	0,0000
Éter dietílico	0,0000	0,0043	0,0000	0,9919	0,0030	0,0000
Etilbenzeno	0,9994	0,9643	0,0000	0,0000	0,0230	0,9990

Tabela 7.7 – Caracterização das correntes do processo de produção de EEG
(continuação).

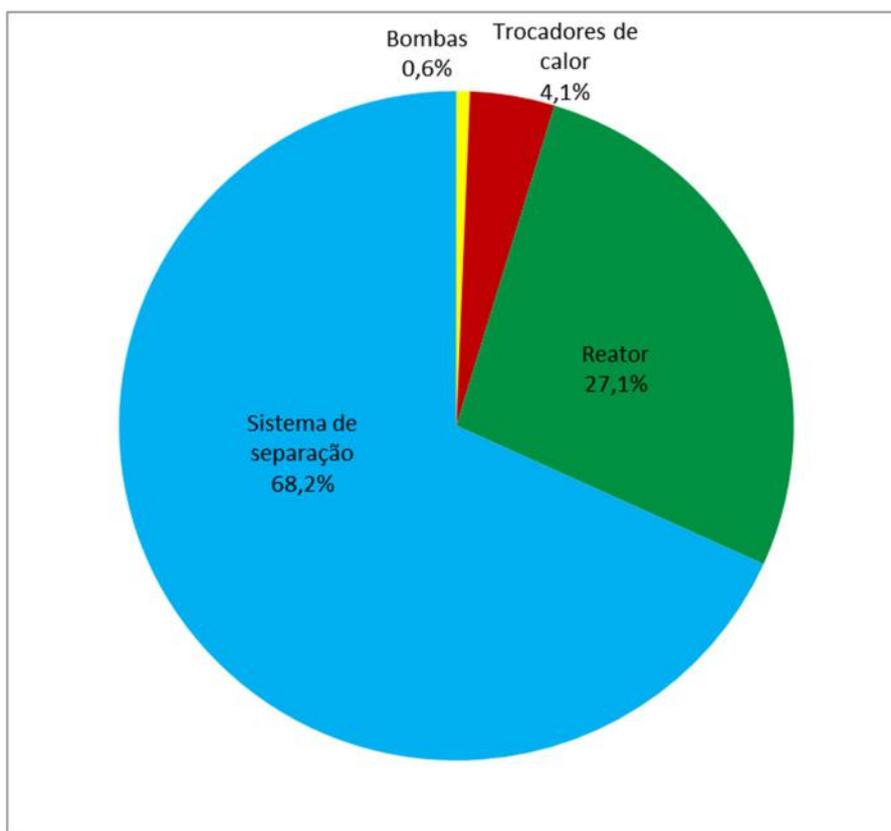
Corrente	19	20	21	22	23	24
Temperatura (°C)	70,4	60,0	25,0	35,3	129,6	205,0
Pressão (kPa)	101,3	107,2	101,3	66,3	10,0	24,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	4607,0	318510,0	1170993,2	1170993,2	217,5	332,9
Entalpia mássica (kJ/kg)	-5591,0	-49,4	-15810	-15770	- 1934,0	-2015,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0041
Etanol	0,9686	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0050	0,9857
DEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3222	0,0081
TEEG	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,6728	0,0021
Água	0,0054	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Éter dietílico	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Etilbenzeno	0,0230	0,9990	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	25	26	27	28	29	30
Temperatura (°C)	254,7	180,0	88,5	180,0	180,0	70,5
Pressão (kPa)	58,3	23,3	66,3	101,3	101,3	101,3
Fração de vapor	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica (kg/h)	1810,0	1810,0	347,1	1810,0	1808,0	4608,0
Entalpia mássica (kJ/kg)	-5663,0	-5886,0	-14480	-5886,0	- 5886,0	-5590,0
Frações mássicas						
Glicerol	0,8261	0,8261	0,0000	0,8261	0,8261	0,0000
Etanol	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,9686
MEEG	0,1739	0,1739	0,0000	0,1739	0,1739	0,0000
DEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TEEG	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Água	0,0000	0,0000	0,9993	0,0000	0,0000	0,0054
Éter dietílico	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0029
Etilbenzeno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0231

O custo dos equipamentos empregados no processo de produção de EEG e o investimento fixo são descritos na Tabela 7.8. A Figura 7.5 mostra a distribuição destes custos. A partir desta, observa-se que as colunas de destilação e extração correspondem a mais da metade dos custos no cenário base.

Tabela 7.8 – Custo dos principais equipamentos e investimento fixo para o processo de produção de EEG.

Equipamento	Valor (US\$)
Bombas	
P-100	5.811,06
P-101	4.747,31
P-102	5.290,38
Trocadores de calor	
E-100	6.550,34
E-101	3.015,53
E-102	90.421,08
Reator	
PFR-100	667.704,76
Colunas de destilação	
T-100	191.217,22
T-102	305.492,39
T-103	994.990,84
Coluna de extração líquido-líquido	
T-101	189.844,53
Total	2.465.085,43
Custo total dos equipamentos na planta	2.595.505,93
Investimento fixo	13.081.349,88
Capital de giro	2.452.753,10
Investimento total	15.534.102,98

Figura 7.5 – Distribuição dos custos dos equipamentos para produção de EEG.



