



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**

**TESE DE DOUTORADO**

**AVALIAÇÃO ECONÔMICA E AMBIENTAL DE UM NOVO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DO GLICEROL BRUTO**

Doutorando: Alisson Dias da Silva Ruy  
Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes  
Coorientadora: Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves

Salvador  
Julho/2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**

**TESE DE DOUTORADO**

**AVALIAÇÃO ECONÔMICA E AMBIENTAL DE UM NOVO PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DO GLICEROL BRUTO**

Doutorando: Alisson Dias da Silva Ruy

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes

Coorientadora: Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ) da Universidade Federal da Bahia - UFBA, como requisito para defesa e obtenção de grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador  
Julho/2023

---

R985 Ruy, Alisson Dias da Silva.  
Avaliação econômica e ambiental de um novo processo de  
produção de 1,3-propanodiol a partir do glicerol bruto/ Alisson Dias  
da Silva Ruy. – Salvador, 2023.  
180f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.  
Coorientadora: Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola  
Politécnica, 2023.

1. Glicerol. 2. 1,3-propanodiol. 3. Ciclo de vida - avaliação do. I.  
Pontes, Luiz Antônio Magalhães. II. Alves, Rita Maria de Brito. III.  
Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

---

CDD: 665.37



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “**AVALIAÇÃO ECONÔMICA E AMBIENTAL DE UM NOVO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 1,3-PROPANODIOL A PARTIR DO GLICEROL BRUTO**” de **ALISSON DIAS DA SILVA RUY** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador, 24 de julho de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES  
Data: 26/07/2023 07:56:20-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes  
(Orientador-UFBA)

  
Prof. Dra. Rita Maria de Brito Alves  
(Coorientadora-USP)



Prof. Dra. Ana Isabel Cerqueira de Sousa Gouveia Carvalho  
(Universidade de Lisboa - Portugal)

  
Prof. Dr. Rafael Luque Alvarez de Sotomayor  
(Universidade Rei Saud- Arábia Saudita)

  
Prof. Dr. Antônio Esio Bresciani  
(USP)



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EPUFBA

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LUCAS GUIMARAES CARDOSO  
Data: 24/07/2023 21:45:25-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Guimarães Cardoso  
(PPEQ-UNIFACS)

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela saúde, discernimento e perseverança para superar os desafios diários e aprender com eles.

À minha mãe Elisete, pelo amor e apoio incondicionais, pela educação e seus valores transmitidos que me permitiram chegar até aqui. E pela minha família, André, Eliana e Paulo, pelos desabafos e incentivos.

Ao meu orientador e amigo Prof. Luiz Pontes, pela amizade e confiança, pela paciência e dedicação nos momentos difíceis, pelos ensinamentos que contribuíram com o meu crescimento pessoal e profissional, pelas inúmeras oportunidades dadas durante a minha caminhada.

À minha coorientadora Profa. Rita Alves, pelo carinho e pela confiança, por ter aberto as portas da USP e o IST/Portugal para mim, e por todo o suporte pessoal e profissional, além das conversas e momentos de descontração.

Aos Profs. Newton Libânio e Ésio Bresciani, pelas horas dedicadas ao meu aprendizado, pela disponibilidade, pela paciência e convívios diários na USP, pelas conversas e cafés.

À Profa. Ana Carvalho, que abriu as portas para mim no IST/Portugal, mesmo com toda a dificuldade no período da pandemia, pelas reuniões semanais, os quais eu aprendi muito, e também pelas conversas.

À Profs. Leila Aguilera e Ronaldo Costa, pela amizade, pelo carinho e palavras de incentivo, pelo encorajamento em algumas decisões.

Aos meus amigos Eduardo, Danilo, Luiggi, Maria, Cléber, pelas horas de ajuda, reuniões, desabafos, conselhos e suportes emocionais; a Kelvin, João, Valdeir e Leonardo (colegas da USP) e Andréia (colega do IST), pelos convívios diários, pelas conversas e cafés, pelas dúvidas tiradas e pelo suporte no desenvolvimento deste trabalho; e demais colegas do PPEQ.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o doutoramento e o suporte financeiro concedidos para a realização deste trabalho.

À FAPESB e ao CAPES Print, pelos suportes financeiros a mim confiados durante a realização deste trabalho.

Aos membros da banca, Ana Carvalho, Antônio Ésio Bresciani, Rafael Luque, Lucas Cardoso, Ronaldo Costa e Leila Aguilera, por terem aceitado o nosso convite e pelo tempo dispendido na leitura para contribuir com este trabalho.

## RESUMO

A grande disponibilidade do glicerol oriundo do biodiesel aparece como uma oportunidade econômica para seu uso como matéria-prima de baixo custo para obter químicos de alto valor agregado. O 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é uma especialidade química de interesse comercial na produção de polímeros de alto desempenho, e é obtido a partir da glicose pelo processo biotecnológico industrial da DuPont. O uso do glicerol permite obter novas rotas de produção do 1,3-PDO que possam competir econômica e ambientalmente com a rota biotecnológica, visando ampliar seu mercado. Nesse contexto, este trabalho faz uma avaliação do mercado atual e perspectivas de crescimento para o glicerol e o 1,3-PDO, propõe um novo processo para produzir 1,3-PDO através da hidrogenólise do glicerol, seguido de um estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE) e uma análise de ciclo de vida (ACV) comparativos com uma representação do processo biotecnológico comercial existente. A rota catalítica foi desenvolvida utilizando o programa Aspen Plus® e a ACV foi realizada a partir da base de dados da *Ecoinvent* e simulada pelo SimaPro®, utilizando o TRACI e o *Environment Footprint* como métodos de avaliação dos impactos ambientais. A rota catalítica proposta apresentou melhores resultados do que a rota biotecnológica, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. A rota proposta tem economicidade e competitividade em relação à rota biotecnológica e obteve um valor presente líquido em relação ao investimento (VPL/INV) de 2,03, uma taxa interna de retorno (TIR) de 38% e um custo de produção de 1,3-PDO 18% menor do que o da rota biotecnológica, devido, principalmente, ao menor investimento para construção da nova planta e menor demanda de energia durante a operação. A rota catalítica proposta resultou em menores impactos ambientais com diferencial na ecotoxicidade, escassez de fontes fósseis e o uso da água, em relação à rota biotecnológica. O ganho ambiental para a rota catalítica nessas categorias está associado ao menor consumo de gás natural e água. Verificou-se que a etapa de purificação do glicerol na rota proposta é a etapa do processo que mais contribui para os impactos ambientais devido ao uso do hidróxido de sódio como catalisador homogêneo na produção do biodiesel e do glicerol. A substituição por um catalisador heterogêneo, como a zeólita Y, pode aumentar o rendimento do processo e diminuir os impactos ambientais na separação do glicerol, com redução significativa da quantidade de resíduos gerados. O processo de obtenção de 1,3-PDO a partir do glicerol tem escalabilidade e pode representar uma rota competitiva com a produção biotecnológica comercial, tornando o produto uma *commodity*.

**Palavras-chave:** glicerol, 1,3-propanodiol, rota catalítica, rota biotecnológica, análise econômica, avaliação do ciclo de vida.

## ABSTRACT

The significant availability of glycerol derived from biodiesel presents an economic opportunity for its use as a low-cost raw material to produce high-value-added chemicals. 1,3-propanediol (1,3-PDO) is a specialty chemical of commercial interest to obtain high-performance polymers, and it is currently obtained in large scale from glucose through DuPont's biotechnological process. The utilization of glycerol enables the development of new production routes for 1,3-PDO that can economically and environmentally compete with the biotechnological pathway, aiming to expand its market. In this context, this study assesses the current market and growth prospects for glycerol and 1,3-PDO, proposes a novel process to produce 1,3-PDO through the hydrogenolysis of glycerol, followed by a technical-economic feasibility study (EVTE) and a comparative life cycle analysis (ACV) with a representation of the existing commercial biotechnological process. The catalytic route was developed using the Aspen Plus® software, and the ACV was based on Ecoinvent data and simulated using SimaPro®, employing TRACI and Environment Footprint methods for assessing environmental impacts. The proposed catalytic route yielded superior results compared to the biotechnological pathway, both in terms of economic and environmental aspects. The proposed route demonstrates cost-effectiveness and competitiveness in relation to the biotechnological process, with a net present value to investment ratio (NPV/INV) of 2.03, an internal rate of return (IRR) of 38%, and a 18% lower production cost of 1,3-PDO compared to the biotechnological route. These gains are primarily attributed to reduced investment for constructing the new plant and lower energy demand during operation. The proposed led to fewer environmental impacts, particularly in categories like ecotoxicity, scarcity of fossil sources, and water usage, when compared to the biotechnological process. Catalytic route environmental improvements in these categories are linked to reduced consumption of natural gas and water compared to the biotechnological one. It was found that the glycerol purification step in the proposed route contributes the most to environmental impacts due to the use of sodium hydroxide as a homogeneous catalyst in biodiesel and glycerol production. The use of zeolite Y as a heterogeneous catalyst, in relation to the homogeneous one, could enhance process yield and decrease environmental impacts during glycerol separation, resulting in a significant reduction in generated waste. The process of obtaining 1,3-PDO from glycerol is scalable and has the potential to become a competitive pathway alongside commercial biotechnological production, transforming the product into a commodity.

**Keywords:** glycerol, 1,3-propanediol, catalytic route, biotechnological route, economic analysis, life cycle assessment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de produção de glicerol.....	20
Figura 2: Produção de glicerol a partir da rota de transesterificação dos triglicerídeos.	21
Figura 3: Produção de glicerol por processos de saponificação.....	22
Figura 4: Rotas de obtenção do glicerol no mercado .....	23
Figura 5: Mercado global da aplicação da glicerol purificado (por aplicação).....	24
Figura 6: Principais derivados do glicerol no mercado .....	25
Figura 7: Processo convencional de separação e purificação do glicerol bruto .....	26
Figura 8: Mercado global de 1,3-PDO por aplicação.....	30
Figura 9: Produção de 1,3-PDO a partir do glicerol oriundo da glicose .....	32
Figura 10: Produção de 1,3-PDO a partir do processo Degussa-Dupont .....	33
Figura 11: Produção do 1,3-PDO a partir da rota Shell .....	34
Figura 12: Mecanismo geral da reação de hidrogenólise do glicerol a 1,3-PDO e subprodutos.....	35
Figura 13: Fluxograma de uma Extração por Duas Fases Aquosas .....	49
Figura 14: Seção de purificação do 1,3-PDO obtido a partir da acroleína (Degussa-Dupont).....	53
Figura 15: Seção de purificação do 1,3-PDO no processo Degussa-Dupont a partir da acroleína.....	54
Figura 16: Etapas de uma ACV.....	55
Figura 17: Fluxograma de processo biotecnológico proposto por Anex e Ogletree (2006) .....	61
Figura 18: Fluxograma do processo da rota fóssil para o 1,3-PDO .....	63
Figura 19: Fronteira de ACV das rotas biotecnológica (a) e fóssil (b).....	64
Figura 20: Fluxograma simplificado para produção de 1,3-PDO a partir de glicerol bruto .....	69
Figura 21: Etapas do desenvolvimento da análise de mercado do projeto, avaliação ambiental e econômica do processo de produção do 1,3-PDO .....	71
Figura 22: Esquema para definição do modelo termodinâmico: NRTL ou UNIQUAC	75
Figura 23: Quantidades e preços de exportação de glicerol bruto (SH6: 1520.00).....	84
Figura 24: Quantidades e preços de exportações do glicerol purificado (SH6: 2905.45) .....	85

Figura 25: Preço do glicerol purificado em 2023 e previsão para o início do ano de 2024 .....	87
Figura 26: Principais exportadores de diois como o 1,3-PDO (SH6 2905.39) .....	89
Figura 27: Principais importadores dos álcoois dióis, exceto etilenoglicol e o 1,2-PDO (SH6 2905.39) .....	91
Figura 28: Esquema reacional da hidrogenólise do glicerol.....	96
Figura 29: Composição molar na saída do reator .....	98
Figura 30: Conversão de álcoois em acetatos no processo de extração reativa .....	100
Figura 31: Proposta de separação do 1,3-PDO por extração reativa .....	100
Figura 32: Rota proposta para a separação do 1,3-PDO por destilação .....	102
Figura 33: Fluxograma da etapa da purificação do glicerol .....	104
Figura 34: Fluxograma da etapa de reação de hidrogenólise .....	106
Figura 35: Fluxograma da terceira etapa da rota proposta (purificação do 1,3-PDO) .	107
Figura 36: Proposta de planta da produção do 1,3-PDO a partir da rota biotecnológica. ....	110
Figura 37: Single scores calculados por cada método avaliado - Traci e EF .....	114
Figura 38: Curva cumulativa do desvio relativo calculado usando a abordagem REIR para o método do TRACI .....	114
Figura 39: Curva cumulativa do desvio relativo calculado usando a abordagem REIR para o método do Environment Footprint.....	115
Figura 40: Análise de Pareto aplicada aos resultados obtidos pelo método da Environmental Footprint para a rota proposta .....	117
Figura 41: Análise de Pareto aplicada aos resultados obtidos pelo método do TRACI para a rota proposta.....	118
Figura 42: Contribuição de cada etapa para o resultado de “Ecotoxicidade” obtido para a rota proposta em ambos os métodos.....	118
Figura 43: Contribuição de cada etapa para o resultado de “Ecotoxicidade” obtido para a etapa da “Purificação de Glicerol” em ambos os métodos.....	119
Figura 44: Participação de cada tipo de equipamento no custo fixo total .....	126
Figura 45: Participação de cada utilidade nos seus custos totais.....	129
Figura 46: Análise de sensibilidade da viabilidade do projeto.....	131
Figura 47: Obtenção do fator de material dos equipamentos listados na Tabela 37 ....	165
Figura 48: Fatores de módulo padrão para equipamentos listados na Tabela 38 .....	167

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição média do glicerol bruto pelos diferentes processos de produção .....	22
Tabela 2: Produtos químicos produzidos a partir do glicerol por rota catalítica.....	29
Tabela 3: Catalisadores utilizados na produção do 1,3-PDO contendo Platina como fase ativa .....	36
Tabela 4: Catalisadores utilizados na produção do 1,3-PDO contendo irídio na fase ativa .....	42
Tabela 5: Catalisadores utilizados para a produção do 1,3-PDO contendo outros metais ativos.....	43
Tabela 6: Extração reativa para recuperação do 1,3-PDO produzido a partir de processos fermentativos .....	46
Tabela 7: ATPE para recuperação de 1,3-PDO produzido por processos fermentativos	49
Tabela 8: Composição bruta de glicerol a partir do óleo de soja utilizada na simulação	74
Tabela 9: Capacidade da planta, especificação do produto e a corrente de saída do reator .....	76
Tabela 10: Definição de Objetivo e Escopo para a rota proposta e biotecnológica (Etapa 1 da ACV).....	77
Tabela 11: Principais trabalhos selecionados para avaliação com rendimentos mais altos .....	94
Tabela 12: Composição da mistura pós-reacional .....	97
Tabela 13: Pontos de ebulição dos componentes do sistema .....	101
Tabela 14: Balando de massa global da rota proposta.....	103
Tabela 15: Balanço energético global da rota proposta.....	108
Tabela 16: Resultados caracterizados e <i>single score</i> de cada rota obtidos usando os métodos <i>Environmental Footprint</i> e TRACI.....	112
Tabela 17: Categorias que mais contribuem para a diferença dos impactos ambientais entre as rotas .....	116
Tabela 18: Características e preço dos trocadores de calor .....	121
Tabela 19: Características e preço das colunas de destilação e absorção.....	122
Tabela 20: Características e preço das bombas .....	123
Tabela 21: Características e preço dos compressores.....	123
Tabela 22: Características e preço dos vasos .....	124

Tabela 23: Características e preço dos vasos .....	124
Tabela 24: Detalhes do forno utilizado no processo.....	125
Tabela 25: Configurações e custo do reator de hidrogenólise do glicerol.....	125
Tabela 26: Equipamentos principais e seus respectivos custos.....	126
Tabela 27: Cálculo do investimento fixo.....	127
Tabela 28: Consumo e preço das matérias-primas e utilidades.....	127
Tabela 29: Fluxo de caixa.....	129
Tabela 30: Cálculo da receita anual.....	130
Tabela 31: Critérios econômicos do projeto para a rota proposta .....	130
Tabela 32: Estrutura geral dos custos das rotas proposta e biotecnológica.....	132
Tabela 33: Critérios econômicos do projeto para ambas as rotas .....	134
Tabela 34: Obtenção das constantes K1, K2 e K3 para a Equação 4 .....	163
Tabela 35: Obtenção das constantes B1 e B2 para a Equação 5 .....	164
Tabela 36: Obtenção das constantes C1, C2 e C3 para a Equação 6 conforme pressão do sistema .....	164
Tabela 37: Número de identificação para obter o $F_M$ na Figura 47.....	166
Tabela 38: Identificação de fatores materiais para equipamentos para serem lidos na Figura 48.....	166
Tabela 39: Coeficientes de troca térmica utilizados para o cálculo dos trocadores de calor .....	168
Tabela 40: Critérios de projeto para cálculos de dimensões de vasos.....	171
Tabela 41: Fatores de multiplicação para estimar os custos diretos.....	176
Tabela 42: Fatores de multiplicação para estimar os custos fixos.....	179
Tabela 43: Fatores de multiplicação para estimar as despesas gerais .....	180
Tabela 44: Referências utilizadas no SimaPro usadas para o método <i>Environment Footprint</i> .....	181
Tabela 45: Referências utilizadas no SimaPro usadas para o método TRACI.....	181