A Tabela 7.9 contém o detalhamento do custo de produção, enquanto a Figura 7.6 apresenta a distribuição destes custos. Observa-se, então, que as matérias-primas e catalisadores representam a maior parcela das despesas.

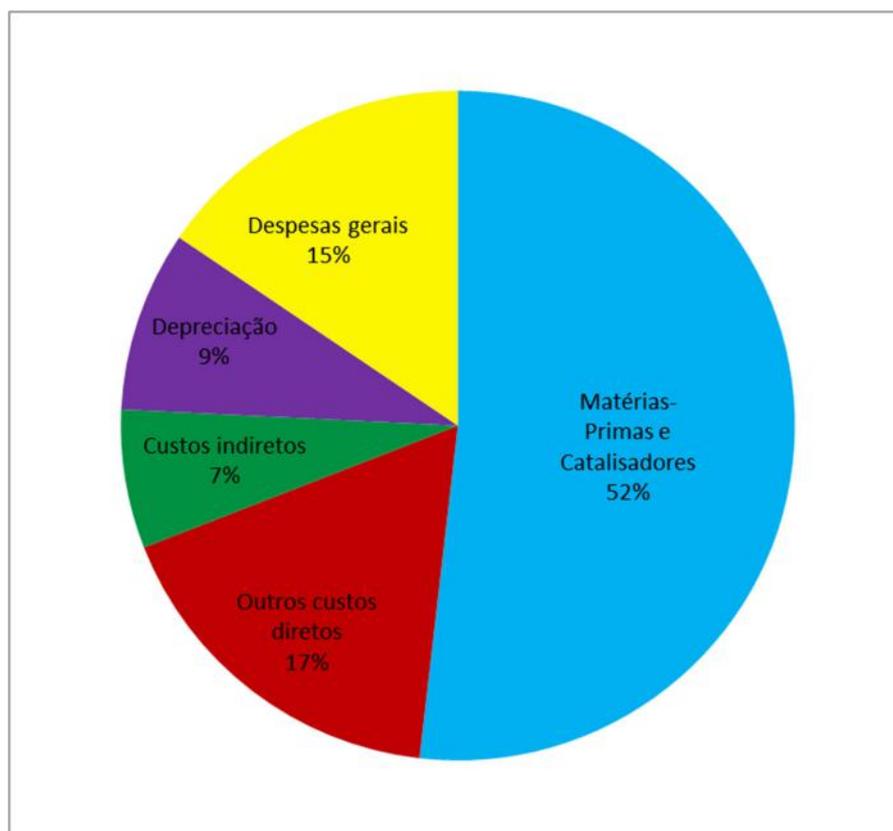
Tabela 7.9 – Custo de produção de EEG.

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Matérias-primas	
Glicerol	1.061.946,72
Etanol	6.050.885,37
Catalisador	652.987,00
Solvente	671.137,55
Utilidades	
Água de resfriamento	370.972,80
Vapor saturado 400 psi	10.043,19
Eletricidade	5.031,97
Disposição de efluentes	123.156,63
Mão-de-obra	68.431,57
Supervisão técnica	12.317,68
Manutenção e reparos	784.880,99

Tabela 7.9 – Custo de produção de EEG (continuação).

Custo de produção	Valor (US\$)
Custos diretos	
Suprimentos operacionais	117.732,15
Encargos de laboratório	10.264,74
Patentes e royalties	411.239,26
Subtotal	9.698.040,63
Custos indiretos	
Depreciação	1.308.134,99
Empacotamento e estocagem	519.378,15
Impostos locais	418.603,20
Juros	65.406,75
Subtotal	2.311.523,08
Despesas gerais	
Custos administrativos	129.844,54
Distribuição e venda dos produtos	1.507.877,30
Pesquisa e desenvolvimento	685.398,77
Subtotal	2.323.120,61
Custo de produção	13.707.975,44
Receita	
Vendas de DEEG + TEEG	1.322.956,80
Vendas de MEEG	202.488,42
Vendas de éter dietílico	10.197.025,34
Total de receitas	11.722.470,57
Lucro líquido anual	-1.985.504,88

Figura 7.6 – Distribuição dos custos de produção de EEG.



Este processo tem por objetivo produzir os éteres superiores, DEEG e TEEG. Entretanto, não só a conversão de glicerol é baixa, mas também a seletividade para MEEG é maior do que a dos éteres desejados. Além disso, há a formação de grande quantidade de éter dietílico, a partir da reação de eterificação do etanol. Dessa maneira, tem-se que para cada 1,0 kg de éteres superiores gerados, formam-se 1,5 kg de MEEG e 4,4 kg de éter dietílico.

Na Seção 3.2.9 foi citado que a reação de síntese de EEG consome mais energia que a reação de síntese de ETBG, devido à menor estabilidade do carbocátion formado (MRAVEC *et al.*, 2017). Entretanto, este resultado não foi encontrado neste trabalho. A reação de síntese de EEG consumiu $7,0 \times 10^5$ kJ/h, enquanto a reação de síntese de ETBG consumiu $7,0 \times 10^6$ kJ/h. Uma justificativa para essa discrepância reside na grande diferença entre a conversão das reações. A reação de síntese de ETBG possui conversão de glicerol de 88% (PICO *et al.*, 2012), enquanto a reação de síntese de EEG apresenta conversão de glicerol de 20% (YADAV *et al.*, 2016). Assim sendo, estimou-se, no Aspen HYSYS[®] v8.8, qual seria a energia necessária para que a reação de síntese de EEG atingisse 88% de conversão de glicerol. O resultado obtido foi $1,16 \times 10^7$ kJ/h, um valor consideravelmente maior do que o encontrado na reação de síntese de ETBG.

Assim como o METBG, o MEEG também não é solúvel em diesel e biodiesel, porém pode atuar como precursor na produção de dioxolanas (PARIENTE *et al.*, 2009). Portanto, supôs-se que o preço do MEEG seria 10% do valor dos éteres superiores. Para o éter dietílico foi considerado o valor de US\$ 1,67/kg (ANTARES CHEM PRIVATE LIMITED, 2020). Assim sendo, o processo de produção de EEG gerou um prejuízo de US\$ 1.985.504,88 e o VPL obtido após três anos de construção e vinte anos de operação da planta foi de - US\$ 25.136.204,83.

Calculou-se, então, o preço da mistura de DEEG e TEEG a fim de que o lucro líquido anual fosse igual a zero. O resultado obtido foi de US\$ 2,21/kg para os éteres superiores e US\$ 0,22/kg para o MEEG. Para que o VPL seja igual a zero, o preço de equilíbrio seria de US\$ 3,48/kg para os éteres superiores e US\$ 0,35/kg para o MEEG.

O preço de equilíbrio dos éteres superiores é 4,9 vezes maior que o valor de mercado do MTBE e 3,6 vezes maior que o valor de mercado do ETBE. Logo, nota-se que a inserção dos di- e triéteres etílicos de glicerol no mercado de aditivos para combustíveis seria praticamente impossível. Portanto, pode-se afirmar que o processo de produção de EEG a partir do glicerol proveniente da produção de biodiesel é inviável economicamente no contexto considerado neste trabalho.

Como mostrado na Figura 7.6, as matérias-primas constituem mais da metade do custo de produção de EEG. Portanto, buscou-se qual seria a redução necessária no preço das matérias-primas para que o processo gerasse lucro. Assim como para os ETBG, considerou-se a utilização de glicerol bruto ao invés do glicerol bidestilado, supondo que nenhuma alteração processual fosse necessária. Ainda assim, encontrou-se um prejuízo de US\$ 1.179.815,14. Logo, nota-se que o preço do etanol exerce maior influência sobre o custo do processo. Por isso, calculou-se o preço do etanol para que o lucro fosse igual a zero e para que o VPL fosse igual a zero. Os resultados obtidos foram US\$ 0,47/kg e US\$ 0,31/kg, respectivamente. Trata-se de uma redução de 25% e 50%, respectivamente, do valor praticado atualmente.

8. Conclusão e sugestões

No presente trabalho foram simulados os processos de produção de solketal, éteres terc-butílicos de glicerol (ETBG) e éteres etílicos de glicerol (EEG), empregando como matéria-prima o glicerol oriundo da produção de biodiesel. As simulações foram realizadas no simulador comercial Aspen HYSYS[®] v8.8. A capacidade da planta foi estabelecida de acordo com a produção média nacional de biodiesel. Os balanços de massa e energia de cada equipamento foram calculados no simulador, assim com o consumo de matérias-primas e utilidades. Com esses dados foi realizado o projeto dos equipamentos, conforme metodologia apresentada no Capítulo 5. Conhecendo-se as especificações dos equipamentos, foi feita a análise de viabilidade econômica, conforme relatado no Capítulo 6.

Para a planta de produção de solketal, o investimento total necessário foi estimado em US\$ 8,29 milhões e o custo de produção anual foi calculado em US\$ 10,88 milhões. Assumindo para o solketal o mesmo valor de mercado do ETBE, o qual ele poderia substituir, isto é, US\$ 0,96/kg, obteve-se um lucro de US\$ 848.948,38. As vantagens desse processo são: despesa com matérias-primas baixa, não geração de subprodutos e facilidade de separação das espécies químicas envolvidas.

Quanto aos ETBG, o investimento total foi estimado em US\$ 5,78 milhões e o custo de produção anual foi calculado em US\$ 24,14 milhões. Supondo o valor de US\$ 0,96/kg para o DETBG, e considerando também a venda dos subprodutos METBG e isobutileno, encontrou-se um prejuízo de US\$ 13,02 milhões. Apesar de o investimento necessário para construção da planta de ETBG ser baixo, o alto custo de produção inviabiliza o projeto nas condições consideradas neste trabalho. O principal motivo para esse encarecimento é o alto gasto com matérias-primas, majoritariamente devido ao alto preço do terc-butanol. A fim de que o processo gerasse lucro seria necessária uma redução de 76% no valor praticado atualmente para o terc-butanol. Outro fator que contribui para a inviabilidade do projeto é o alto gasto com o setor de separação. A dificuldade na separação das espécies exige a construção de colunas muito altas, com alta razão de refluxo.