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

PDO	Propanodiol
MMT	Montmorilonita
PTT	Politereftalato de trimetileno
PET	Politereftalato de polietileno
PBT	Politereftalato de polibutileno
USP	United States Pharmacopeia
FCC	Food Chemical Codex
ITC	International Trade Centre
ACV	Análise de Ciclo De Vida
EVTE	Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica
кта	Mil toneladas por ano
CAPEX	Capital expenditure - Custos de capital
OPEX	Operational expenditure - Custos operacionais
VPL	Valor Presente Líquido
TIR	Taxa Interna de Retorno
INV	Investimento
ATPE	Aqueous Two-Phase Extraction
SOE	Salting-Out Extraction
MONG	Matéria Orgânica Não Glicerol
FFAs	Ácidos Graxos Livres
FAME	Fatty acid methyl ester – Ésteres metílicos de ácidos graxos
MBP	Polimento em Leito Misto
DMC	Direct Manufacture Costs - Custos diretos
COM	Cost of Manufacture - Custos Operacionais
GE	General expenditure - Despesas gerais
FMC	Fixed Manufacture Costs - Custos fixos

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	14
1.1. OBJETIVOS .....	17
1.1.1. Objetivo geral.....	17
1.1.2. Objetivos específicos.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. O BIODIESEL E SEU MERCADO .....	18
2.2. ROTAS DE PRODUÇÃO E MERCADO DO GLICEROL.....	19
2.3. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE GLICEROL.....	26
2.4. CONVERSÃO DO GLICEROL EM INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS .....	28
2.5. ROTAS INDUSTRIAIS E MERCADO DO 1,3-PROPANODIOL .....	30
2.5.1. Descrição de rotas biotecnológicas .....	32
2.5.2. Descrição das rotas químicas .....	33
2.5.3. Descrição da rota de hidrogenólise .....	34
2.6. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO 1,3-PDO.....	44
2.6.1. Extração simples .....	44
2.6.2. Extração reativa.....	46
2.6.3. Extração por Duas Fases Aquosas.....	48
2.6.4. Destilação a vácuo.....	52
2.7. ETAPAS DE UMA ANÁLISE DE CICLO DE VIDA .....	54
2.7.1. Definição de objetivo e escopo .....	56
2.7.2. Análise de inventário (ICV) .....	56
2.7.3. Avaliação dos Impactos de Ciclo de Vida (AICV) .....	57
2.7.4. Interpretação dos Resultados (IR) .....	58
2.8. ANÁLISES DE CICLO DE VIDA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO 1,3-PDO	60
2.9. ANÁLISE ECONÔMICA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO 1,3-PDO.....	65
3. MÉTODOS.....	71
3.1. ETAPA 1: ESTIMATIVA DE PREÇO DE MERCADO PARA OS QUÍMICOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO .....	72
3.2. ETAPA 2: DEFINIÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES DE SEPARAÇÃO PARA O GLICEROL E O 1,3-PDO .....	73
3.3. ETAPA 3: PROJETO, MODELAGEM E A SIMULAÇÃO DO PROCESSO .....	73
3.4. ETAPA 4: ROTA BIOTECNOLÓGICA PROPOSTA POR SRI Consulting (1999) 75	
3.5. ETAPA 5: AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA .....	76
3.5.1. ACV comparativo entre as rotas estudadas .....	77
3.6. ETAPA 6: ANÁLISE ECONÔMICA.....	79
3.6.1. Critério 1: $VPL/INV \geq 0$ .....	79
3.6.2. Critério 2: $TIR \geq TMA$ .....	80

3.6.3.	Premissas gerais do projeto .....	80
3.6.4.	Premissas específicas do projeto .....	81
4.	RESULTADOS .....	83
4.1.	ANÁLISE DO MERCADO E PREÇO DO GLICEROL E 1,3-pdo.....	83
4.1.1.	Glicerol.....	83
4.1.2.	1,3-Propanodiol .....	88
4.2.	AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO 1,3-PDO .....	91
4.2.1.	Processos em reatores batelada .....	93
4.2.2.	Processos em reatores de leito fixo .....	94
4.2.3.	Detalhamento do sistema reacional escolhido para a simulação.....	96
4.3.	AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO PARA O PROCESSO PROPOSTO .....	98
4.3.1.	Extração reativa.....	99
4.3.2.	Destilação a vácuo.....	101
4.4.	PROJETO DE PROCESSO DA ROTA PROPOSTA .....	103
4.5.	PROCESSO DA ROTA BIOTECNOLÓGICA .....	109
4.6.	ANÁLISE DE CICLO DE VIDA .....	112
4.7.	ANÁLISE ECONÔMICA.....	120
4.7.1.	Custos de Capital (CAPEX) .....	120
4.7.2.	Custos operacionais (OPEX).....	127
4.7.3.	Fluxo de Caixa .....	129
4.7.4.	Análise de sensibilidade da rota proposta .....	131
4.7.5.	Comparação da análise econômica entre as rotas estudadas .....	132
4.8.	ANÁLISE COMPARATIVA ECONÔMICA E AMBIENTAL ENTRE AS DUAS ROTAS: PROPOSTA E BIOTECNOLÓGICA.....	134
5.	CONCLUSÕES.....	137
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	138
	REFERÊNCIAS .....	139
	APÊNDICE A – METODOLOGIA DO EVTE .....	161
A.1.	OUTROS CONCEITOS .....	161
A.1.1	Fluxo de Caixa .....	161
A.1.2	Premissas de projeto.....	162
A.1.3	Análise de sensibilidade .....	162
A.2.	CUSTOS DE CAPITAL (CAPEX).....	162
A.2.1	Custos dos equipamentos principais (ISBL) .....	162
A.2.2	Custos dos equipamentos auxiliares (OSBL).....	174
A.2.3	Cálculo do investimento fixo: Fator de Lang .....	174
A.2.4	Cálculo do investimento total: capital de giro.....	175
A.3.	CUSTOS OPERACIONAIS (COM) .....	175

A.3.1	Ampliação de escala de um projeto.....	176
A.3.2	Custos diretos (DMC) .....	176
A.3.3	Custos fixos (FMC).....	179
A.3.4	Despesas gerais (GE) .....	180
APÊNDICE B – REFERÊNCIAS UTILIZADAS NO SIMAPRO PARA O ACV ....		181

## 1. INTRODUÇÃO

O glicerol bruto é um subproduto da cadeia produtiva do biodiesel e sua disponibilidade no mercado está associada à produção global desse biocombustível, que atingiu 55,3 bilhões de litros em 2022. Em consequência, uma grande oferta de glicerol bruto tem sido gerada no mercado, isto é, 5,5 bilhões de litros em 2022 (OECD, 2023). A quantidade desse subproduto tem representado entraves econômicos e ambientais para as indústrias de biodiesel devido à presença de contaminantes, como o hidróxido de sódio e metanol, que precisam ser tratados; e seu descarte inapropriado promove impactos negativos ao meio ambiente (ZHANG et al., 2022).

Por outro lado, o glicerol oferece uma gama de oportunidades baseadas em suas aplicações comerciais e processos de conversão em moléculas de alto valor agregado devido a cinco fatores: é uma matéria-prima renovável; tem disponibilidade no mercado; possui baixo valor comercial; permite aumentar a sustentabilidade e agregar valor ao processo produtivo do biodiesel (RUY et al., 2020). A utilização do glicerol como matéria-prima para produzir moléculas-plataforma é uma das aplicações que oferecem maior potencial para a cadeia (RAZA; INAYAT, 2021). Diversos autores têm estudado a conversão do glicerol em uma variedade de produtos como hidrogênio, ácido propiônico, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol (LIMA et al., 2022), acrilonitrila, propeno, ácido acrílico, cítrico, lático, glicérico, entre outros (DE JONG et al., 2020).

O 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é um intermediário químico importante devido às suas aplicações industriais diversificadas. É utilizado principalmente na fabricação de polímeros de engenharia, como o politereftalato de trimetileno (PTT) e o poliuretano (MD RADZI et al., 2022). O PTT possui excelentes propriedades mecânicas e físicas e pode ser um substituto para o politereftalato de etileno (PET) e o politereftalato de butileno (PBT) (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018). O 1,3-PDO também é aplicado em indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas, e, em menor parcela, nas indústrias de higiene pessoal, e de detergentes. Apresenta ainda propriedades que permitem seu uso como refrigerante para motores e como fluido de transferência de calor e de degelo. A produção do 1,3-PDO por rotas mais sustentáveis e a partir de uma matéria-prima de menor custo tem grande potencial para ampliar o seu mercado (RUY et al., 2021).

O 1,3-PDO pode ser produzido comercialmente a partir de duas rotas: a biotecnológica, a partir da fermentação da glicose e do glicerol; e a química, a partir da hidroformilação do óxido de etileno e da hidratação da acroleína, por rotas catalíticas. A

produção de 1,3-PDO via rota química catalítica apresenta alto consumo de energia devido às altas temperatura e pressão do processo. Essas rotas petroquímicas foram descontinuadas devido à menores competitividades comparadas à rota biotecnológica, a qual foi desenvolvida e liderada atualmente pela DuPont Tate & Lyle, localizada nos Estados Unidos. O processo biotecnológico requer condições de reação mais baixas, todavia os equipamentos e biocatalisadores apresentam baixo rendimento e seus procedimentos de operação são mais complexos devido ao cultivo de microrganismos, o que eleva os custos operacionais (GUPTA et al., 2022). A fermentação forma subprodutos como butirato, etanol e acetato durante a reação de glicólise, os quais podem agir como inibidores da etapa enzimática. Além disso, geralmente, o custo das enzimas é maior do que o dos catalisadores heterogêneos (LEE et al., 2015).

Novas tecnologias vêm sendo estudadas, principalmente utilizando o glicerol como matéria-prima para a produção de 1,3-PDO a partir de outras rotas, como a rota catalítica heterogênea (CHENG et al., 2021; JARAUTA-CÓRDOBA et al., 2021; ZHAO et al., 2021). A hidrogenólise seletiva do glicerol em 1,3-PDO ocorre em catalisadores contendo sítios metálicos de platina e irídio com suportes ácidos (BHOWMIK; DARBHA, 2021). Comparada ao processo biotecnológico existente, a rota do glicerol diferencia-se devido a três fatores: o seu menor valor de mercado comparado à glicose (RUY et al., 2020); o aproveitamento da energia oriunda da reação exotérmica, inerente ao processo; e a operação contínua, o que facilita a ampliação de escala e maior produtividade (WANG; YANG; WANG, 2020).

A produção do 1,3-PDO em escala industrial a partir da hidrogenólise do glicerol ainda é inédito na literatura. Estudos de projeto e simulação de processo e análise econômica do 1,3-PDO oriundo do glicerol têm sido reportados na literatura, porém, apenas a partir da rota biotecnológica. Posada et al. (2013) desenvolveram um fluxograma simplificado da bioconversão do glicerol em 1,3-PDO utilizando cepas de *Klebsiella pneumoniae*. Os autores propuseram uma planta considerando três etapas principais: a purificação de glicerol, a fermentação do glicerol e a recuperação e purificação do produto. A separação do 1,3-PDO oriundo da fermentação deu-se a partir da combinação da extração reativa e da destilação reativa. Os autores realizaram a otimização da etapa de fermentação de três maneiras diferentes e, como resultado, foi possível avaliar economicamente três cenários, sendo eles: 1) o maior rendimento global para 1,3-PDO; 2) a maior concentração de saída de 1,3-PDO; e 3) maior produtividade global. O terceiro cenário foi o que obteve menor custo de produção do produto, com

razão preço de venda/custo de produção de 1,83, obtendo uma taxa interna de retorno (TIR) de 16%.

Molel e Phillips (2015) propuseram um novo processo seguida da realização da análise econômica do 1,3-PDO a partir do glicerol através das mesmas etapas e do mesmo microrganismo propostos por Posada et al. (2013). Entretanto, as operações de separação utilizadas foram a combinação de filtração, troca iônica, evaporação, hidrogenação e destilação a vácuo. Os autores obtiveram a TIR de 16,76% e o valor presente líquido (VPL) de US\$ 47 milhões.

Além da análise econômica, uma avaliação da sustentabilidade ambiental desses processos também é necessária para mitigar as emissões nocivas ao meio ambiente. Nesse contexto, a metodologia do Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) foi aplicada a uma planta de 1,3-PDO de base biológica proposta por Anex e Ogletree (2006) e por especialistas da empresa DuPont. Os autores usaram a fronteira do berço ao portão (*cradle-to-gate*), que inclui todos os impactos ambientais desde o cultivo e a moagem do milho (biomassa), seguido da conversão de amido de milho em glicose até a produção do 1,3-PDO, isto é, até os portões da fábrica (*gate*). Os resultados mostraram que aproximadamente 74% da energia não renovável é utilizada para as seções de purificação e separação do 1,3-PDO. No entanto, o processo de base biológica a partir do glicerol, do ponto de vista ambiental, possui um potencial de mudança climática significativamente menor do que a rota fóssil.

Uma ACV comparativa entre a rota fóssil e a biotecnológica também foi realizada por Urban e Bakshi (2009). Os autores apresentam uma nova proposta de rota fóssil e reproduziram os dados do trabalho de Anex e Ogletree (2006) para rota de base biológica. Os resultados mostraram que, embora a rota de base biológica tenha menor consumo de recursos não renováveis e emissões de gases de efeito estufa, essa rota gera impactos ambientais consideráveis ao usar recursos renováveis, como a dependência da terra, água e solo fértil (fronteira *cradle-to-gate*). Em outras palavras, os autores concluíram que, embora os resultados tenham sido mais favoráveis para a rota biotecnológica, isso não significa que essa rota possui menor potencial de geração de impactos ambientais. A rota de base biológica pode ajudar a reduzir a poluição do ar e os gases de efeito estufa ao usar recursos mais renováveis, entretanto deve ser desenvolvida e usada com cuidado para evitar os impactos negativos na infraestrutura ecológica, como a eutrofização, por exemplo.

O desafio está em desenvolver um processo integrado de purificação do glicerol bruto, a reação de hidrogenólise e, a separação e obtenção do produto de alta pureza. A utilização de uma matéria-prima de origem vegetal como o glicerol, considerado quase um resíduo da cadeia do biodiesel (CHILAKAMARRY et al., 2021), é um importante diferencial para a sustentabilidade do novo processo frente ao processo biotecnológico comercial. Além disso, o 1,3-PDO é um importante derivado químico que apresenta propriedades físico-químicas diferenciadas e grande aplicabilidade (ZHANG et al., 2022). O desenvolvimento de um novo processo de produção de 1,3-PDO à base de glicerol em escala industrial com menores custos de produção pode torná-lo competitivo econômica e ambientalmente com o processo biotecnológico existente.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo geral

Propor um projeto conceitual de um novo processo de produção de 1,3-PDO a partir do glicerol bruto oriundo do biodiesel, seguido da análise de ciclo de vida (ACV) e do estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE) desse processo, comparando-o com uma representação da rota biotecnológica comercial existente.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar o mercado e o potencial econômico do glicerol e do 1,3-PDO;
- Analisar os processos reacionais e catalisadores para a rota de hidrogenólise do glicerol a 1,3-propanodiol;
- Avaliar e definir os métodos de separação do 1,3-PDO existentes;
- Desenvolver a planta de produção do 1,3-PDO considerando as etapas: purificação do glicerol, reação de hidrogenólise e separação e purificação do produto;
- Avaliar o potencial ambiental do processo proposto e comparar com o processo biotecnológico;
- Avaliar o potencial econômico do processo proposto e comparar com a rota biotecnológica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O BIODIESEL E SEU MERCADO

A biomassa vegetal contém toda a matéria orgânica oriunda do processo de fotossíntese, e tem despertado o interesse em pesquisas para converter os compostos de origem renovável em produtos químicos e combustíveis (LIETTI, 2017). O Departamento de Energia dos Estados Unidos apresentou uma série de produtos químicos, denominados de moléculas-plataforma, que podem ser sintetizadas a partir da biomassa, dando origem a moléculas mais complexas e de interesse para a sociedade (WERPY; PETERSEN, 2004). A biomassa também é matéria-prima para produção de biocombustíveis, que representa uma alternativa renovável, de fácil acesso e ambientalmente mais sustentável, em relação aos combustíveis fósseis. Entre os biocombustíveis, o biodiesel tem ganhado importância, pois é biodegradável, não-tóxico, livre de enxofre e de aromáticos e emite menos gás carbônico de origem fóssil (SINGH et al., 2020).

O biodiesel é produzido a partir de materiais biológicos renováveis, como óleos de sementes vegetais (soja, palma etc), óleos de cozinha residuais, gorduras animais e óleo de microalgas (BABADI et al., 2022). O método químico comercial mais comum para converter óleos e gorduras naturais em biodiesel é a transesterificação, uma reação estequiométrica de 3 moléculas de álcool (metanol ou etanol) com 1 molécula de triglicerídeo (gorduras). Esse processo é realizado na presença de um catalisador, normalmente básico, que resulta na formação de ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol como subproduto, na proporção volumétrica de 10:1, ou seja, para cada 100 m<sup>3</sup> de biodiesel, 10 m<sup>3</sup> de glicerina é produzida. Em geral, os catalisadores usados no processo de transesterificação em larga escala para a produção de biodiesel são os homogêneos, pois são menos custosos e mais eficientes em relação aos catalisadores heterogêneos e biológicos (AAMIR et al., 2022).

O biodiesel é umas das *commodities* energéticas mais importantes no mundo, tendo, em 2022, os EUA (10,4 milhões m<sup>3</sup>), a Indonésia (9,7 milhões m<sup>3</sup>) e o Brasil (6,9 milhões m<sup>3</sup>) como os principais países produtores. A União Européia representa quase 31% da produção mundial do combustível, com produção de 17 milhões m<sup>3</sup>. A Alemanha é o maior produtor de biodiesel da comunidade europeia, seguida por França e Espanha. Outros países como a Argentina, China, Malásia e Tailândia também são *players* importantes nesse mercado produzindo juntos aproximadamente 6,6 milhões de

m<sup>3</sup> em 2022 (OECD, 2023). Espera-se que a produção de biodiesel aumente nos próximos anos devido às suas vantagens potenciais para o fornecimento de energia, expansão agrícola, economia e redução da poluição. Uma das principais vantagens deste biocombustível reside no seu potencial de ter uma menor pegada de carbono (MATHEW et al., 2021), pois o biodiesel pode ser misturado em uma proporção específica ao diesel oriundo de petróleo para criar um combustível mais sustentável que pode ser usado como alternativa para uso em motores a diesel. Essas misturas são designadas como B5, B10, B20 e B100, onde os números representam a porcentagem de biodiesel combinado ao diesel oriundo de petróleo (BABADI et al., 2022).