Já para os EEG, o investimento total foi calculado em US\$ 15,53 milhões e o custo anual de produção foi definido em US\$ 13,71 milhões. Assumindo o valor de US\$ 0,96 para a mistura de DEEG e TEEG, e incluindo a receita com a venda dos subprodutos MEEG e éter dietílico, obteve-se um prejuízo de US\$ 1,98 milhão. Isso ocorre devido à dificuldade de separação das espécies químicas envolvidas e, principalmente, devido à baixa conversão de glicerol no reator. Dessa forma, é necessário um investimento alto em equipamentos para gerar pouca quantidade de produto. Como o custo de matérias-primas compõe mais da metade do custo de produção, estimou-se que uma redução de 25% no valor do etanol faria com que o processo passasse a gerar lucro.

Portanto, observa-se que, no contexto econômico considerado neste trabalho, apenas o processo de produção de solketal é viável economicamente. A viabilidade dos demais processos ficaria condicionada a mudanças nos valores de mercado do terc-butanol e do etanol e/ou diferentes estratégias para a separação das espécies.

Ficam como sugestões para futuros trabalhos:

- Simular os processos de produção e avaliar a viabilidade econômica dos outros produtos derivados do glicerol citados neste trabalho, trabalho este que já vem sendo realizado por nosso grupo de pesquisas;
- Buscar alternativas para a separação das espécies nos processos de produção de ETBG e EEG.
- Realizar uma análise de mercado aprofundada com relação ao solketal, os ETBG e os EEG, de modo a verificar a possibilidade real de inserção destes produtos no mercado de aditivos para combustíveis em face do que já é produzido no país e das demandas por outros tipos de consumidores.

9. Referências Bibliográficas

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; HOSSEIPOUR, S.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S. Multi-objective exergy-based optimization of continuous glycerol ketalization to synthesize solketal as a biodiesel additive in subcritical acetone. *Energy Conversion and Management*, v. 160, p. 251-261, 2018.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S.; VALIJANIAN, E. Exergy-based optimization of a continuous reactor applied to produce value-added chemicals from glycerol through esterification with acetic acid. *Energy*, v. 150, p. 351-362, 2018.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, p. 11–18, 2010.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <<https://www.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014. Brasil, 2014.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Informações de mercado 2020. Brasil, 2020.

ANTARES CHEM PRIVATE LIMITED. Di Ethyl Ether. Disponível em: <<https://www.antareschem.com/search.html?ss=diethyl+ether>>. Acesso em: 07 jul. 2020.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 45, de 3 de novembro de 2010. Brasil, 2010.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production. *Biodiesel Science and Technology*, p. 571-624, 2010.

BBC BRASIL. O que são mudanças climáticas e outras 14 perguntas para entender o fenômeno. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-50019998>>. Acesso em: 6 abr. 2020.

BEHR, A.; OBENDORF, L. Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers. *Engineering in Life Sciences*, v. 2, p. 185-189, 2002.

BELL, B. M.; BRIGGS, J. R.; CAMPBELL, R. M.; CHAMBERS, S. M.; GAARENSTROOM, P. D.; HIPPLER, J. G.; HOOK, B. D.; KEARNS, K.; KENNEY, J. M.; KRUPER, W. J.; SCHRECK, J. D.; THERIAULT, C. N.; WOLFE, C. P. Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. *The GTE Process. Clean*, v. 36, p. 657 – 661, 2008.

BIODIESELBR. PróAlcool - Programa Brasileiro de Álcool. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol>>. Acesso em: 5 abr. 2020.

BIODIESELBR. História – Brasil. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil>>. Acesso em: 5 abr. 2020.

BIODIESELBR. Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/011/direto-do-laboratorio-11>>. Acesso em: 10 mai. 2020.

BOZKURT, Ö. D.; TUNÇ, F. M.; BAGLAR, N.; ÇELEBI, S.; GÜNBAS, İ. D.; UZUN, A. Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 780-804, 2015.

CÂMARA DOS DEPUTADOS. Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Brasil, 2005.

CARVALHO, K. G. P. Processo de cetalização da glicerina para obtenção do solketal (2,2- dimetil-1,3-dioxolano-4-il) metanol. 2016. 57f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

CHEMICAL BOOK. Amberlyst (R) 15. Disponível em: <[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6292238.htm#:~:text=AMBERLYST\(R\)%2015%20Properties&text=1.2%20g%2FmL%20at%2025%20%C2%B0C\(lit.\)](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb6292238.htm#:~:text=AMBERLYST(R)%2015%20Properties&text=1.2%20g%2FmL%20at%2025%20%C2%B0C(lit.))>. Acesso em: 07 dez. 2020.

CHEMICAL ENGINEERING MAZAGINE. 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/>>. Acesso em: 10 jun. 2020.

CHOL, C. G.; DHABHAIA, R.; DALAIA, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. *Fuel Processing Technology*, v. 178, p. 78-87, 2018.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. Resolução CNPE nº 6, de 16 de setembro de 2009. Brasil, 2009.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética. Resolução CNPE nº 16, de 29 de outubro de 2018. Brasil, 2018.