No Brasil, a produção do biocombustível quase sextuplicou de 2008 a 2021, alcançando a marca de 6,76 bilhões de litros (ANP, 2021). A porcentagem de biodiesel no diesel aumentou de 2% em 2008 para 12% em abril de 2023 e possui perspectivas a atingir 13% em 2024, e 14% em 2025 (MME, 2021). O crescimento do mercado do biodiesel também resulta no aumento da quantidade de glicerina no mercado (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). A partir de 2008, a produção do biodiesel tornou-se a principal fonte de glicerina no Brasil.

O excesso de glicerina também tem saturado o mercado e levado à sua desvalorização monetária. Isso gerou implicações econômicas para as indústrias de biodiesel, pois as empresas dependem da venda de glicerol como subproduto para compensar os custos de produção, reduzindo a lucratividade e crescimento das empresas. Entretanto, para mitigar os desafios econômicos, as empresas de biodiesel têm investido em pesquisa e desenvolvimento para encontrar novos usos para o glicerol, tais como a sua purificação para ampliar o seu mercado com aplicação nos seus principais segmentos, além da produção de produtos de valor agregado. As rotas de produção e mercado do glicerol é discutido no próximo item.

## 2.2. ROTAS DE PRODUÇÃO E MERCADO DO GLICEROL

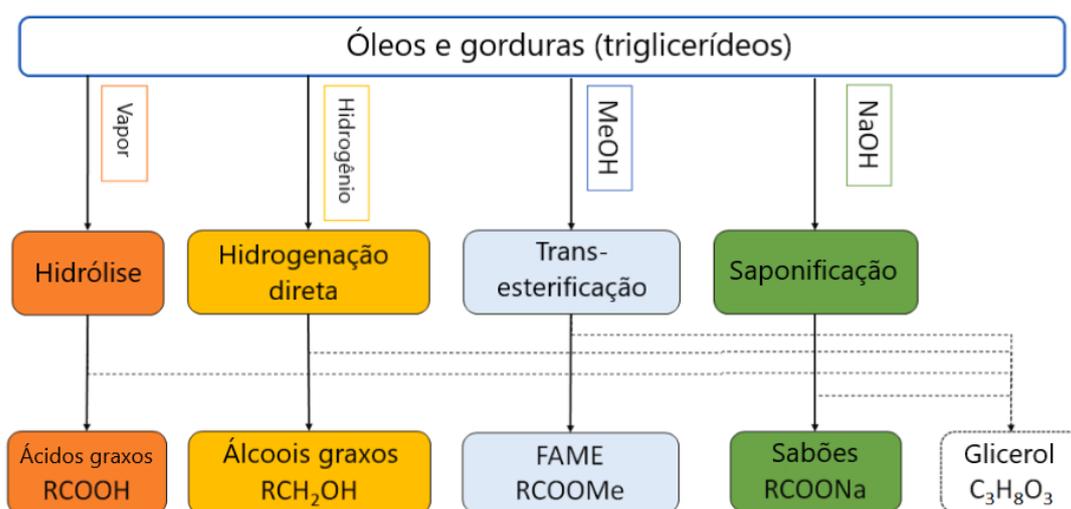
O glicerol, também chamado de 1,2,3-propanotriol ou glicerina (nomenclatura comercial), é uma molécula orgânica de função álcool contendo três grupos funcionais hidroxila hidrofílicos. É encontrado naturalmente em óleos e gorduras na forma de ésteres de ácidos graxos. Fisicamente, o glicerol é um líquido solúvel em água, transparente, quase incolor, inodoro, viscoso e higroscópico com um alto ponto de ebulição. Quimicamente, o glicerol é um álcool triálcool e estável na maioria das

condições. Suas propriedades físicas e químicas o tornam versátil em muitas áreas de aplicação (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

O aumento da produção de glicerina nos últimos anos tem gerado impactos ambientais e econômicos. No quesito ambiental, a gestão deficiente dos resíduos presentes no glicerol bruto pode contribuir para a poluição do meio ambiente. Na água, a liberação de glicerol em ambientes aquáticos pode esgotar os níveis de oxigênio, prejudicando a vida aquática e os ecossistemas. No solo, o glicerol pode interferir na permeabilidade e capacidade do solo de reter água e nutrientes (CHILAKAMARRY et al., 2021).

O glicerol é produzido industrialmente como coproduto a partir de quatro rotas principais partindo dos óleos e gorduras: a hidrólise, a hidrogenação direta, a transesterificação e a saponificação (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023), como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Rotas de produção de glicerol



Fonte: Attarbachi; Kingsley; Spallina (2023)

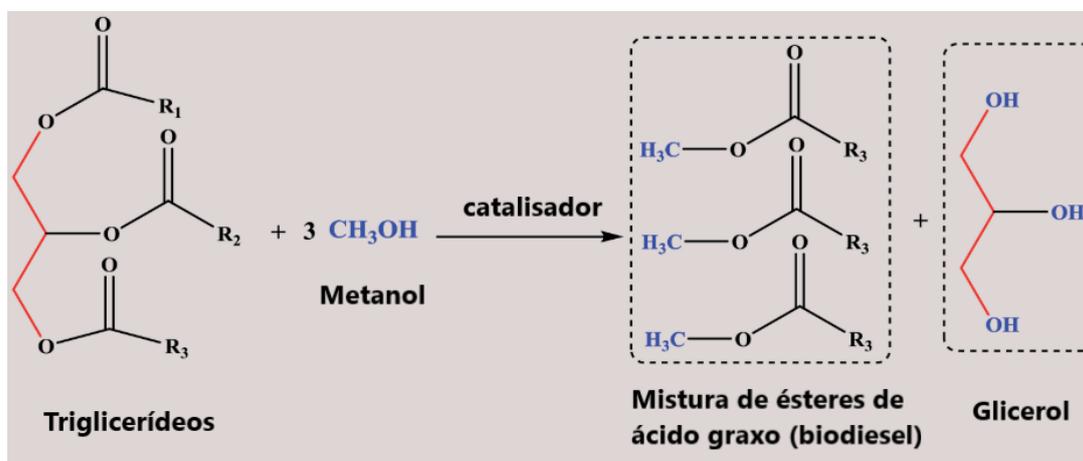
Cada rota de produção visa produzir produtos diferentes, tais como os ácidos graxos, os álcoois graxos, o biodiesel (RCOOMe) e sabões (RCOONa). A produção de ácidos graxos ocorre a partir da hidrólise de óleos e gorduras a altas pressão e temperatura. A mistura de gordura e água quente na temperatura de 230–300°C forma uma emulsão de gordura/água e a reação prossegue lentamente através da interface das duas fases (THIRUNAVUKARASU; PANDA, 2022).

Os álcoois graxos produzidos a partir dos óleos e gorduras podem ser classificados como álcoois graxos de cadeia curta (C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>), intermediários (C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub>) e

de cadeia longa (C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>). O número de carbonos das cadeias de álcoois graxos varia dependendo das estruturas químicas de suas matérias-primas originais. Normalmente, a reação ocorre em um reator de leito fixo sob excesso de gás hidrogênio a uma temperatura entre 180–240 °C e pressões que variam entre 40–300 bar (MUNKAJOHNPOONG et al., 2020).

A transesterificação é a principal rota de produção de glicerol. Os triacilgliceróis presentes em óleos vegetais ou gorduras animais são transesterificados com um álcool na presença de catalisadores alcalinos ou ácidos (Figura 2).

Figura 2: Produção de glicerol a partir da rota de transesterificação dos triglicerídeos

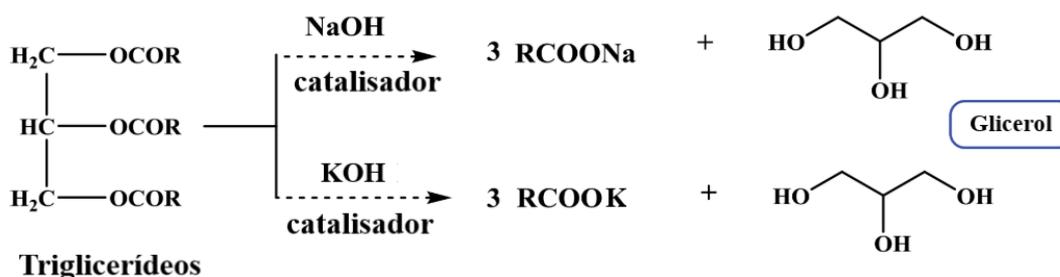


Fonte: Samudrala (2019)

O metanol é o álcool mais utilizado para este processo devido ao seu baixo custo e por ser reativo, comparado a outros álcoois, como o etanol. Os produtos gerados nessa reação são os ésteres metílicos (biodiesel) e o glicerol, como subproduto (AYOUB; ABDULLAH, 2012; MELERO et al., 2012).

A outra fonte de glicerol no mercado é oriunda das indústrias de saponificação. Nessa reação, os triglicerídeos são hidrolisados com um álcali (a exemplo do hidróxido de sódio – NaOH – ou hidróxido de potássio – KOH) e produzem dois produtos principais: sais de ácidos graxos (comumente conhecidos como sabão) e glicerol (MOKLIS; CHENG; CROSS, 2023). A reação é ilustrada na Figura 3.

Figura 3: Produção de glicerol por processos de saponificação



Fonte: Samudrala (2019)

As bases usadas determinam a consistência do sabão obtido; o KOH e NaOH possibilitam a fabricação de um sabão mole e de um sabão duro, respectivamente (MONTEIRO et al., 2018).

Todas essas reações possuem rendimentos e produtos diferentes, que influenciam a composição final do glicerol bruto. A concentração e as substâncias presentes nessas impurezas dependem da rota de produção do glicerol. Cada uma dessas reações gera composições médias de glicerol variadas, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição média do glicerol bruto pelos diferentes processos de produção

Composição média do glicerol bruto	Transesterificação	Saponificação	Hidrólise
Glicerol	60–80	83–84	88–90
Cinzas	10–19	8,5–9,5	0,7–1,0
Água	≤10	6–7	8–9
MONG	≤40	3–4	0,7–1,0

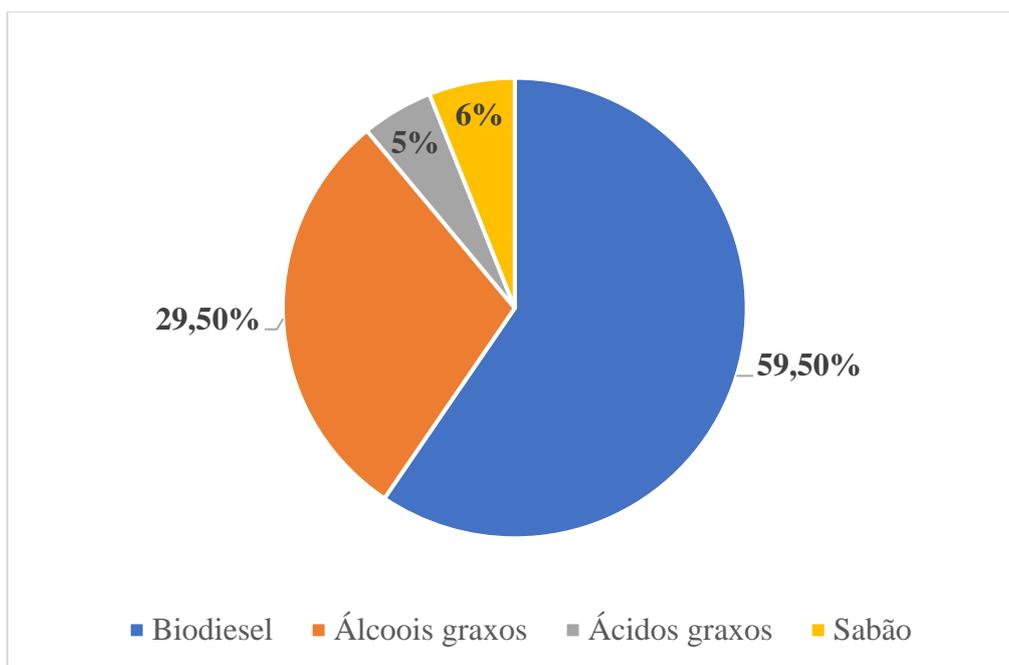
Fonte: Attarbach; Kingsley; Spallina (2023)

As impurezas típicas do glicerol bruto, de acordo com suas rotas de produção, são a água, as cinzas e MONG (matéria orgânica não glicerol). O MONG é uma mistura de FFAs (ácidos graxos livres), FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos), glicerídeos (mono-, di- e triglicerídeos), álcoois como metanol ou etanol e sabões e outros orgânicos compostos (por exemplo, os aldeídos). No caso da hidrogenação direta, não é possível definir a composição do glicerol bruto devido à decomposição dos óleos e gorduras com o uso do vapor (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023).

O glicerol mais impuro é obtida pela reação de transesterificação (na produção de biodiesel), que produz as maiores quantidades de cinzas devido aos catalisadores de base alcalina (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023). Além disso, a concentração do MONG é também a mais elevada, o que evidencia o baixo rendimento dos produtos em relação às outras rotas. O glicerol bruto oriundo da transesterificação

apresenta uma coloração escura e consiste em uma mistura que contém cerca de 60-80% de glicerol e impurezas como: água, sabões, ácidos graxos e seus ésteres, metanol e catalisador básico, normalmente hidróxido de sódio ou potássio (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Além disso, o glicerol bruto oriundo do biodiesel é o que possui a quantidade mais abundante no mercado, como mostrado na Figura 4.

Figura 4: Rotas de obtenção do glicerol no mercado



Fonte: Grand View Research (2020)

Conforme observado na Figura 4, o biodiesel emergiu como a principal fonte de glicerol produzido do mundo, seguido dos ácidos graxos, do sabão e dos álcoois graxos. Essa tendência tende a ser a mesma para os próximos. O glicerol oriundo do biodiesel representa 59,5% da produção total de glicerol no mundo. Além disso, é o glicerol mais impuro, o que resulta no processo de purificação mais custoso. O refino adicional do glicerol bruto depende da economia e da disponibilidade de instalações a depender da rota de produção (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Essa grande disponibilidade tem levado o glicerol bruto a ser um subproduto desvalorizado devido aos problemas associados às quantidades significativas de impurezas que o contém, o que representa um entrave econômico na cadeia do biodiesel. A limitação é devido ao alto custo demandado na purificação do glicerol bruto e, por isso, muitas vezes, não é econômica para usinas de biodiesel de pequeno e médio porte (ATTARBACHI; KINGSLEY; SPALLINA, 2023). Entretanto, as

aplicações comerciais do glicerol refinado são muito maiores que as do bruto. Isso incentiva as indústrias de biodiesel de grande porte a purificar o glicerol para comercializá-lo como um produto mais valorizado e com aplicações em diferentes ramos da indústria, tais como as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos. As principais aplicações do glicerol purificado são mostradas na Figura 5.

Figura 5: Mercado global da aplicação da glicerol purificado (por aplicação)

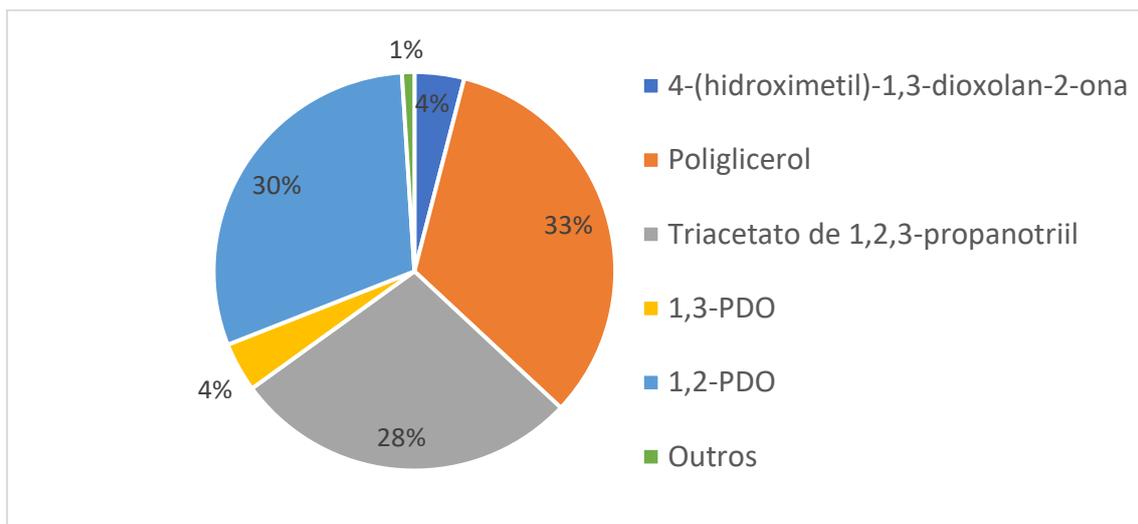


Fonte: Fortune Business Insights (2020)

O segmento de cosméticos e cuidados pessoais é o que possui maior participação do mercado do glicerol e foi responsável por 27% em 2020. Nesse segmento, o glicerol é aplicado em produtos para a pele, creme de barbear, produtos para o cabelo, sabonetes e lubrificantes pessoais à base de água (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020).

O uso do glicerol purificado para o segmento de intermediários químicos tem crescido bastante nos últimos anos e já ocupa a segunda posição no seu mercado global (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020). No segmento de intermediários químicos, o glicerol é aplicado para produzir uma gama de produtos, tais como o poliglicerol (33%), o propileno glicol (também chamado de 1,2-PDO) (30%), o triacetato de propano-1,2,3-triil (ou triacetato de glicerol) (28%), o 1,3-PDO, entre outros (GRAND VIEW RESEARCH, 2022), conforme a Figura 6.

Figura 6: Principais derivados do glicerol no mercado



Fonte: Grand View Research (2022)

A ampliação comercial dos derivados do glicerol tem potencial cada vez maior em indústrias de alimentos, de bebidas, de fármacos e de construção e transporte. O propileno glicol (1,2-PDO), por exemplo, pode ter seu uso ampliado na aplicação em concretos para melhorar sua trabalhabilidade e reduzir o teor de água, o que resulta em concretos mais fortes e duráveis, com redução de encolhimento e rachaduras. Na indústria farmacêutica, o políglicerol é utilizado como solubilizante e emulsificante na produção de medicamentos e vacinas, cuja estabilidade e eficácia são melhoradas (GRAND VIEW RESEARCH, 2022). Outro composto de destaque produzido a partir do glicerol é o acetato de glicerol, um triglicerídeo também chamado de triacetina, produzido pela acetilação dos três grupos hidroxila do glicerol. É principalmente aplicado na indústria de alimentos e bebidas com a finalidade de fornecer aromas e fragrâncias (VERIFIED MARKET RESEARCH, 2021).

O segmento de bebidas e alimentos é o terceiro maior no mercado do glicerol purificado, no qual ele é amplamente usado como aditivos alimentares para corantes e realce de sabor. É aplicado também em alimentos e bebidas dietéticos devido às suas propriedades edulcorantes (BEN; SAMSUDIN; YHAYA, 2022). As outras aplicações do glicerol representam o quarto segmento e incluem diversos usos, tais como explosivos, tintas anticongelantes e lubrificantes. No segmento farmacêutico, o glicerol é aplicado em cremes dentais, antissépticos bucais, expectorantes, elixires, xaropes para tosse e imunoterapia com alérgenos, entre outros (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

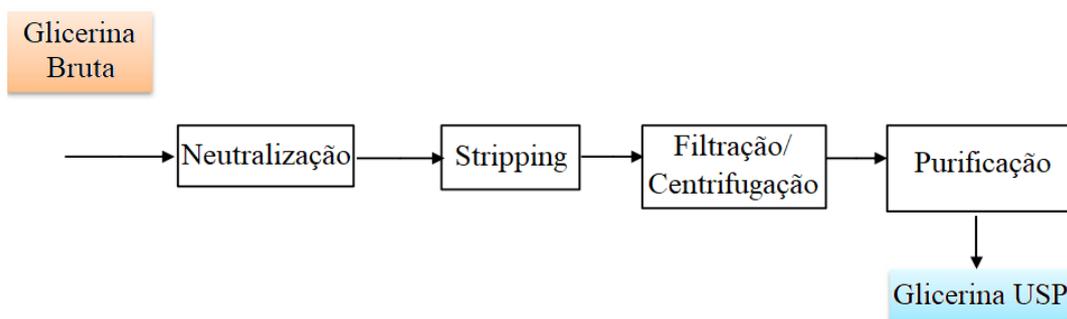
Como visto na Figura 6, o segmento de intermediários químicos ganhou grande destaque em 2020. Isso mostra que o glicerol bruto tem sido cada vez mais valorizado para produzir produtos químicos de maior valor agregado. Esse segmento pode melhorar ainda mais a viabilidade econômica da cadeia do biodiesel comparado às outras aplicações do glicerol purificado. Porém, para isso, o glicerol bruto deve passar pela etapa de purificação, discutido no próximo item.

### 2.3. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DE GLICEROL

O glicerol purificado compreende três tipos básicos, de acordo com sua pureza e uso final: o grau técnico, utilizado para produzir produtos químicos, com pureza mínima de 99,5%; o *United States Pharmacopeia* (USP), adequado para produtos farmacêuticos e alimentícios, com 99,5%; e o *Food Chemical Codex* (FCC), utilizado somente para uso em alimentos, com 99,7% (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Embora o grau técnico tenha pureza mínima de 99,5%, ele não é certificado como USP ou FCC, que possuem requerimentos e especificações de impurezas (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

As atuais tecnologias de purificação e refino já são consolidadas no mercado e comprovadas como métodos eficazes para purificar o glicerol bruto, utilizando as etapas de neutralização, stripping, filtração/centrifugação e destilação a vácuo, como mostra a Figura 7 (JARIAH et al., 2021), visando separar os oito componentes presentes na mistura, tais como: metanol, glicerol livre, água, sabão, ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), ácidos graxos livres, glicerídeos e cinzas (KOSAMIA et al., 2020).

Figura 7: Processo convencional de separação e purificação do glicerol bruto



Fonte: Adaptado de Ardi; Aroua; Hashim (2015)

A primeira etapa é a neutralização, a qual utiliza um ácido forte, normalmente ácido sulfúrico, fosfórico ou clorídrico, para converter o catalisador e os sabões, em cinzas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) e ácidos graxos, respectivamente (KOSAMIA et al., 2020).

Após a neutralização, três fases líquidas na mistura são geradas: a de ácidos graxos livres no topo, a camada rica em glicerol no meio e sais inorgânicos cristalizados no fundo. Os ácidos graxos livres insolúveis no topo são retirados por decantação, enquanto que os sais são separados por filtração seguido da evaporação (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

A segunda etapa é a remoção do metanol residual, que pode ser feito por evaporação da solução, utilizando um *stripping*. A remoção completa de metanol é importante, pois pode resultar em sérios efeitos ao meio ambiente e à saúde pública. (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; XIAO; XIAO; VARMA, 2013).

A terceira etapa é a purificação do glicerol, a qual compreende uma combinação de operações unitárias, tais como a filtração ou centrifugação, a coluna de destilação a vácuo e a de adsorção. A destilação a vácuo é o método mais comum e mais utilizado comercialmente para purificar o glicerol. A principal razão de a coluna ser operada a vácuo é para reduzir ou eliminar o problema de degradação ou a polimerização do glicerol, com o pH, a temperatura e a pressão controlados. A polimerização do glicerol em poliglicerol ocorre a temperaturas superiores a 200 °C, enquanto que sua degradação ocorre em condições levemente ácidas a temperaturas acima de 160 °C, podendo ser oxidado ou desidratado (JARIAH et al., 2021). Mesmo sendo o método mais utilizado, pois atende o mercado tecnicamente, a destilação do glicerol bruto é desvantajosa no quesito econômico pois consome muita energia para o aquecimento do glicerol, o qual possui temperatura normal de ebulição de 290 °C (ISAHAK et al., 2015). Além disso, a própria redução da pressão na coluna aumenta o custo do processo (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

A adsorção com carvão ativado é usada principalmente como etapa de acabamento para refinar ainda mais o glicerol purificado; além de reduzir a cor, reduz a concentração de alguns ácidos graxos e outros componentes, como o ácido láurico, o ácido mirístico, o ácido palmítico, o ácido oleico e o ácido esteárico (MANOSAK; LIMPATTAYANATE; HUNSOM, 2011).

Outros métodos de purificação de glicerol têm sido encontrados na literatura, como a troca iônica e separação por membrana. O método de troca iônica possui vantagens como o baixo investimento de capital e a grande eficiência de purificação do glicerol. Vários tipos de impurezas, tais como ácido graxo, sal inorgânico e impurezas de íons livres, podem ser removidas do glicerol bruto usando técnicas de purificação por troca iônica. No entanto, para implementar o método na purificação do glicerol por este

método, a incrustação dos ácidos graxos e dos óleos e sabões dificulta a regeneração dos leitos, além da produção de grandes quantidades de águas residuais (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

A tecnologia de separação por membranas é considerada uma boa alternativa em relação aos métodos atuais para o processo de purificação de glicerol. A ampla gama de aplicações e vantagens das membranas tem atraído pesquisadores para desenvolver novos métodos de purificação de glicerol bruto. Apesar das vantagens de baixo custo e energia, o uso de membranas para a prática industrial é também dificultado devido à incrustação das impurezas presentes no glicerol, o que diminui a durabilidade e a disponibilidade de membranas adequadas para operações específicas em escalas maiores (SONI et al., 2009).

#### 2.4. CONVERSÃO DO GLICEROL EM INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS

Uma extensa pesquisa tem sido realizada nos últimos anos visando a conversão do glicerol em compostos de alto valor agregado (CHILAKAMARRY et al., 2021; LIMA et al., 2022; RAZA; INAYAT, 2021). O glicerol tem um alto grau de funcionalização, o que possibilita o seu uso como matéria-prima para produzir uma variedade de produtos químicos a partir de vários processos reacionais (LIMA et al., 2022).

O glicerol purificado pode ser convertido a partir de duas rotas principais: a biotecnológica e a química. A fermentação do glicerol utiliza vários biocatalisadores microbianos, incluindo leveduras, fungos, bactérias, cultura mista de águas residuais e microalgas sob condições aeróbicas ou anaeróbicas para produzir produtos químicos de alto valor agregado (MOKLIS; CHENG; CROSS, 2023). Em geral, o glicerol pode ser metabolizado via oxidação e redução da desidratase ou desidrogenase. Um grande número de compostos químicos pode ser obtido a partir dessas reações, sendo os principais o ácido propiônico, ácido succínico, butanol, di-hidroxi-acetona (DHA), 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, ácido cítrico, ácido láctico, aditivos de combustível, óleos unicelulares, hidrogênio, etanol, entre outros (LIMA et al., 2022).

Na rota química, o glicerol é convertido através de reações catalíticas como oxidação, amoxidação, acetalização, esterificação e transesterificação, liquefação de biomassa, oligomerização e polimerização, carboxilação, glicerólise, hidrogenólise, desidratação ou dihidroxilação (BAGHERI; MUHD; YEHYE, 2015; HEJNA et al.,

2016; VELUTURLA et al., 2016). A Tabela 2 mostra as principais reações, os derivados químicos e seus respectivos catalisadores.

Tabela 2: Produtos químicos produzidos a partir do glicerol por rota catalítica

Conversão do glicerol	Derivados químicos	Fase ativa do Catalisador
<b>Oxidação</b>	Ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido mesoxálico, ácido propiônico, ácido acrílico, ácido cítrico, ácido succínico, fumárico	Pt/C, Pd/C e catalisadores de Au, Pt–Bi
<b>Desidratação</b>	Acroleína, acetaldeído, hidroxipropanona, hidroxipropano, propanaldeído, adutos, acetona e compostos poliaromáticos, Dihidroxiacetona	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / (TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> ) Óxidos de Al, V, Sb e Nb Zeólita
<b>Hidrogenólise</b>	1,2-Propanodiol, 1,3-Propanodiol, Propanol, Etileno glicol, Ácido láctico, Acetol, Dicloro-2- Propanol	Pt, Pd, Rh e Ru Ni e Cu
<b>Acetilação</b>	Acetinas (mono-, di- and triésteres de glicerol)	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /ME, ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /SG, HClSO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> S-ZrO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
<b>Esterificação</b>	Mono, di e tri gliceratos, carbonato de glicerol, Poliésteres e nylons ramificados	NaOH, KOH, NaOCH <sub>3</sub> , KOCH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Sílica/C Ácido nióbbico/ZrO <sub>2</sub>
<b>Eterificação</b>	Éter butílico terciário de glicerol, éter butílico de metilo, glicerol 1,3-diterbutilo, glicerol 1,2-diterbutil e glicerol 1,2,3-tri-terc-butil	Ru/S, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e Cu/Zn CH-SO <sub>3</sub> H Catalisadores de La e Mg
<b>Amoxidação</b>	Acilonitrila	Mo, Bi, Sb, V, Sn, W, Zr, Ti, Ni, Al, P, G and Nb

Fontes: Adaptado de Bagheri; Muhd; Yehye (2015), Hejna et al. (2016) e Werpy; Petersen (2004).

Como mostrado na Tabela 2, diversas reações catalíticas têm sido estudadas para converter o glicerol em seus derivados. Para cada reação, os catalisadores homogêneos e heterogêneos específicos foram desenvolvidos como fase ativa, responsáveis para a conversão do glicerol. Embora o glicerol seja uma alternativa promissora para diminuir a dependência ou até mesmo, a longo prazo, substituir a rota de produção convencional de alguns produtos petroquímicos (HEJNA et al., 2016), um bom rendimento ainda é um entrave tecnológico. Isso deve-se ao fato das hidroxilas do glicerol possuírem reatividades semelhantes, além de condições de reação ótimas e catalisadores eficientes ainda em estudo (RUY et al., 2021).

Entre esses produtos listados na Tabela 2, a desidratação do glicerol em acroleína (POTHU et al., 2023), a oxidação do glicerol em dihidroxiacetona e em ácido glicérico (AN et al., 2022), a amoxidação do glicerol em acilonitrila (SILVA et al.,

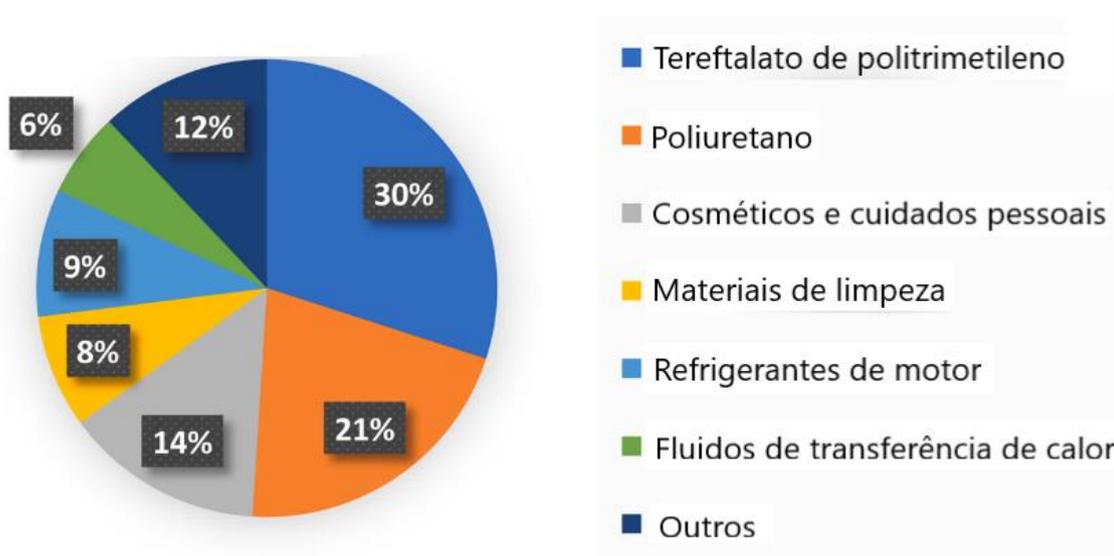
2022), a desidratação oxidativa em ácido acrílico (TAMBUNAN; ABDULLAH; KRISNANDI, 2023), a hidrogenólise do glicerol em 1,2-propanodiol (RAMESH et al., 2022) e 1,3-propanodiol (ZENG et al., 2022) têm sido intensamente investigados na literatura devido à ampla e importante utilização industrial desses produtos químicos (SUN et al., 2016).

O ácido acrílico e a acrilonitrila, produzidos a partir de processos petroquímicos consolidados a partir de outras matérias primas, também possuem grande potencial econômico e mercado recente, podendo ser ampliados utilizando o glicerol como matéria-prima, o que pode gerar mais sustentabilidade ao processo. As rotas de produção do 1,3-propanodiol, estudado neste trabalho, é discutido na próxima seção.

## 2.5. ROTAS INDUSTRIAIS E MERCADO DO 1,3-PROPANODIOL

O 1,3-propanodiol (1,3-PDO) é um diálcool de três carbonos, com aplicação na indústria de cosméticos e cuidados pessoais, farmacêutica, alimentos, produtos de limpeza, têxtil, e como fluido para transferência de calor em filmes e revestimentos. O politereftalato de trimetileno (PTT) e o poliuretano são os derivados de maior aplicação comercial do 1,3-PDO, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8: Mercado global de 1,3-PDO por aplicação



Fonte: Market Research Future (2020)

O PTT representa 30% do uso global do 1,3-PDO, seguido do poliuretano, o que mostra que 51% das aplicações totais do 1,3-PDO são destinadas à fabricação de polímeros (MARKET RESEARCH FUTURE, 2020). O PTT pode substituir polímeros

de origem petroquímica tais como o PET e o politereftalato de butileno (PBT), pois possui vantagens em suas propriedades físico-químicas, tais como elasticidade, facilidade de coloração e resiliência, testados em experimentos, abrindo o mercado para obtenção de produtos de uso na indústria têxtil e plásticos de engenharia (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018). O 1,3-PDO também é usado na fabricação de cosméticos e cuidados pessoais (14%), higiene e limpeza doméstica (8%) e fluido de transferência de calor (6%). Em outras aplicações (12%), o 1,3-PDO pode ser usado como aditivo em alimentos, produtos farmacêuticos, fragrâncias, resinas e repelentes de insetos (MARKET RESEARCH FUTURE, 2020).

O 1,3-PDO é produzido comercialmente pela DuPont que, em parceria com a Tate & Lyle, desenvolveu uma rota biotecnológica que utiliza o microrganismo *Escherichia coli* geneticamente modificado na fermentação da glicose como matéria-prima. A planta industrial tem capacidade para 100.000 t/ano e está localizada no Tennessee – EUA (BHOWMIK; DARBHA, 2021). Essa rota requer condições de operação mais brandas; no entanto, o investimento inicial e os custos operacionais são altos, devido à grande dimensão de equipamentos (reatores em série, tanques) que operam com fluidos mais diluídos (maiores vazões), e consequente aumento do consumo de energia (GUPTA et al., 2022).

A Dupont comercializa o 1,3-PDO sob os nomes de Susterra™ e Zemea™, com graus de pureza diferentes de acordo com sua aplicação, com 99,7% e 99,99%, respectivamente. O Susterra™ é o 1,3-PDO de grau industrial, que é copolimerizado com ácido tereftálico para produzir o PTT, que possui o nome comercial Sorona® (CAVANI et al., 2016). O Zemea™ é o 1,3-PDO de maior pureza, encontrada em cosméticos, cuidados pessoais, alimentos, sabores, lavanderia, produtos de limpeza e farmacêuticos (BIOTECHNOLOGY INNOVATION ORGANIZATION, 2018).