COMEXSTAT. Estatísticas de Comércio Exterior. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

DAS, B.; MOHANTY, K. A green and facile production of catalysts from waste red mud for the onepot synthesis of glycerol carbonate from glycerol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p. 102888, 2019.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 428–435, 2007.

DIKSHIT, P. K.; MOHOLKAR, V. S. Optimization of 1,3-dihydroxyacetone production from crude glycerol by immobilized *Gluconobacter oxydans* MTCC 904. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 1058-1065, 2016.

DIKSHIT, P. K.; MOHOLKAR, V. S. Kinetic analysis of dihydroxyacetone production from crude glycerol by immobilized cells of *Gluconobacter oxydans* MTCC 904. *Bioresource Technology*, v. 216, p. 948-957, 2016.

DIKSHIT, P. K.; KHARMAWLONG, G. J.; MOHOLKAR, V. S. Investigations in sonication-induced intensification of crude glycerol fermentation to dihydroxyacetone by free and immobilized *Gluconobacter oxydans*. *Bioresource Technology*, v. 256, p. 302-311, 2018.

DUPONT. AmberLite™ IRC120 H Ion Exchange Resin. Disponível em: <<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01245-en.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2020.

ERFLE, S.; ARMBRUSTER, U.; BENTRUP, U.; MARTIN, A.; BRÜCKNER, A. Impact of redox properties on dehydration of glycerol to acrolein over heteropolyacids assessed by operando-EPR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General*, v. 391, p. 102–109, 2011.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J.; BEHR, A.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Liquid–liquid equilibria for the system acetone + solketal + glycerol at (303.2, 313.2, and 323.2) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, p. 2850-2855, 2014.

ESTEVEZ, R.; LÓPEZ, M. I.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; LUNA, D.; ROMERO-SALGUERO, F. J.; BAUTISTA, F. M. M. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas. *Applied Catalysis A: General*, v. 526, p.155-163, 2016.

FERREIRA, P.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E.; Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, p. 416–422, 2009.

FERREIRA, Camila. Proposta de fluxograma para a purificação de glicerol provindo da produção de biodiesel. 2018. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 77-83, 2009.

GARCIA, E.; LACA, M.; PEREZ, E.; GARRIDO, A.; PEINADO, J. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *Energy Fuel*, v. 22, p. 4274–4280, 2008.

GHG PROTOCOL. Especificações do Programa Brasileiro GHG Protocol - Contabilização, Quantificação e Publicação de Inventários Corporativos de Emissões de Gases de Efeito Estufa. Disponível em: <[http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/15413/Especificaca%
7%b5es%20do%20Programa%20Brasileiro%20GHG%20Protocol.pdf?sequence=1
&isAllowed=y](http://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/15413/Especificaca%c3%a7%b5es%20do%20Programa%20Brasileiro%20GHG%20Protocol.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>. Acesso em: 08 abr. 2020.

GLASSDOOR. Salários de Operador Industrial. Disponível em: <https://www.glassdoor.com.br/Sal%C3%A1rios/operador-industrial-sal%C3%A1rio-SRCH_K00,19.htm>. Acesso em: 10 jun. 2020.

HUANG, R.; KIM, E. Y. Catalytic synthesis of glycerol tert-butyl ethers as fuel additives from the biodiesel by-product glycerol. *Journal of Chemistry*, 2015.

IEA. World Energy Balances 2019. Disponível em : <[https://www.iea.org/data-and-statistics/?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics/?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source)>. Acesso em: 5 abr. 2020.

IZQUIERDO, J. F.; INIESTA, E.; OUTÓN, P. R.; IZQUIERDO, M. Experimental study of glycerol etherification with C₅ olefins to produce biodiesel additives. *Fuel Processing Technology*, v. 160, p. 1-7, 2017.

JIMENEZ, R. X.; YOUNG, A. F.; FERNANDES, H. L. S. Propylene glycol from glycerol: Process evaluation and break-even price determination. *Renewable Energy*, v. 158, p. 181-191, 2020.

KAUR, A.; PRAKASH, R.; ALI, A. ¹H NMR assisted quantification of glycerol carbonate in the mixture of glycerol and glycerol carbonate. *Talanta*, v. 178, p. 1001-1005, 2018.

KIATKITTIPONG, W.; INTARACHAROEN, P.; LAOSIRIPOJANA, N.; CHAISUK, C.; PRASERTHDAMC, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 2034-2043, 2011.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel: 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; BEGUM, P.; KUMAR, N.; THAKUR, A. J.; MIKKOLA, J.; DEKA, R. C.; DEKA, D. Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons. *Journal of Catalysis*, v. 329, p. 237–247, 2015.

KUMAR, G. S.; WEE, Y.; LEE, I.; SUN, H. J.; ZHAO, X.; XIA, S.; KIM, S.; LEE, J.; WANG, P.; KIM, J. Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone. *Chemical Engineering Journal*, v. 276, p. 283-288, 2015.