Novas empresas também têm desenvolvido tecnologias baseadas em processos biotecnológicos na Europa e na Ásia, entretanto, partindo do glicerol como matéria-prima. A Metabolic-Explorer, METEX, construiu uma nova planta piloto na França em 2020 (METABOLIC EXPLORER, 2019) com comercialização inicial de 5.000 toneladas por ano de 1,3-PDO e 1.000 toneladas por ano de ácido butírico. O 1,3-PDO da METEX é produzido a partir da fermentação do glicerol (DE SMET, 2020) e visa atingir os mercados de cosméticos, nutrição animal, aromas e fragrâncias e biopolímero (METEX, 2021). Na Ásia, há novas plantas já em operação, principalmente chinesas, tais como: Zhangjiagang Glory Biomaterial (GLORY, 2023); Zouping Mingxing

Chemical (ZOUPING, 2023); Shanghai Jinjinle Industry e Chongqing Kunlun Chemical (MARKET RESEARCH FUTURE, 2023).

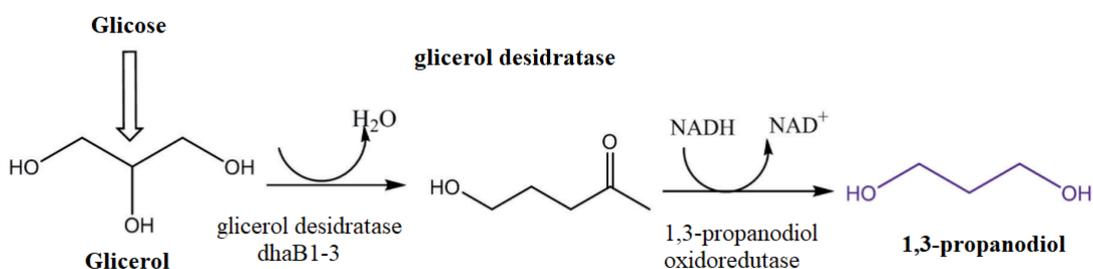
### 2.5.1. Descrição de rotas biotecnológicas

O 1,3-PDO pode ser produzido majoritariamente através da fermentação microbiana a partir de substratos como o glicerol e glicose (ZHU et al., 2021). Além desses substratos, outros autores também estudaram o uso da xilose (LI et al., 2022) e bagaço de cana (ANAND; MUKHERJEE; PADMANABHAN, 2023).

A produção microbiológica do 1,3-PDO tem sido reportada na literatura usando alguns microrganismos naturais, mutagênese de cepas ou cepas geneticamente modificadas, incluindo *Klebsiella sp.*, *Clostridium sp.*, *Citrobacter sp.*, *Enterobacter sp.* e *Lactobacillus sp.* usando o glicerol como substrato (WANG et al., 2023). Entre esses, a maioria dos estudos utiliza *Clostridium butyricum* (GUO et al., 2017) e *Klebsiella pneumoniae* (YANG et al., 2017). No entanto, o uso desses microrganismos é limitado para aplicações industriais devido a *Klebsiella sp.* serem microrganismos patogênicos e *Clostridium sp.* terem anaerobiose restrita (SANTANA et al., 2021).

O processo desenvolvido pela Dupont utiliza a *Escherichia coli* geneticamente modificada a partir da combinação de cepas de *Saccharomyces cerevisiae* e *Klebsiella pneumoniae*. A primeira converte a glicose oriunda do xarope do milho em glicerol; a segunda converte o glicerol em 1,3-PDO (LI et al., 2022). O produto é produzido intracelularmente acumulado, normalmente nas condições de 37 °C e 1 atm (SUN et al., 2018). No entanto, a tecnologia das cepas combinadas são proprietárias e confidenciais (LI et al., 2022). A bioconversão da glicose para a produção do 1,3-PDO ocorre conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9: Produção de 1,3-PDO a partir do glicerol oriundo da glicose

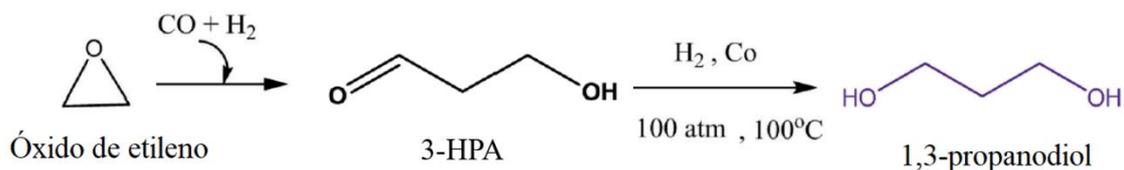


Fonte: Samudrala (2019)



catalisadores contendo rutênio, ródio ou cobalto, em condições de 100 atm e 100 °C (FANG; SMITH JR.; QI, 2017; KRAFT, 2017; PANDEY; NEGI; SOCCOL, 2017). A reação é mostrada na Figura 11.

Figura 11: Produção do 1,3-PDO a partir da rota Shell



Fonte: Samudrala (2019)

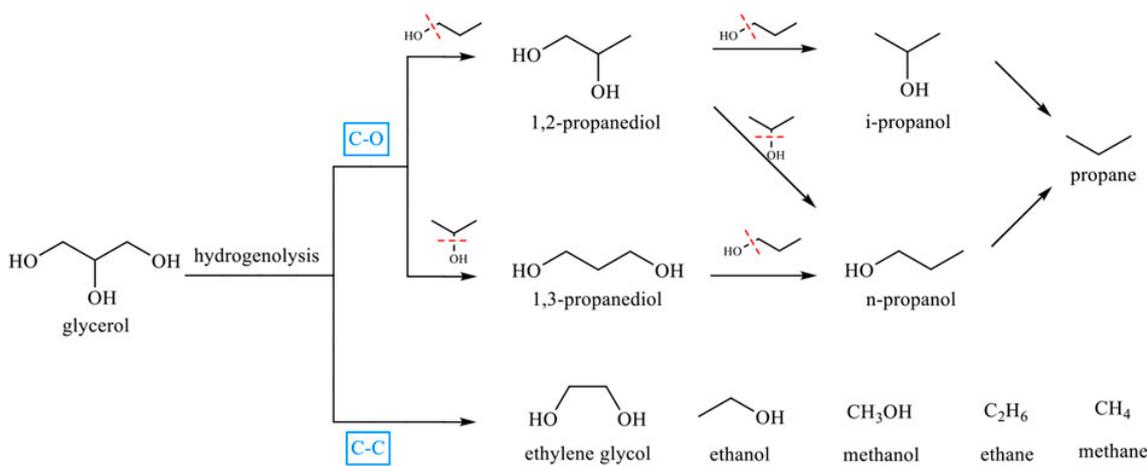
Similarmente ao processo Degussa-Dupont, o processo da Shell foi descontinuado em 2010 devido a problemas técnicos e substituído por uma fábrica para produzir o PET (ICIS, 2010).

Os processos da rota química demandam condições de alta temperatura e pressão, além de depender de matérias-primas não renováveis e usos de catalisador de alto custo. Alternativamente, a fermentação de glicerol para 1,3-PDO como um processo ambientalmente mais sustentável pode ser alcançado em condições amenas, o que tem atraído mais interesse por esta rota por diversas empresas. No entanto, a rota biotecnológica apresenta desvantagens tais como equipamentos caros, procedimentos complexos (cultivo e separação de microrganismos) e baixo rendimento de 1,3-PDO (XIE et al., 2023). Nesse contexto, diversos trabalhos vêm sendo publicados visando desenvolver catalisadores heterogêneos mais ativos e seletivos para a reação de produção do 1,3-PDO a partir da rota da hidrogenólise do glicerol (CHENG et al., 2021; FENG et al., 2019).

### 2.5.3. Descrição da rota de hidrogenólise

A hidrogenólise do glicerol é uma reação catalítica que envolve a quebra de uma ligação carbono-carbono (C-C) ou carbono-oxigênio (C-O) seguida pela adição simultânea de um átomo de hidrogênio. Para produzir o 1,3-PDO, primeiramente, a hidroxila secundária do glicerol é desidratada a 3-HPA sobre sítios ácidos e, em seguida, o intermediário é hidrogenado a 1,3-PDO (JIANG et al., 2016; LEE et al., 2015), conforme Figura 12.

Figura 12: Mecanismo geral da reação de hidrogenólise do glicerol a 1,3-PDO e subprodutos



Fonte: Chen et al. (2020)

O desafio tecnológico para otimização da hidrogenólise do glicerol a 1,3-PDO é o estudo da clivagem seletiva e controlada da ligação C–O para remover a hidroxila secundária, ligada ao carbono central do glicerol. A reatividade da hidroxila secundária é estéricamente diminuída devido à presença das duas hidroxilas primárias, tornando-a menos acessível aos locais ativos dos catalisadores. Por isso, a remoção da hidroxila secundária é cinética e termodinamicamente menos favorável do que as primárias (LIU et al., 2019b; WAN et al., 2019; ZHOU et al., 2019). A quebra da ligação C-C normalmente ocorre em baixa seletividade ao 1,3-PDO em altas conversões de glicerol (MIZUGAKI; KANEDA, 2019) e leva, principalmente à formação de etanol e metanol (CHEN et al., 2020).

A formação de 1,2-PDO e 1,3-PDO é competitiva e, assim, a seletividade para esses compostos é determinada a depender da formação dos intermediários, hidroxiacetona ou 3-HPA, respectivamente, formados a partir de glicerol. O desenvolvimento de um catalisador ativo e seletivo para a formação de 1,3-PDO, mas que também não promova a conversão consecutiva do 1,3-PDO (isto é, a hidrogenólise adicional) para formar i-propanol, n-propanol e propano (Figura 12), é também um objetivo a ser alcançado (SAMUDRALA, 2019; SUN et al., 2016).

Normalmente, a hidrogenólise do glicerol para formar 1,3-PDO deve ocorrer em sítios de Brønsted, a baixa temperatura e alta pressão parcial de hidrogênio. Altas temperaturas, embora acelerem a conversão do glicerol ao intermediário 3-HPA, levam, também, à reação consecutiva indesejada de produção de acroleína e a hidrogenólise do 1,3-PDO. Por isso, a reação deve ser realizada em condições brandas, geralmente abaixo de 200 °C, para inibir a desidratação adicional dessas substâncias (SUN et al., 2016).

A busca por um catalisador promissor para converter seletivamente o glicerol em 1,3-PDO tem levado ao desenvolvimento de uma série de catalisadores bifuncionais baseados em combinações ácido/metál, com razoável controle de seletividade ao produto desejado (NAKAGAWA; TAMURA; TOMISHIGE, 2014; WAN et al., 2019). Para obter seletividade mais elevada ao 1,3-PDO, é necessária uma combinação apropriada de sítios metálicos (Pt, Ir e Rh) e suportes ácidos de Brønsted (MoO<sub>x</sub>, ReO<sub>x</sub> e WO<sub>x</sub>) (KRAFT, 2017). Os sítios metálicos ativam a molécula de H<sub>2</sub>, enquanto os suportes ácidos interagem fortemente com o glicerol, uma vez que os óxidos metálicos possuem afinidades com as hidroxilas do triálcool (WAN et al., 2019; ZHOU et al., 2019).

Ruy et al. (2021) levantaram diversos catalisadores com foco na produção de 1,3-PDO e os classificaram em grupos com características próprias, levando em conta o sítio metálico ativo: platina (Tabela 3), irídio (Tabela 4) e outros metais (Tabela 5); atualizadas para 2023. Os catalisadores bifuncionais foram analisados considerando a adição de outros metais que promovem melhoria na atividade catalítica em termos de ativação de hidrogênio e óxidos contendo sítios ácidos de Brønsted seletivos para a produção do 1,3-PDO.

A Tabela 3 apresenta uma avaliação de 63 artigos levantados na literatura considerando estudos de catalisadores contendo platina como fase metálica ativa suportados em diversos tipos de óxidos, principalmente o SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O sítio ácido ativo é, na maioria das vezes, disponibilizado pelos óxidos de tungstênio ou de zircônio. Verifica-se que a maioria dos catalisadores estudados (10-63) levou a rendimentos, em 1,3-PDO, abaixo de 45%, em mol. Os catalisadores foram listados em ordem decrescente de rendimento (R).

Tabela 3: Catalisadores utilizados na produção do 1,3-PDO contendo Platina como fase ativa

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
1	Pt/WO <sub>x</sub> /AlOOH	453K, 5MPa, 12h, 1 mmol Glicerol / 3 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	100	66	66	Arundhathi et al. (2013)
2	Pt/W-1.5MCFs	423 K, 4 MPa, 30 wt%	Batelada	100	65	65	Cheng et al. (2021)
3	Pt/S-MMT	200°C, 0,1MPa, 1,02h <sup>1</sup> , 10 wt% glicerol	Leito fixo	94	62	58	Samudrala; Kandasamy; Bhattacharya (2018)

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
4	Pt-Sulfated ZrO <sub>2</sub>	170°C, 7,3MPa, 24h	Batelada	67	84	56	Oh; Dash; Lee (2011)
5	Pt-5Cu/Mor	215°C, 0,1MPa, 1,02h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	90	59	53	Priya et al. (2016a)
6	Pt-WO <sub>x</sub> /t-ZrO <sub>2</sub>	413K, 8MPa, 24h, 30 wt% glicerol	Batelada	78	65	49	Fan et al. (2017)
7	2Pt/H-mordenite	225°C, 0,1MPa, 1,02h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	95	49	46	Priya et al. (2016b)
8	Pt/WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	423 K, 4 Mpa, 30 wt%	Batelada	85	53,8	45,7	Chen et al. (2023)
9	Pt-Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	150°C, 4MPa, 0,2h-1, 40 wt% glicerol	Leito fixo	91	50	45	Zhu; Chen (2018)
10	Pt/r-TiO <sub>2</sub> + WO <sub>x</sub> /r-TiO <sub>2</sub>	423 K, 4 MPa, 30 wt%	Batelada	97,8	46,9	44,8	Zeng et al. (2022)
11	2Pt-xWO <sub>3</sub> /TiP	210 °C, 0,1 MPa, 10 wt%	Leito fixo	85	51	43,4	Ponnala et al. (2022)
12	0.1Au-2Pt/7.5W/Al	180 °C, 5 MPa, 3 wt%	Batelada	77,5	54,8	42	Wang et al. (2021)
13	Pt-10WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160°C, 5,0MPa, 0,09h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	64	66	42	Zhu et al. (2015)
14	0,10 AuPt/WO <sub>x</sub>	413K, 1MPa, 12h, 5 wt% glicerol	Batelada	81	52	42	Zhao et al. (2017)
15	Pt/WO <sub>x</sub> /T-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	160 °C, 5 Mpa, 3 wt%	Batelada	89,8	44,8	40,23	Zhao et al. (2020)
16	Pt/W/SiZr-70	180°C, 5.0 MPa, 10 wt%	Batelada	90,1	44,5	40,1	Zhao et al. (2022)
17	PtAlO <sub>x</sub> /WO <sub>3</sub>	453K, 3MPa, 10h, 1 mmol glicerol / 3 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	90	44	40	Mizugaki et al. (2012)
18	Pt-WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F	160 °C, 5 MPa, 10 wt%	Leito fixo	80,5	47,4	38,2	Xu et al. (2021)
19	2W <sub>4</sub> Pt/SiO <sub>2</sub>	180 °C, 8 MPa, 11 wt%	Batelada	64,2	57,2	36,72	Zhou et al. (2020)
20	2Pt-10WO <sub>3</sub> /SBA-15	210°C, 0,1MPa, 1,02h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	86	42	36	Priya et al. (2015)

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
21	2Pt/AlPO <sub>4</sub>	260°C, 0,1MPa, 2,09h- 1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	100	35	35	Priya et al. (2014b)
22	2Pt/AlPO <sub>4</sub>	260°C, 0,1MPa, 1,02h- 1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	100	35	35	Priya et al. (2014a)
23	Pt-WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160 °C, 5 MPa, 10 wt%	Leito fixo	75,2	44,0	33,1	Wen-Feng et al. (2021)
24	2Pt/20(W+Al) -SBA-15	160°C, 6MPa, 12h, 3 wt% glicerol	Batelada	66	50	33	Feng et al. (2019)
25	9Pt-8WO <sub>3</sub> /γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200°C, 25bar, 16h, 5 wt% glicerol	Batelada	59	56	33	García-Fernández et al. (2017b)
26	Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	453K, 5MPa, 15h, 3 mmol glicerol / 9 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	54	59	33	Aihara et al. (2017)
27	Pt/0.50Mg/W O <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub>	150 °C, 4 MPa, 40 wt%	Leito fixo	56	58,9	33	Wang; Chen (2019)
28	5Pt/ WO <sub>x</sub> /L- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220 °C, 6 MPa, 30 wt%	Batelada	78	42,1	32,8	Numpilai; Kui; Seubsai (2021)
29	Pt/0,1Al-WO <sub>x</sub>	433 K, 3 MPa, 5 wt%	Batelada	79	40,6	32,1	Yang et al. (2022)
30	3Pt/WO <sub>3</sub> /10Zr O <sub>2</sub>	130°C, 4MPa, 60 wt% glicerol	Batelada	70	46	32	Qin; Song; Chen (2010)
31	Pt-15HSiW /SiO <sub>2</sub>	200°C, 6MPa, 0,045h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	81	39	31	Zhu et al. (2012)
32	9Pt/8WO <sub>x</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200°C, 90bar, 4h, 20 wt% glicerol	Batelada	80	39	31	García-Fernández et al. (2017a)
33	Pt/ZrW <sub>38</sub> Mn <sub>3</sub>	180°C, 8MPa, 18h, 4 g glicerol / 36 g H <sub>2</sub> O	Batelada	56	51	28	Zhou et al. (2019)
34	6Pt/12.9W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180°C, 5MPa, 1,0h-1, 50 wt% glicerol	Leito fixo	80	35	28	Lei et al. (2019)
35	5PtW/ZrSi	180°C, 5,0MPa, 1h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	54	52	28	Zhu et al. (2014)
36	Pt/WO <sub>x</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220°C, 45bar, 24h, 5 wt% glicerol	Batelada	53	52	28	García-Fernández et al. (2015)