LARI, G. M.; PASTOREA, G.; HAUSA, M.; DING, Y.; PAPADOKONSTANTAKIS, S.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Environmental and economical perspectives of a glycerol biorefinery. *Energy & Environmental Science*, 2018, DOI: 10.1039/C7EE03116E.

LEMOS, C. O.T.; RADE, L. L.; BARROZO, M. A. S.; CARDOZO-FILHO, L.; HOR, C. E. Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure. *Fuel Processing Technology*, v. 178, p. 1-6, 2018.

LEUNG, D.Y.C; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.

LI, X.; ZHENG, L.; HOU, Z. Acetalization of glycerol with acetone over $\text{Co[II](Co[III]}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ derived from layered double hydroxide. *Fuel*, v. 233, p. 565-571, 2018.

LI, X.; JIANG, Y.; ZHOU, R.; HOU, Z. Layered α -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol. *Applied Clay Science*, v. 174, p. 120-126.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S.; LI, Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 988-933, 2009.

LIAO, X.; ZHU, Y.; WANG, S.; CHEN, H.; LI, Y. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 94, p. 64-70, 2010.

LIU, Y.; SUN, Y.; TAN, C.; LI, H.; ZHENG, X.; JIN, K.; WANG, G. Efficient production of dihydroxyacetone from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Gluconobacter frateurii*. *Bioresource Technology*, v. 142, p. 384-389, 2013.

MAKSIMOV, A. L.; NEKHAEV, A. I.; RAMAZANOV, D. N.; ARINICHEVA, Y. A.; DZYUBENKO, A. A.; KHADZHIEV, S. N. Preparation of high octane oxygenate fuel

components from plant derived polyols. *Petroleum Chemistry*, v. 51, nº 1, p. 61–69, 2011.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 396, p. 47-54, 2015.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 92-99, 2011.

MEDEIROS, M. A.; REZENDE, J. C.; ARAÚJO, M. H.; LAGO, R. M.; Influência da temperatura e da natureza do catalisador na polimerização do glicerol. *Polímeros*, v. 20, nº 3, 2010.

MEDEIROS, M. A.; CANÇADO, T. M.; LEITE, C. M. M.; LAGO, R. M. (2012), Combined processes of glycerol polymerization/carbonization/activation to produce efficient adsorbents for organic contaminants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 87, p. 1654-1660, 2012.

MEELON, A. A ketalization of glycerol with acetone catalyzed by zeolite beta: Thermodynamics and kinetics study. *Dissertação de Mestrado – Silpakorn University*, 2014.

MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MORALES, G.; MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresource Technology*, v. 103, p. 142-151, 2012.

MENEZES, F. D. L.; GUIMARÃES, M. D. O.; SILVA, M. J. Highly selective SnCl₂-catalyzed solketal synthesis at room temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52 p. 16709-16713, 2013.

MORDOR INTELLIGENCE. Fuel additives market – growth, trends, and forecast (2020 - 2025). Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/fuel-additives-market>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

MORDOR INTELLIGENCE. Methyl tertiary butyl ether (MTBE) market – growth, trends, and forecast (2020 - 2025). Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/methyl-tertiary-butyl-ether-mtbe-market>>. Acesso em: 06 jul. 2020.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOTA C. J. A.; PINTO, B. P.; LIMA, A. L. *Glycerol - A versatile renewable feedstock for the chemical industry*: 1ª ed. Springer International Publishing, 2017.

MRAVEC, D.; TURAN, A.; FILKOVÁ, A.; MIKESKOVÁ, N.; VOLKOVICSOVÁ, E.; ONYESTYÁK, G.; HARNOS, S.; LÓNYI, F.; VALYON, J.; KASZONYI, A. Catalytic etherification of bioglycerol with bioethanol over H-Beta, H-Y and H-MOR zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 159, p. 111-117, 2017.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; POIRIER, M.; XU, C. C. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, v. 117, p. 470-477, 2014.

NCDC. Climate at a Glance - Global Time Series. Disponível em: <https://www.ncdc.noaa.gov/cag/global/time-series/globe/land_ocean/ann/2/1880-2020>. Acesso em: 8 abr. 2020.

OKOYE, P.U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B.H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 68, p. 51-58, 2016.

OKOYE, P.U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B.H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 74, p. 387-401, 2017a.

OKOYE, P.U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B.H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. *Fuel*, v. 209, p. 538-544, 2017b.

OZBAY, N.; OKTAR, N.; DOGU, G.; DOGU, T. Conversion of biodiesel by-product glycerol to fuel ethers over different solid acid catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 8, n° A18, 2010.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, D. C. From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 24, p. 4434- 4440, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. The future of glycerol: New usages for a versatile raw material. *Royal Society of Chemistry*, v. 32, n° 3, p. 639-648, 2008.

PARAMESWARAM, G.; RAOA, P.S.N.; SRIVANO, A.; RAO, G. N.; LINGAIAH, N. Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysis*, v. 451, p. 135-142, 2018.

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chemistry*, v. 11, p. 1256-1261, 2009.