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
37	Pt/H-WO <sub>3</sub>	160 °C, 5 MPa, 3 wt%	Batelada	63,8	43,1	27,5	Niu et al. (2020)
38	Pt/WO <sub>x</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  2Pt- 1Ru/30WO <sub>x</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170 °C, 9 MPa, 20 wt%	Batelada	44,3 52,1	55,5 52,6	24,6 27,4	Yinglin et al. (2023)
39	Pt/WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180°C, 1MPa, 16h, 47 mg Glicerol / 2 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	98	28	27	Kirichenko et al. (2019)
40	2Pt/1WO <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	160°C, 6MPa, 12h, 3 wt %	Batelada	48	56	27	Feng et al. (2017)
41	2Pt/WO <sub>x</sub> / α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180 °C, 5 MPa, 30 wt%	Batelada	51,7	45,7	23,58	Zhao et al. (2021)
42	Pt–LiSiW/ ZrO <sub>2</sub>	180°C, 5,0MPa, 0,09h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	44	54	23	Zhu et al. (2013a)
43	Pt/WO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180 °C, 5 MPa, 50 wt%	Leito fixo	57,5	40,4	23,23	Lei et al. (2020)
44	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	180°C, 8MPa, 24h, 4 g glicerol / 36 g H <sub>2</sub> O	Batelada	78	30	23	Zhou et al. (2017)
45	PtNPs-HSiW/ mAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473K, 4MPa, 15h, 0,1 M/15 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	61	33	23	Gu et al. (2017)
46	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	200°C, 3,0MPa, 6h, 1,74 M glicerol / 5 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	65	36	22	Wu et al. (2018)
47	Pt/WO <sub>x</sub>	413K, 1MPa, 12h	Batelada	60	36	22	Wang et al. (2016a)
48	Pt/Au/WO <sub>3</sub>	155°C, 5MPa, 7,5h, 5 wt% glicerol	Batelada	31	54	17	Yang et al. (2018a)
49	2Pt-1Ru/ 30WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170 °C, 9 MPa, 20 wt%	Batelada	27,2	56,3	15,31	Wen et al. (2021)
50	Pt/WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260°C, 0,14h-1, 20 wt% glicerol	Leito fixo	99	14	14	Edake et al. (2017)
51	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200°C, 40bar, 18h, 8,3 wt% glicerol	Batelada	49	28	14	Dam et al. (2013)

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
52	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	170°C, 5,5MPa, 12h, 10 wt% glicerol	Batelada	46	29	13	Gong et al. (2009)
53	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	443K, 8MPa, 18h, 3 mmol glicerol / 0,2 mL DMI	Batelada	56	24	13	Kurosaka et al. (2008)
54	Pt- WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> - 10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	483 K, 10 MPa, 10 wt%	Batelada	53	24,3	12,88	Liang; Shi; Jin (2020)
55	Pt-WO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	240 °C, 3 MPa, 2 wt%	Batelada	24,9	51,2	12,75	Luo et al. (2023)
56	Pt/0,1%Nb-W ox	160°C, 1MPa, 12h, 10 wt% glicerol	Batelada	45	28	12	Yang et al. (2018b)
57	Pt-HSiW/ZrO <sub>2</sub>	180°C, 5MPa, 0,09h-1, 10 wt% glicerol	Leito fixo	24	48	12	Zhu et al. (2013b)
58	Pt-10WO <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	483K, 50h, 3 g glicerol / 27 g H <sub>2</sub> O	Batelada	43	26	11	Shi et al. (2018a)
59	Pt-20% WO <sub>x</sub> / SAPO-34	483K, 6MPa, 50h, 10 wt% glicerol	Batelada	48	19	9	Shi et al. (2018b)
60	Pt/WO <sub>x</sub> /AlOO H	140°C, 0,5MPa, 12h, 10 mmol glicerol / 30 mL H <sub>2</sub> O	Batelada	37	21	8	Uttraporn; Praserthdam (2019)
61	Pt/5WO <sub>3</sub> / 10TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	453K, 5,5MPa, 12h, 10 wt% glicerol	Batelada	15	51	8	Gong et al. (2010)
62	Pt/m-WO <sub>3</sub>	180°C, 5,5MPa, 12h, 10 wt% glicerol	Batelada	18	39	7	Liu et al. (2012)
63	Pt/ZrW	180°C, 8MPa, 18h, 4 g glicerol / 36 g H <sub>2</sub> O	Batelada	10	31	3	Zhou et al. (2017)

Fonte: Atualizado de Ruy et al. (2021)

A maioria dos trabalhos listados na Tabela 3 mostram que platina foi introduzida junto com o óxido de tungstênio WO<sub>3</sub>, estando presente na maior parte dos catalisadores bifuncionais utilizados na reação de hidrogenólise seletiva do glicerol. O WO<sub>3</sub> possui sítios ácidos de Brønsted fracos que desempenham um papel chave na hidrogenólise seletiva de 1,3-PDO. A quantidade de sítios ácidos fracos (WO<sub>3</sub>) deve estar em uma

proporção definida com o número de sítios metálicos ativos para aumentar a seletividade do 1,3-PDO. Grande quantidade de sítios fracos ou a presença de sítios ácidos fortes são prejudiciais pois levam a hidrogenólises consecutivas, diminuindo a seletividade ao 1,3-PDO (RUY et al., 2021).

Os óxidos de rênio ( $\text{ReO}_x$ ) e tungstênio ( $\text{WO}_x$ ) demonstraram exercer o melhor efeito na conversão seletiva de glicerol em 1,3-PDO (LIU et al., 2019b; RINALDI, 2015). Por exemplo, os catalisadores de Pt promovidos por  $\text{WO}_3$  e os catalisadores de Ir ou Rh promovidos por  $\text{ReO}_x$  são eficazes na formação de 1,3-PDO entre os materiais relatados (EDAKE et al., 2017; FANG; SMITH JR.; QI, 2017; JIANG et al., 2016).

De acordo com a Tabela 3, a maioria dos trabalhos desenvolveram estudos utilizando o  $\text{WO}_3$  como suporte apresentando bons rendimentos (acima de 40%) (WANG et al., 2021; ZHAO et al., 2022; LIU et al., 2012; MIZUGAKI et al., 2012; WANG et al., 2016; YANG et al., 2018a, 2018b; ZHAO et al., 2017). Em alguns estudos, entre os trabalhos que utilizaram o  $\text{WO}_3$  como cocatalisador, os catalisadores Pt- $\text{WO}_x$ /t- $\text{ZrO}_2$ , Pt-10 $\text{WO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 2Pt-x $\text{WO}_3$ /TiP também apresentaram bons rendimentos (FAN et al., 2017; PONNALA et al., 2022; ZHU et al., 2015).

O alumínio, principalmente na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , possui maior área superficial que o  $\text{WO}_3$  e atua como uma “âncora” para fixação do reagente, devido à presença de grupos hidroxila na sua superfície, provando ser um dos melhores suportes para catalisadores. A incorporação do óxido de alumínio como fase ativa no catalisador tem levado a razoáveis rendimentos de 1,3-PDO, alcançando 40% com Pt- $\text{AlO}_x$ / $\text{WO}_3$  (MIZUGAKI et al., 2012), 42,4% com Pt- $\text{WO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ZHU et al., 2015) e 66% com Pt/ $\text{WO}_x$ / $\text{AlOOH}$  (ARUNDHATHI et al., 2013). Constatou-se que catalisadores baseados na combinação de Pt,  $\text{WO}_3$  e alumina foram os mais eficazes para a hidrogenólise do glicerol em 1,3-PDO, entretanto, há outros catalisadores com resultados equivalentes baseados em argilas acidificadas e de baixo custo (NAKAGAWA; TAMURA; TOMISHIGE, 2014; SAMUDRALA; KANDASAMY; BHATTACHARYA, 2018).

A Tabela 4 apresenta estudos considerando o irídio como fase metálica ativa associada ao rênio na forma de metal ou óxido, sendo  $\text{SiO}_2$  o suporte mais utilizado (COIMBRA CHARÃO; PISKE; IKEHATA, 2021). Os estudos foram listados em ordem decrescente de rendimento.

Tabela 4: Catalisadores utilizados na produção do 1,3-PDO contendo irídio na fase ativa

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
64	Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub>	393K, 8MPa, 36h, 80 wt% glicerol	Batelada	81	47	38	Nakagawa et al. (2010)
65	0,1Re/Pt/WOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	413K, 1MPa, 1h-1, 5 wt% glicerol	Leito fixo	68	49	33	Wang et al. (2016b)
66	Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub> + H-ZSM-5	393K, 8MPa, 36h, 80 wt% glicerol	Batelada	75	44	33	Nakagawa et al. (2012)
67	Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub>	393K, 8MPa, 24h, 67 wt% glicerol	Batelada	69	47	32	Liu et al. (2019b)
68	Ir-ReOx/rutile	393 K, 8 MPa, 5 wt%	Batelada	31	72	22	Liu et al. (2019a)
69	Ir-Re/KIT-6-CR	120°C, 8MPa, 12h, 20 wt% glicerol	Batelada	63	35	22	Deng et al. (2015a)
70	Ir-Re/D-ASA-2.0	120°C, 8MPa, 12h, 20 wt% glicerol	Batelada	55	39	21	Deng et al. (2015b)
71	Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub>	403K, 8MPa, 0,5h-1, 80 wt% glicerol	Leito fixo	61	31	19	Luo et al. (2016)
72	Ir-ReOx/ SiO <sub>2</sub>	393K, 8MPa, 12h, 67 wt% glicerol	Batelada	23	58	13	Amada et al. (2011)
73	Ru-Ir-ReOx/SiO <sub>2</sub>	393K, 8MPa, 4h, 4 g glicerol / 2 g H <sub>2</sub> O	Batelada	23	54	12	Tamura et al. (2014)
74	Ir-ReOx/ H-ZSM-5	220 °C, 4 MPa	Batelada	14,9	19	2,8	Chanklang et al. (2022)

Fonte: Atualizado de Ruy et al. (2021)

O interesse no desenvolvimento de novos catalisadores bifuncionais envolvendo a associação de um metal do grupo da platina e óxidos metálicos oxofílicos inclui o Ir e óxido de Re, que representam uma alternativa para a Pt e óxido de W. Assim como a platina, o irídio também decompõe os átomos de hidrogênio e pode atuar como sítio metálico. O ReOx desempenha papel semelhante ao WOx, ancorando a hidroxila 1 do glicerol, formando um alcóxido terminal fortemente ligado e protonando a hidroxila 2. Porém, de acordo com a análise das tabelas, a combinação de Pt e W ainda é mais eficaz do que a de Ir e Re para produzir o 1,3-PDO (RUY et al., 2021).

O catalisador Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub>, relatado pela primeira vez por Nakagawa et al. (2010), é o mais eficaz para a hidrogenólise do glicerol em 1,3-PDO entre os catalisadores contendo rênio, alcançando rendimento de 38%. A atividade catalítica do Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> é muito maior do que a dos catalisadores Pt-W-Al, o que leva à perda de seletividade ao 1,3-PDO, pois o 1,3-PDO sofre reações consecutivas que produzem, principalmente, o 1-propanol como subproduto (NAKAGAWA; TAMURA; TOMISHIGE, 2014).

Entretanto, os catalisadores contendo Ir e óxido de Re têm potencial para serem utilizados na reação de hidrogenólise do glicerol, pois, percebe-se que apresentam boa seletividade ao 1,3-PDO (Tabela 4) quando comparados aos estudos de catalisadores contendo Pt e WOx, entretanto, apresentam conversões menores (Tabela 3), o que levaria a um projeto de processo com maior reciclo.

A Tabela 5 também foi obtida de Ruy et al. (2021) e apresenta estudos que consideram outros metais ativos (tais como o Cu, o Ni e o Zr) associados a uma fase ácida presente em diferentes suportes.

Tabela 5: Catalisadores utilizados para a produção do 1,3-PDO contendo outros metais ativos

	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições</b>	<b>Reatores utilizados</b>	<b>X (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>R (%)</b>	<b>Referências</b>
75	NiRe(7)/MS	393K, 1MPa, 4h,	Batelada	98	47	46	Gebretsadik et al. (2017)
76	10Cu-20H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	210°C, 0,54MPa, 0,1h-1	Leito fixo	83	32	27	Huang et al. (2009)
77	Ni/CeO <sub>2</sub> _Us	230 °C, 20 bar, 10 vol%	Batelada	54,3	52,7	19,5	Syuhada et al. (2021)
78	IrOx/ H-ZSM-5_100	453K, 8MPa, 12h, 10 wt% glicerol	Batelada	22	70	15	Wan et al. (2019)
79	Ni-Zr/H-beta	200°C, 600psi, 10h, 20 wt% glicerol	Batelada	77	14	11	Kant et al. (2017)
80	Cu-WOx-TiO <sub>2</sub>	453K, 3,5MPa, 10h, 10 wt% glicerol	Batelada	13	32	4	Li et al. (2018)

Fonte: Atualizado de Ruy et al. (2021)

Alguns trabalhos buscam substituir os metais nobres (Pt, Ir e Re) por outros de menor custo tais como o Cu, o Ni e o Zr. Kant (2016) e Li et al. (2018) utilizaram o cobre como metal para ativação da molécula de hidrogênio. Entretanto, a seletividade ao

1,3-PDO foi baixa e produziu quantidades consideráveis de 1,2-PDO. Huang et al. (2009) impregnaram cobre com heteropoliácido contendo tungstênio, mas com baixo rendimento. Gebretsadik et al. (2017) estudaram catalisadores contendo níquel aditivado com Cu, Re, V e W. Verificou-se que os catalisadores contendo Ni-Cu, Ni-V e Ni-W com ou sem a presença de Re foram mais seletivos a formação de 1,2-PDO. Quando o Ni foi dopado (7%) apenas com rênio (NiRe /MS) e suportado em saponita mesopora, obteve-se uma alta conversão e moderada seletividade ao 1,3-PDO, usando como reagente o glicidol (uma molécula derivada do glicerol).

## 2.6. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO DO 1,3-PDO

O alto ponto de ebulição e hidrofiliçidade são as principais razões que dificultam a separação e purificação do 1,3-PDO. O diálcool entra em ebulição a 214 °C à pressão atmosférica, o que torna dispendiosa sua separação por destilação simples devido ao alto consumo de energia (XIE et al., 2016). A afinidade do 1,3-PDO com água dificulta a aplicação de um solvente orgânico para removê-lo da fase aquosa em uma extração simples (MALINOWSKI, 1999). Assim, é desejável buscar métodos alternativos para recuperação e purificação do 1,3-PDO. Para isso, é importante avaliar a combinação dessas operações unitárias com outros métodos de separação, como a extração reativa, a extração por duas fases aquosas, a destilação extrativa e a reativa.

### 2.6.1. Extração simples

A extração líquido-líquido pode reduzir significativamente o custo da separação do produto comparado à destilação simples. Porém, a seleção de um solvente adequado é um fator crucial nesse processo, sendo necessário extratores com alto coeficiente de distribuição e seletividade (MALINOWSKI, 1999).

Malinowski (1999) fez uma triagem preliminar de vários solventes possíveis para o sistema através do software *Extractant Screening Program* (ESP), e após isso, realizou testes experimentais com os solventes selecionados, tais como álcoois (pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol) e aldeídos (hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal). Porém, uma grande discrepância foi encontrada entre os valores preditos pelo software e os experimentais. Além disso, analisando os dados experimentais, verificou-se que esses solventes orgânicos não são eficazes para a extração do 1,3-PDO da fase aquosa. No entanto, o software, baseado no modelo de

contribuição de grupos, UNIFAC, embora não tenha sido eficaz para descrever os dados reais para esse sistema, representa uma ferramenta eficiente para rastrear possíveis agentes extratores para outro sistema.

Boonsongsawat et al. (2010) e Kaur, Srivastava, Chand (2015) realizaram experimentos utilizando o acetato de etila como solvente para extrair o 1,3-PDO de soluções aquosas, obtendo resultados superiores quando comparados aos de Malinowski (1999).

Boonsongsawat et al. (2010) utilizaram o acetato de etila para extração do 1,3-PDO contido em soluções aquosas oriundas de processos fermentativos. O coeficiente de distribuição de 1,3-PDO extraído de cultivo fermentativo atingiu 0,14 a 303,15K. Em outro experimento, o etanol e o acetato de etila foram adicionados como cossolventes em uma proporção volumétrica de 90 (acetato de etila):10 (etanol). Os resultados apresentaram um aumento do coeficiente de distribuição de 0,14 para 0,20, alcançando 90% de recuperação. O aumento da recuperação do 1,3-PDO foi devido ao aumento da polaridade da mistura à medida que a fração volumétrica de etanol em acetato de etila aumentou.

Kaur, Srivastava, Chand (2015) também utilizaram o acetato de etila para extrair o 1,3-PDO enquanto ele é formado dentro do biorreator. A fermentação extrativa no reator visa corrigir dois problemas: evitar a inibição do substrato, garantindo a concentração adequada de nutrientes no reator ao adicionar o solvente; bem como diminuir a quantidade acumulada de 1,3-PDO formado na solução aquosa durante a fermentação, evitando que o mesmo iniba o rendimento dos microrganismos. Os autores testaram seis solventes experimentalmente: o tributílfosfato, o acetato de etila, o acetato de butila, o álcool oleílico, o ácido oleico e o hexanol; e verificaram que o acetato de etila apresentou melhor resultado na separação de 1,3-PDO no biorreator.

Portanto, verifica-se que solventes polares, como ésteres, são mais eficazes e possuem maior coeficiente de distribuição em comparação com solventes com polaridades menores, como os aldeídos de cadeia linear analisados por Malinowski (1999). Porém, a utilização de solventes orgânicos imiscíveis em água (extração física), como acetato de etila, produz baixas eficiências de separação devido à limitação da solubilidade do 1,3-PDO (MATSUMOTO; NAGAI; KONDO, 2015). Diante disso, visto que a extração simples é um método limitado para extrair o 1,3-PDO, a extração reativa pode ser um método alternativo e vantajoso.

## 2.6.2. Extração reativa

A extração reativa do 1,3-PDO inclui três etapas principais: a reação direta, a extração e a reação reversa. Primeiramente, o 1,3-PDO é convertido em uma substância hidrofóbica por reação química, normalmente a esterificação ou a acetalização, sendo mais facilmente extraído por um solvente orgânico e, posteriormente, obtido pela reação reversa, através de uma hidrólise, recuperando-o da fase orgânica. Porém, a extração reativa é caracterizada por um procedimento complexo e de baixa recuperação do produto na reação reversa (LI et al., 2019; XIE et al., 2016). Além disso, a extração reativa pode dar origem a várias reações colaterais, o que resulta em redução da eficiência de separação do 1,3-PDO, além de utilizar catalisadores caros e com dificuldade de reuso, a exemplo de resinas poliméricas de troca catiônica (LI et al., 2019a). Por isso, a seleção dos reagentes, dos catalisadores e dos solventes apropriados é essencial para uma extração reativa mais eficiente. A Tabela 6 mostra os trabalhos que utilizaram a reação extrativa para recuperação do 1,3-PDO oriundo de soluções aquosas resultante de processos fermentativos.

Tabela 6: Extração reativa para recuperação do 1,3-PDO produzido a partir de processos fermentativos

Reagentes (conversão)	Catalisadores	Solventes (recuperação)	Autor
Acetaldeído (98%)	Resina de troca iônica Amberlite	Etil-benzeno (75%), o-xileno (72%) e tolueno (76%)	Malinowski (2000)
1-Butanal (96%), 1-hexanal, 1-octanal e benzaldeído	bis (tri-fluoro-metil-sulfonil) imida de trioctil (ácido propil-3-sulfônico) amônio	o o-xileno, o ciclo-hexano, o butilbenzeno, o etilbenzeno, o tolueno, o 1-decanol e o 1-octanol	Matsumoto; Nagai; Kondo (2015)
Acetaldeído (92%)	base de naftaleno acidificado com ácido sulfúrico	Etil-benzeno (83%)	Boonoun et al. (2010)
Propionaldeído Butiraldeído, Isobutiraldeído	Ácido sulfúrico	Propionaldeído (65%), Butiraldeído (85%) e Isobutiraldeído (87%)	Hao; Liu; Liu (2005)
Acetaldeído (90%–98,8%)	Resina de troca catiônica HD-8	o-xileno (80,6%)	Fang; Zhou (2006)

Fonte: Elaboração própria

Malinowski (2000), após confirmar que aldeídos e álcoois não são solventes eficazes na extração simples de 1,3-PDO em seu trabalho anterior (MALINOWSKI,

1999), usou o acetaldeído como reagente em uma reação extrativa para formar o 2-metil-1,3-dioxano (2-MD). A reação foi catalisada pela resina catiônica Amberlite IR-120, que apresenta propriedades ácidas, e analisou a eficiência de três solventes (etilbenzeno, o-xileno e tolueno) para extrair o 2-MD, sendo o tolueno o mais eficiente. A conversão da reação de acetalização foi de 98%, porém, a recuperação do 1,3-PDO atingiu apenas 75%.

Fang, Zhou (2006) e Qi et al. (2012) estudaram a cinética da reação de acetalização do 1,3-PDO utilizando o acetaldeído e o butiraldeído, como reagentes, para produzir o 2-MD e o 2-propil-1,3-dioxano (2-PD), respectivamente, com ambas as reações catalisadas pela resina catiônica HD-8. Ambos os trabalhos validaram um modelo macro cinético para essas reações extrativas a partir dos dados experimentais correspondentes, utilizando reagentes e solventes diferentes. O solvente utilizado por Fang e Zhou (2016) foi o o-xileno, apresentando recuperação de 80,6%, enquanto que Qi et al. (2012) utilizaram o butiraldeído, sendo este aplicado tanto reagente como solvente. Porém, Qi et al. (2012) não realizaram a posterior recuperação do 1,3-PDO.

Hao; Liu; Liu (2005) também propuseram um modelo cinético da reação de acetalização do 1,3-PDO utilizando, não somente o butiraldeído, mas também o propionaldeído e o isobutiraldeído, aplicados tanto como reagentes quanto extratores. Além disso, eles desenvolveram um processo de separação de 1,3-PDO em fluxo contínuo por extração reativa. Dos aldeídos, o isobutiraldeído foi o que promoveu maior recuperação de 1,3-PDO, com 87%, seguido do butiraldeído (85%) e do propionaldeído (65%). O butiraldeído apresentou ser o melhor solvente, pois, além de promover boa recuperação do produto, apresenta a menor solubilidade na solução aquosa, com 7 g/100 g, comparado ao butiraldeído (11 g/100 g) e ao propionaldeído (30 g/100 g).

Matsumoto; Nagai; Kondo (2015) também avaliaram a utilização de quatro aldeídos como reagentes (1-butanal, 1-hexanal, 1-octanal e benzaldeído) utilizando como catalisador o ácido hidrofóbico de líquido iônico, abreviado do inglês (HBAIL), o bis (tri-fluoro-metil-sulfonil) imida de trioctil amônio (ácido propil-3-sulfônico). Os autores testaram também seis solventes orgânicos diferentes: o o-xileno, o ciclo-hexano, o butilbenzeno, o etilbenzeno, o tolueno, o 1-decanol e o 1-octanol. Desses, o 1-butanal como reagente e o tolueno como solvente foram os que resultaram na melhor conversão de 1,3-PDO, com 96%. Porém, os autores não avaliaram a recuperação do produto (MATSUMOTO; NAGAI; KONDO, 2015).

Visando buscar um catalisador de menor custo em relação à resina de troca iônica, Hao; Liu; Liu (2005) e Boonnoun et al. (2010) utilizaram o ácido clorídrico e um novo catalisador à base de naftaleno acidificado com ácido sulfúrico, respectivamente, para catalisar a reação do 1,3-PDO. Boonnoun et al. (2010), testaram o novo catalisador na reação de acetalização do acetaldeído e o 1,3-PDO tendo o etilbenzeno como solvente, resultando em uma conversão de 92%.

Conforme os estudos de extração reativa, verifica-se que somente os aldeídos têm sido estudados como reagentes para a reação direta. Isso é devido a uma alta conversão de 1,3-PDO na formação de dioxanos correspondentes. As fortes propriedades hidrofóbicas dos dioxanos permitem ser extraídos em soluções orgânicas (HAO; LIU; LIU, 2005). Os catalisadores mais eficientes são as resinas de troca iônica, além de serem heterogêneos e facilmente separados da mistura. Porém, catalisadores homogêneos como ácido clorídrico também são eficazes na conversão. Já entre os solventes utilizados, o mais eficiente na recuperação do dioxano correspondente foi o butiraldeído, que além de bom extrator, possui baixa solubilidade na fase aquosa.

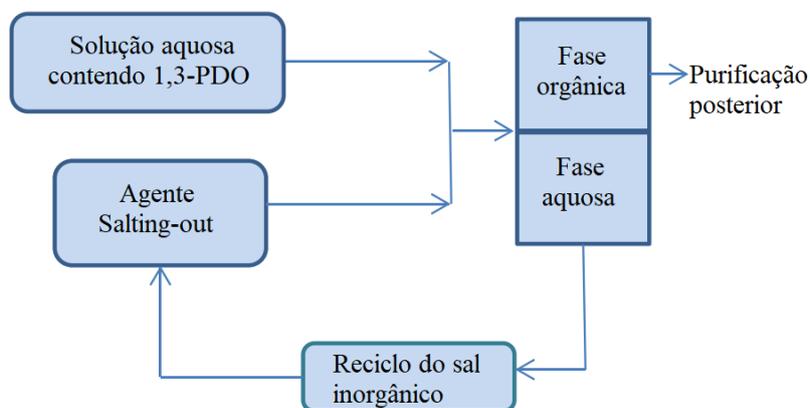
### **2.6.3. Extração por Duas Fases Aquosas**

Outra alternativa para a extração simples é a Extração por Duas Fases Aquosas, do inglês *Aqueous Two-Phase Extraction* (ATPE), também chamada de *Salting-Out Extraction* (SOE). A SOE é usada para extrair um produto hidrofílico contido numa solução aquosa com a ajuda de um sal inorgânico como agente de salga, adicionando também outro solvente orgânico como extrator (LI et al., 2019a). Este método tem sido investigado para a extração de solutos polares, como álcool ou ácidos produzidos em fase aquosa, como o 1,3-PDO, o 2,3-butanodiol, o ácido láctico e o ácido succínico. Por essa razão, a ATPE vem sendo estudada também visando separar 1,3-PDO, contido em soluções aquosas, obtido de rotas biotecnológicas a partir do glicerol (LI et al., 2019a; WISCHRAL et al., 2018).

Os sais inorgânicos adicionados à mistura devem ser mais hidrofílicos que o 1,3-PDO, levando a uma diminuição da solubilidade aquosa do produto, fazendo com que o mesmo seja recuperado em uma concentração mais alta na fase orgânica (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018). No entanto, o coeficiente de distribuição do 1,3-PDO muda significativamente a depender da combinação do sal inorgânico e solvente orgânico adicionados ao sistema, otimizando suas concentrações para obter o maior coeficiente de partição e rendimento de recuperação do 1,3-PDO (WISCHRAL et al., 2018). Nesse

questo, muitos autores têm estudado a seleção do sal inorgânico mais eficaz para o processo de separação de 1,3-PDO por SOE (RUKOWICZ; ALEJSKI; MIESIĄC, 2014; VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018; WISCHRAL et al., 2018). O esquema desse processo é mostrado na Figura 13.

Figura 13: Fluxograma de uma Extração por Duas Fases Aquosas



Fonte: Xie et al. (2016)

A partição de 1,3-PDO na fase orgânica e aquosa depende da polaridade do solvente orgânico utilizado. Quanto maior a polaridade do solvente, maior a recuperação do 1,3-PDO na fase orgânica, pois solubilidade desse solvente na fase aquosa é muito maior do que a solubilidade do 1,3-PDO na mesma fase. Foi avaliado o uso de aldeídos (grupo cetona) e álcoois (grupo hidroxila) contendo solventes inorgânicos para extração do 1,3-PDO, mas os aldeídos possuem maior custo para serem ampliados em escala industrial (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018). Uma vantagem do solvente orgânico hidrofílico é devido à fácil recuperação após a evaporação, além de oferecer menor risco de toxicidade em comparação aos solventes tradicionais (WISCHRAL et al., 2018). A Tabela 7 apresenta os solventes orgânicos e inorgânicos que vêm sendo utilizados na recuperação do 1,3-PDO contido em soluções aquosas.

Tabela 7: ATPE para recuperação de 1,3-PDO produzido por processos fermentativos

Solvente orgânico	Solvente inorgânico	Recuperação da fase orgânica	Autor
Etanol	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	98,1%	Li; Teng; Xiu (2011)
Etanol	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97,9%	Li et al. (2013)
Etanol	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93,7%	Gong et al. (2009)

Solvente orgânico	Solvente inorgânico	Recuperação da fase orgânica	Autor
Etanol	$K_2HPO_4$	90,3%	Fu; Sun; Xiu (2013)
Metanol, etanol, 2-propanol e acetona	$K_2HPO_4$ , $Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$ , $(NH_4)_2SO_4$ , $NaHPO_4$ , $K_3PO_4$ e $C_6H_5NaO_7$	$K_2CO_3$ /Etanol (97%)	Wischrál et al. (2018)
Metanol, etanol, 2-propanol, n-propanol	$K_2HPO_4$ , $(NH_4)_2SO_4$ , $NaH_2PO_4$	$K_2HPO_4$ /etanol (97,82%)	Aydođan et al. (2010)
Acetona, etanol e 2-propanol	$NaCl$ , $(NH_4)_2SO_4$ e $K_2HPO_4$	Acetona/ $(NH_4)_2SO_4$ (91,0%) e acetona/ $K_2HPO_4$ (93,8%)	Rukowicz; Alejski; Miesiac (2014)
2-propanol	$K_2CO_3$ e $K_2CO_3:K_2HPO_4$	$K_2CO_3$ (97,69%) e $K_2CO_3:K_2HPO_4$ (98,27%)	Vivek; Pandey; Binod (2018)
2-propanol	$K_2CO_3$	92,4%	Song et al. (2013)
Pentanol	$Na_3PO_4$	72,0%	Wu; Wang (2012)
n-butylacetato	$NaH_2PO_4$	95,5%	Li et al. (2019)
Líquido iônico contendo compostos de piperidínio	$K_2HPO_4$	95,0%	Lee et al. (2016)
Fase orgânica da fermentação	$K_4P_2O_7$	Alta recuperação	Xie et al. (2016)
Ânions e cátions orgânicos	$K_2HPO_4$ e $KH_2PO_4$	-	Müller; Górak, (2012)

Fonte: Elaboração própria

Li et al. (2013) utilizaram um sistema de  $Na_2CO_3$ /etanol para separação do 1,3-PDO produzido a partir do caldo de fermentação, realizando também a simulação desse processo visando aplicação em escala industrial. O sistema recuperou 97,9% do produto, além de remover simultaneamente as células, proteínas, ácidos orgânicos e água. Além disso, o etanol também extrai quantidades significativas de 2,3-butanadiol e ácido láctico. A simulação do processo, usando o programa PRO/II, mostrou que o uso do ATPE reduziu 75,1% do gasto energético em relação ao processo de separação de cristalização por diluição de álcool (ADC), o qual separa o 1,3-PDO por cristalização, concentrando a solução utilizando álcool.

Fu; Sun; Xiu (2013) propuseram um processo contínuo em contracorrente de um sistema SOE de  $K_2HPO_4$ /etanol para extração do 1,3-PDO. A extração ocorreu em uma

coluna de leito recheado em que a fase dispersa, contendo a mistura do caldo de fermentação rica no sal inorgânico, e a fase contínua, contendo etanol anidro, foram alimentadas em contracorrente. O coeficiente de partição e recuperação de 1,3-PDO foram investigados variando a vazão da fase dispersa (de 1 a 3 mL/min) e o tamanho do recheio ( $3 \times 3$  mm e  $5 \times 5$  mm). A vazão e o tamanho do recheio que melhor contribuíram para maior extração de 1,3-PDO do caldo de fermentação foi 1 mL/min e  $3 \times 3$  mm, atingindo 90,30%. Além disso, a coluna operou em modo contínuo por 11 h, comprovando boa eficiência e estabilidade da extração.

Li et al. (2009) e Li, Teng, Xiu (2011) também utilizaram o etanol como solvente orgânico. Verifica-se que o sal inorgânico possui papel fundamental na recuperação do 1,3-PDO. Desses, a combinação de  $K_2HPO_4$  / etanol e o  $K_2CO_3$  / etanol foram os mais eficazes, com maior recuperação do produto, 98,1% e 97%, respectivamente.

Embora seja um bom extrator de 1,3-PDO, o etanol não é um solvente adequado, pois grande quantidade de sais, presentes na fase aquosa, são dissolvidos na fase orgânica, o que dificulta a recuperação do solvente. Song et al. (2013) relataram a eficiência de três álcoois como solventes orgânicos em ordem crescente de seletividade de extração do 1,3-PDO: metanol < etanol < isopropanol, na extração de 1,3-PDO (SONG et al., 2013). Entretanto, o uso de metanol em grandes quantidades não é recomendado, devido ao seu caráter explosivo e tóxico (VIVEK; PANDEY; BINOD, 2018). Song et al. (2013) também avaliaram o efeito do sal inorgânico sobre a seletividade de extração do produto e verificaram que  $K_3PO_4 < K_2HPO_4 < (NH_4)_2SO_4 < K_2CO_3$ . Dessa forma, o sistema  $K_2CO_3$  / isopropanol foi o que melhor separou o 1,3-PDO dos demais ácidos orgânicos contidos na mistura inicial (ácido láctico e acético), obtidos da fermentação do glicerol (SONG et al., 2013).

Rukowicz; Alejski; Miesiąc (2014) fizeram experimentos para selecionar o sistema sal / solvente mais adequado (Tabela 7). Os melhores resultados foram obtidos para os sistemas acetona/ $(NH_4)_2SO_4$  e acetona/ $K_2HPO_4$ , extraíndo 91% e 93,8%, respectivamente, com ambos os sistemas apresentando extração de sais menores que 5%.

Conforme observado na Tabela 7, os sais inorgânicos mais eficazes são o  $K_3PO_4$ , seguido do  $K_2HPO_4$ , para a extração do PDO. A interação desses sais com a água é maior do que a do 1,3-PDO, o que diminui sua solubilidade e torna-se mais fácil de ser recuperado na fase orgânica. No que se refere à aplicação dos solventes

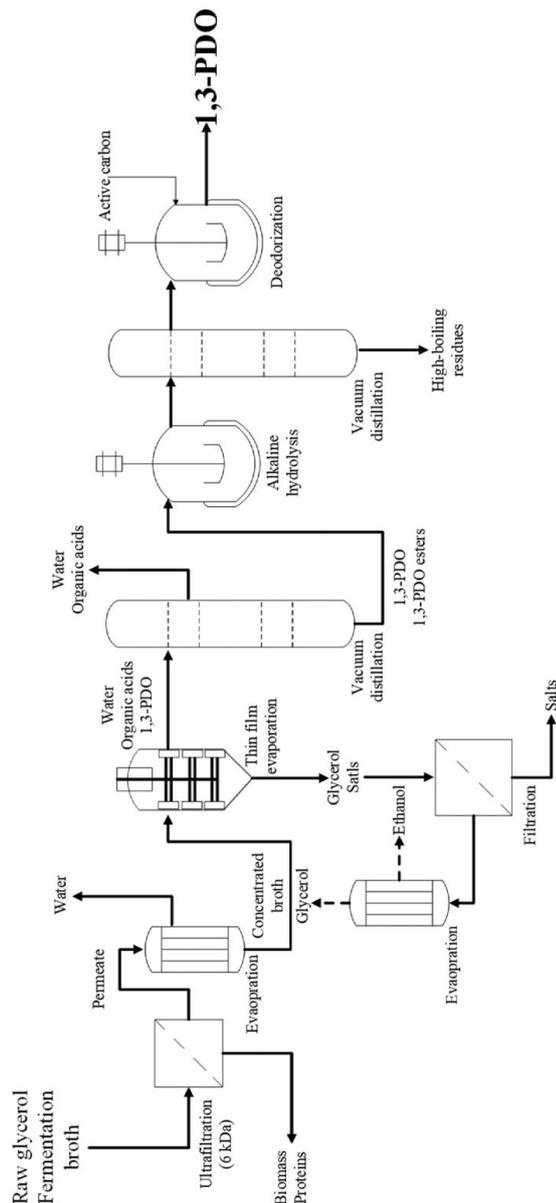
orgânicos, a acetona e o 2-propanol são os melhores solventes, pois além de extrair baixa quantidade de sais, são extratores mais seletivos ao 1,3-PDO em relação a outros subprodutos polares oriundo da fermentação, como o ácido láctico, acético e 2,3-butanodiol.