PARODI, A.R.; MERLO, C.; CÓRDOBA, A.; PALOPOLID, C.; FERREYRA, J.; SIGNORELLA, S.; FERREIRA, M. L.; MAGARIO, I. Application of metal complexes as biomimetic catalysts on glycerol oxidation. *Molecular Catalysis*. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.007>>.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.5, n.4, p. 519-537, 2016.

PERLINGEIRO, C. A. G. *Engenharia de Processos*. São Paulo, Brasil. Blucher, 2005.

PESTANA, C. F. M.; GUERRA, A. C. O.; FERREIRA, G. B.; TURCIA, C. C.; MOTA, C. J. A. Mota. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, nº 1, p. 100-105, 2013.

PICO, M. P.; ROMERO, A.; RODRÍGUEZ, S.; SANTOS, A. Etherification of glycerol by tert-butyl alcohol: kinetic model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 9500–9509, 2012.

PICO, M. P.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, p. 2027-2038, 2013.

PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A.; LYRA, J. T. Eterificação do glicerol com diferentes álcoois catalisada por zeólitas. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás – 6º PDPETRO, 2011.

PINTO, B. P.; MOTA, C. J. A. Developments in glycerol byproduct-based biorefineries. *Advances in Biorefineries*, p. 364-385, 2014.

PINTO, B. P.; LYRA, J. T.; NASCIMENTO, J. A. C.; MOTA, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, v. 168, p. 76-80, 2016.

QING, Y.; LU, H.; LIU, Y.; LIU, C.; LIANG, B.; JIANG, W. Production of glycerol carbonate using crude glycerol from biodiesel production with DBU as a catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 1912-1919, 2018.

QINGDAO SIGMA CHEMICAL. Disponível em: <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/top-quality-cas-100-41-4-ethylbenzene-with-reasonable-price-and-fast-delivery-on-hot-selling-60737177952.html>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

REPORTS AND DATA. Fuel Additives Market To Reach USD 9.43 Billion By 2026. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2019/08/06/1897804/0/en/Fuel-Additives-Market-To-Rreach-USD-9-43-Billion-By-2026-Reports-And-Data.html>>. Acesso em: 19 jun. 2020.

RIOS, E. A. M. Avaliação de metodologia de purificação da glicerina gerada como coproduto na produção de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

ROSSA, V. Sistemas catalíticos para a conversão do glicerol em solketal - "Solvente verde". Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

ROYON, D.; LOCATELLI, S.; GONZO, E. E. Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 58, p. 88-92, 2011.

SAMOILOV, V. O.; MAXIMOV, A. L.; STOLONOGOVA, T. I.; CHERNYSHEVA, E. A.; KAPUSTIN, V. M.; KARPUNINA, A. O. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether. *Fuel*, v. 249, p. 486-495, 2019.

SANTANA, K. V.; MORORÓ, M. C. C.; MANHKE, L. C.; FREITAS, J. H. E. S.; NASCIMENTO, A. E.; Glicerol residual da produção de biodiesel e suas aplicações industriais por vias químicas e biotecnológicas. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Paraíba, 2016.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R. *Product & Process Design Principles: Synthesis, analysis and evaluation*. John Wiley and Sons: 2ª edição, 2003.

SERRANO, J. E. Green processes for the production of glycerol carbonate and solketal. 2015. 350f. Tese de Doutorado – Universidad Complutense de Madrid, 2015.

SIGMA-ALDRICH. Product Directory. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Obtenção de aditivos oxigenados para a gasolina a partir da glicerina da produção de biodiesel. 4º PDPETRO, 2007.

SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chemistry*, v. 11, p. 38–41, 2009.

SILVA, M. J. S.; RODRIGUES, F. A. R.; JÚLIO, A. A. SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 828-835.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. 35p. p. 2493-2504. Universidade de Kyoto, 2010.

SISCO RESEARCH LABORATORIES. Catalogue 2019-2020. Disponível em: <https://www.srlchem.com/products/catalog1920/SRL_e-Catalogue_2019-20.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2020.

SISCO RESEARCH LABORATORIES. Seralite SRC-120. Disponível em: <https://www.srlchem.com/products/product_details/productId/1104/Seralite-SRC-120>. Acesso em: 07 dez. 2020.

SOUZA, T. E.; PADULA, I. D.; TEODORO, M. M. G.; CHAGAS, P.; RESENDE, J. M.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C.A. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. *Catalysis Today*, v. 254, p. 83-89, 2015.

S&P GLOBAL. European ETBE premium to MTBE reaches historic high. Disponível em: <<https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/agriculture/012320-european-etbe-premium-to-mtbe-reaches-historic-high>>. Acesso em: 5 jun. 2020.

THORNTON, S. F.; NICHOLLS, H. C. G.; ROLFE, S. A.; MALLINSON, H. E. H.; SPENCE, M. J. Biodegradation and fate of ethyl tert-butyl ether (ETBE) in soil and groundwater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 391, 122046, 2020.

TIANFENG, C.; HUIPENG, Li; HUA, Z.; KEJIAN, L. Purification of Crude Glycerol from Waste Cooking Oil Based Biodiesel Production by Orthogonal Test Method. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, v. 15, nº 1, p. 48-53, 2013.

TOWLER, G.; SINNOT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier, 2008.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall: 3ª edição, 2008.

ULGEN, A.; HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 400, p. 34-38, 2011.

VEIGA, M. P. P.; Aprovechamiento de la glicerina por eterificación. Tese de Doutorado – Universidad Complutense de Madrid, 2014.

VEIGA, P. M.; GOMES, A. C. L.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 548, p. 2-15, 2017.

VICENTE, G.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTÍN, E. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chemistry*, v. 12, p. 899-907, 2010.

VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, v. 103, p. 980-986, 2013.

VLAD, E.; BILDEA, C. S.; BOZGA, G. Design and control of glycerol-tert-butyl alcohol etherification process. *The Scientific World Journal*, 2012.

WANG, S.; HAO, P.; LI, S.; ZHANG, A.; GUAN, Y.; ZHANG, L. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. *Applied Catalysis A: General*, v. 542, p. 174-181, 2017.

WU, Y.; SONG, X.; ZHANG, J.; LI, S.; YANG, X.; WANG, H.; WEI, R.; GAO, L.; ZHANG, J.; XIAO, G. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and diethyl carbonate over CeO₂-CdO catalyst: The role of Ce⁴⁺ doped into CdO lattice. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 87, p. 131-139, 2018.

XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: experimental and simulation study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n° 39, p. 14291-14296, 2013.

YADAV, V. P.; MAITY, S. K.; SHEE, D. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts: kinetic study using cation exchange resin. *Indian Chemical Engineer*, v. 59, p. 117-135, 2016.

YOUNG, A. Comparação da Produção de Biodiesel a partir dos Óleos de Soja e de Dendê com Etanol via Catálise Homogênea Alcalina. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

YUAN, Z.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. *Energy and Fuels*, v. 25, 2011.

ZAHARIA, E.; BÎLDEA, C. S.; MUNTEAN, O. Design, economic evaluation and plantwide control of glycerol ketalization plant. *UPB Scientific Bulletin, Series B*, v. 77, p. 41-52, 2015.

ZIMMERMANN, A. Study on the etherification of glycerol to produce glycerol tert-butyl ethers. *Dissertação de Mestrado – Universiteit Hasselt*, 2015.

ZHOU, Y.; SHEN, Y.; XI, J. Seed-mediated synthesis of Pt_xAu_y@Ag electrocatalysts for the selective oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 245, p. 604-612, 2019.

ANEXO I

Coeficientes de interação binária para o modelo NRTL, utilizados na simulação do processo de produção de solketal.

	Glicerol	Acetona	Etanol	H₂O	Solketal
Glicerol	---	1820,280	726,943	-901,328	662,712
Acetona	-116,454	---	375,350	1299,395	-190,371
Etanol	-457,212	45,371	---	1332,312	-237,810
H₂O	490,664	750,318	-109,634	---	-921,981
Solketal	198,098	383,713	236,834	3548,365	---

Coeficientes de interação binária para o modelo NRTL, utilizados na simulação do processo de produção de éteres terc-butílicos de glicerol.

	Glicerol	Terc- butanol	H₂O	METBG1	METBG2	DETBG1	DETBG2	Isobutileno	Etilbenzeno
Glicerol	---	813,798	-901,328	106,454	130,828	886,419	968,874	4869,116	4693,292
Terc- butanol	-15,406	---	2304,092	-157,561	113,605	274,453	-151,421	1321,957	1065,108
H₂O	490,664	828,816	---	-1015,753	-823,459	---	---	1653,602	5627,020
METBG1	408,587	157,503	3787,288	---	-25,694	183,081	209,273	2778,831	2528,510
METBG2	455,110	-153,953	3706,896	35,050	---	171,259	202,322	2666,959	2459,796
DETBG1	1268,782	-251,457	---	207,775	177,180	---	24,544	1716,320	1447,699
DETBG2	1352,918	152,110	---	237,807	187,061	-18,273	---	1619,441	1400,048
Isobutileno	1305,073	-138,116	3165,317	-79,358	-140,541	-696,163	-716,838	---	-283,213
Etilbenzeno	1649,083	220,614	5716,729	185,797	156,178	-464,740	-466,430	520,258	---

Coeficientes de interação binária para o modelo NRTL, utilizados na simulação do processo de produção de éteres etílicos de glicerol.

	Glicerol	Etanol	H₂O	MEEG	DEEG	TEEG	Éter dietílico	Etilbenzeno
Glicerol	---	726,943	-901,328	114,183	658,458	2332,067	3224,505	4693,292
Etanol	-457,212	---	1332,312	-194,930	408,736	-40,970	249,092	1006,882
H₂O	490,664	-109,634	---	-1157,919	-922,807	-92,373	1544,025	5627,020
MEEG	128,288	74,805	3238,779	---	215,075	1101,215	2016,039	2667,020
DEEG	474,966	-340,261	4007,900	59,663	---	414,571	1202,254	1444,290
TEEG	1578,130	864,783	4645,448	503,478	17,415	---	296,502	-83,338
Éter dietílico	588,214	404,549	2086,477	-152,585	-514,935	-367,957	---	-148,993
Etilbenzeno	1649,083	801,719	5716,729	507,967	-176,284	157,558	245,551	---