#### **2.6.4. Destilação a vácuo**

O sistema de separação por destilação a vácuo não é composto por apenas colunas de destilação. Normalmente, um conjunto de operações unitárias são combinados com a destilação à vácuo visando remover previamente as impurezas irrelevantes para aumentar o rendimento da seção de separação da planta. No processo biológico, quando se aplica a destilação a vácuo, é necessário remover, previamente, outros componentes sólidos ou em suspensão contidos na mistura, visando facilitar a retirada posterior do 1,3-PDO. Gao et al. (2007) desenvolveram um processo em escala laboratorial para purificar o 1,3-PDO usando a ultrafiltração para remover as macromoléculas (ácidos nucleicos, polissacarídeos e proteínas), seguida da precipitação por adição de etanol para cristalizar os sais (orgânicos e inorgânicos) presentes na mistura e as macromoléculas residuais, removendo-os em seguida por centrifugação. Por fim, o etanol e a água foram separados do produto por evaporação e destilação a vácuo, respectivamente. Esse processo foi eficaz na remoção das macromoléculas e sais, porém, é bem específico para a recuperação de 1,3-PDO por fermentação (WANG et al., 2015).

Zhang et al. (2021) propuseram um processo biotecnológico experimental em escala laboratorial que compreendeu três etapas: a purificação do glicerol bruto, a fermentação e separação do 1,3-PDO por destilação a vácuo. Antes da etapa de purificação do produto, a biomassa e proteínas foram previamente separadas por ultrafiltração, seguida da cristalização de sais e ácidos orgânicos (como ácido acético e butírico) gerados na fermentação. A destilação a vácuo ocorreu a condições de 120 °C e 20 mili bar). O fluxograma é mostrado na Figura 14.

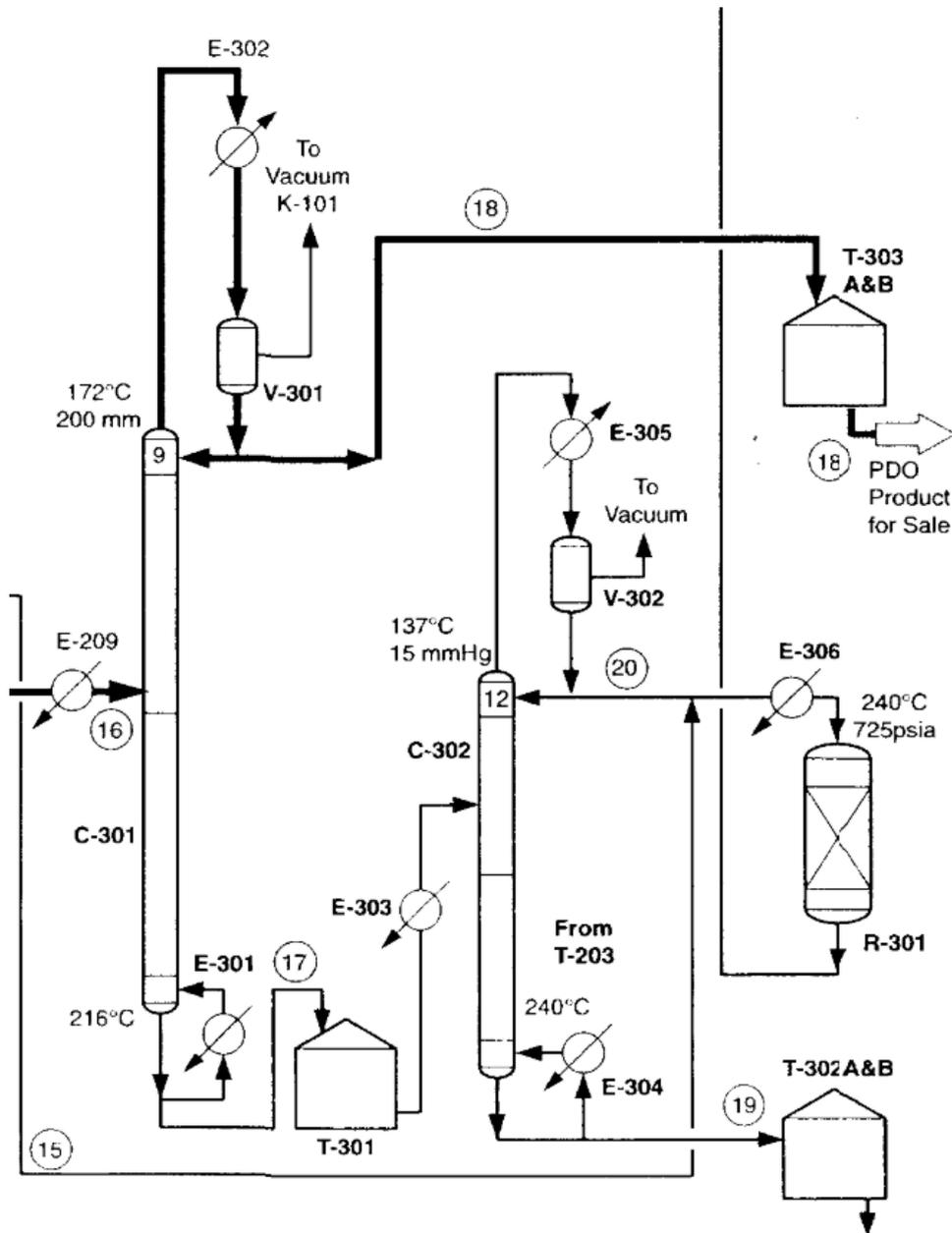
Figura 14: Seção de purificação do 1,3-PDO obtido a partir da acroleína (Degussa-Dupont)



Fonte: Zhang et al. (2021)

Similarmente, nos processos químicos, uma separação prévia dos subprodutos deve ser implementada para aumentar o rendimento da separação de um produto por destilação a vácuo. Para o caso do glicerol, os ácidos graxos e os sólidos são previamente separados antes de purificar o triálcool por destilação a vácuo. Quando possível de implementar, a destilação a vácuo normalmente é a mais simples para promover uma separação pois já é uma tecnologia bem consolidada atualmente. Para o caso do processo industrial de produção de 1,3-PDO a partir da acroleína (Degussa-Dupont), utiliza-se um vácuo parcial em uma coluna de remoção de água como principal operação unitária, como mostrado na Figura 15 (SRI CONSULTING, 1999).

Figura 15: Seção de purificação do 1,3-PDO no processo Degussa-Dupont a partir da acroleína



Fonte: SRI Consulting (1999)

Como exemplo, a coluna de destilação a vácuo C-301 separa principalmente o 1,3-PDO e a água nas condições de 200 mmHg e 172 °C no topo.

## 2.7. ETAPAS DE UMA ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta que avalia os impactos ambientais de um produto, serviço ou processo ao longo de sua vida útil. ACV pode ser definido como a montagem e estimativa de entradas e saídas de recursos, os potenciais impactos ambientais de um sistema de produto, incluindo seus processos e projetos, ao

longo de seu ciclo de vida (NWODO; ANUMBA, 2019). O termo sistema pode se referir a um produto, serviço ou processo. Para realizar uma ACV, quatro etapas são aplicadas ao sistema e elas estão bem documentadas na série ISO 14040. A interligação dessas etapas é mostrada na Figura 16.

Figura 16: Etapas de uma ACV



Fonte: ISO 14040

A primeira etapa, Definição de Meta e Escopo, consiste em definir o objetivo principal do estudo de ACV e caracterizar o sistema a ser analisado. A próxima etapa, Inventário do Ciclo de Vida (ICV), consiste em quantificar as entradas, por exemplo, matérias-primas e eletricidade, e saídas, por exemplo, emissões e resíduos sólidos do sistema. A terceira etapa de uma ACV é a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV). Nesta etapa, os impactos ambientais do sistema em estudo são calculados por meio da conversão do inventário levantado na etapa anterior em impactos ambientais. A última etapa, denominada Interpretação dos Resultados, consiste em analisar e interpretar os resultados das três etapas anteriores (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019).

### **2.7.1. Definição de objetivo e escopo**

Na etapa de Definição de Meta e Escopo, uma sequência de pontos deve ser definida, tais como: o objetivo da ACV, a unidade funcional e a fronteira da aplicação da ACV. Um estudo de ACV pode ser classificado como autônomo ou comparativo. Em um estudo autônomo, a avaliação do ciclo de vida é aplicada a apenas um sistema para avaliar seus impactos ambientais, enquanto em um estudo comparativo de ACV, a avaliação do ciclo de vida é aplicada a dois ou mais sistemas e os impactos ambientais dos sistemas são aplicados para comparação.

A unidade funcional de uma ACV representa uma referência quantitativa básica para o qual todos os resultados são apresentados. A referência pode ser classificada de acordo com a propriedade que o sistema mensura, a exemplo das entradas e saídas do sistema em estudo. Para sistemas de processos químicos, todas as correntes materiais ou energéticas podem ser expressas por uma unidade funcional de 1 kg de produto final (MATUSTÍK; HNÁTKOVÁ; KOCÍ, 2020).

A fronteira de uma ACV é definida pelas etapas do ciclo de vida que estão sob análise. Uma ACV pode ser calculada normalmente em quatro limites principais do sistema. O primeiro é o *cradle-to-grave* (do berço ao túmulo), que considera todo o ciclo de vida de um sistema, desde a extração de matérias-primas até o descarte e reciclagem do produto. A fronteira *cradle-to-gate* (do berço ao portão) é o segundo, que considera todas as etapas desde a extração da matéria-prima até uma certa etapa ao longo de uma ACV, podendo ser, por exemplo, até a fabricação de um produto em uma planta (portões da fábrica) ou até os descartes de efluentes, resíduos ou emissões em estações de tratamento. O *gate-to-gate* (do portão ao portão) considera apenas uma única etapa do ciclo de vida, como entrega ou uso do produto, por exemplo. O *gate-to-grave* (do portão ao túmulo) considera as últimas etapas do ciclo de vida, a exemplo do uso e descarte do produto em análise (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019).

### **2.7.2. Análise de inventário (ICV)**

Na etapa do ICV, há uma análise do inventário, que envolve a coleta dos dados de entradas e saídas que devem ser consideradas conforme a fronteira do sistema definida na etapa anterior. Esses dados estão disponíveis em bancos de dados, tais como o Ecoinvent, Agro-footprint e European, que são encontrados em diversos softwares

existentes no mercado que permitem modelar o sistema em estudo e realizar a ACV (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019). Para um processo industrial, a coleta de dados inclui a demanda de energia, as matérias-primas, os insumos auxiliares e físicos utilizados, bem como produtos, coprodutos e resíduos. Os resíduos representam as emissões liberadas no meio ambiente - gases de efeito estufa, impactos tóxicos em um ecossistema, contaminação da água, e outros efeitos (KÖCK; FRIEDL; WUKOVITS, 2023).

O SimaPro é o software ACV mais aplicado e a Ecoinvent é a base de dados mais recorrida para obter o ICV de sistemas. As bases de dados não são a única fonte de dados na etapa do ICV. Vários dos estudos têm usado simulação oriunda de softwares de engenharia para estimar o ICV de processos químicos, tais como o Chemical Process Simulation (CPS), o Aspen Plus<sup>TM</sup> e o Aspen HYSYS<sup>TM</sup>. Além da simulação de processos, alguns estudos usam informações coletadas na literatura, dados da indústria, testes experimentais e investigação no local (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019).

### **2.7.3. Avaliação dos Impactos de Ciclo de Vida (AICV)**

O AICV visa entender e avaliar a magnitude e a significância dos potenciais impactos ambientais de um sistema em estudo a partir do uso de métodos de impactos ambientais tais como o ReCiPe, CML, TRACI, IMPACT 2002+, Eco-Indicator 99, entre outros. Os métodos de AICV convertem os dados de inventário coletados na etapa anterior em impactos ambientais na forma de categorias de impacto, que é a entidade que representa aspectos ambientais (por exemplo, aquecimento global, oxidação fotoquímica, ecotoxicidade aquática, extração mineral, toxicidade humana, fontes não renováveis (CARVALHO et al., 2014).

Entretanto, esses métodos não são padronizados e compreendem diferentes elementos, sendo eles: seleção de categorias de impacto, indicadores de categoria e modelos de caracterização; classificação; normalização; agrupamento; ponderação e análise de qualidade de dados (MIMOSO et al., 2015). Os diferentes elementos de cada método resultam em diferentes cálculos e formas de apresentar seus resultados, o que torna a comparação entre métodos mais difícil (CARVALHO et al., 2014).

Carvalho et al. (2014) apresentaram uma revisão de literatura incluindo 25 métodos para avaliação de impacto ambiental em processos químicos. O método de AICV mais comum utilizado para calcular os impactos ambientais é o ReCiPe, seguido

do CML. Outros métodos utilizados incluem o TRACI, Eco-Indicator 99, Escassez Ecológica, EDIP e EPS. Normalmente, os estudos de ACV têm usado pelo menos dois métodos para a realização da ACV. A escolha do método para calcular uma ACV depende do objetivo da ACV, do sistema, de suas categorias de impactos e do local onde se pretende realizar o estudo. Os métodos calculam os resultados dos impactos ambientais, cuja interpretação é interpretada no próximo item.

#### **2.7.4. Interpretação dos Resultados (IR)**

A Interpretação dos Resultados é a quarta e última etapa da ACV. Nessa etapa, os resultados são interpretados a partir da identificação de *hotspots* e da identificação as categorias de impacto responsáveis pela maioria dos impactos ambientais. O termo *hotspots* se refere a locais ou etapas dentro de um processo industrial que estão associados a altos impactos ambientais. Ao identificar os *hotspots*, os estudos de ACV podem propor ações de *retrofitting* em processo industrial que minimizariam os impactos ambientais. Na identificação de categorias de impacto mais críticas do processo, a eficiência de tais ações podem ser avaliadas, e, para identificá-las, é necessário normalizar os resultados para que possam ser ajustados e terem dimensões comuns, já que as categorias de impacto são expressas em diferentes unidades. Os resultados normalizados são então analisados por meio de uma análise de Pareto, por exemplo, e as categorias de impacto mais críticas são identificadas (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019). Em uma abordagem comparativa, ambas as rotas são analisadas da mesma forma, e comparadas.

O princípio de Pareto tem sido aplicado a uma ampla gama de áreas, tais como a área de economia, desenvolvimento de software, análise de ciclo de vida, entre outros. O princípio de Pareto sustenta que aproximadamente 80% dos resultados podem ser obtidos a partir de aproximadamente 20% da entrada. Na etapa do RI, o princípio tem sido utilizado para quantificar quantas categorias de impacto devem ser consideradas para representar 80% dos impactos ambientais. Logo, uma futura ação de *retrofitting* pode ser implementada diretamente no processo, a fim de reduzir os impactos ambientais mais críticos (MIMOSO et al., 2015).

Outra ferramenta que também pode ser usada para interpretar os resultados de uma ACV é o *Roadmap for Environmental Impact Retrofit* (REIR), proposto por (MIMOSO et al., 2015). O REIR pode avaliar diferentes alternativas de projeto de *retrofit* de um determinado processo químico ou ser usado para avaliar os resultados de

uma ACV entre duas rotas de produção, resultados esses obtidos a partir dos métodos de ACIV. A ferramenta identifica quais as categorias de impacto que mais diferem entre as rotas avaliadas. A metodologia do REIR consiste em uma sequência de sete etapas, tais como:

1. Comparar de valores de single score e cálculo de valores de desvio relativo e absoluto:

Os *single scores* de cada rota são comparados usando os dois métodos de impacto ambiental selecionados, a exemplo do TRACI e *Environmental Footprint*;

2. Classificar as categorias de impacto ambiental:

As categorias de impacto de cada método são classificadas em ordem decrescente de contribuição, ou seja, da categoria que mais impacta até a que menos impacta;

3. Calcular a *single score* parcial:

As categorias de impacto são introduzidas uma a uma na *single score* parcial cumulativamente na mesma ordem em que foram classificadas na etapa anterior. Por exemplo, a primeira *single score* parcial é o valor da categoria de impacto com a maior contribuição para a single score, enquanto a segunda single score parcial é calculada pela soma da primeira e da segunda categoria de impacto;

4. Calcular o desvio relativo para cada *single score* parcial:

O desvio relativo é calculado para cada *single score* parcial obtido para cada rota;

5. Calcular a sensibilidade ( $\Delta$ ) de cada *single score* parcial e classifique-os do maior para o menor valor:

Para cada desvio relativo, cada sensibilidade é calculada;

6. Selecionar as categorias de impacto: Princípio de Pareto:

Quanto maior a sensibilidade, maior a contribuição dessas categorias na transição entre as rotas analisadas. Assim, cada categoria de impacto é reordenada do valor de sensibilidade mais alto para o mais baixo (ordem decrescente de contribuição)

7. Plano de Ação Futuro:

Um plano de ação futuro consiste em determinar as possíveis soluções para reduzir ainda mais, com base na metodologia aplicada, os impactos ambientais da rota menos impactante.

Devido à grande quantidade de dados necessários para conduzir uma ACV, é importante entender a incerteza de dados coletados no ICV que contribuem na etapa do IR. Além disso, o banco de dados conterá intervalos de variação desses parâmetros, o que permite investigar em detalhes a incerteza nos resultados (NEGISHI et al., 2018). Por essa razão, as normas ISO sugerem que ao realizar uma ACV, uma análise de sensibilidade e de cenários devem ser consideradas, a exemplo de modelos estocásticos, para analisar a incerteza (ISO, 2023).

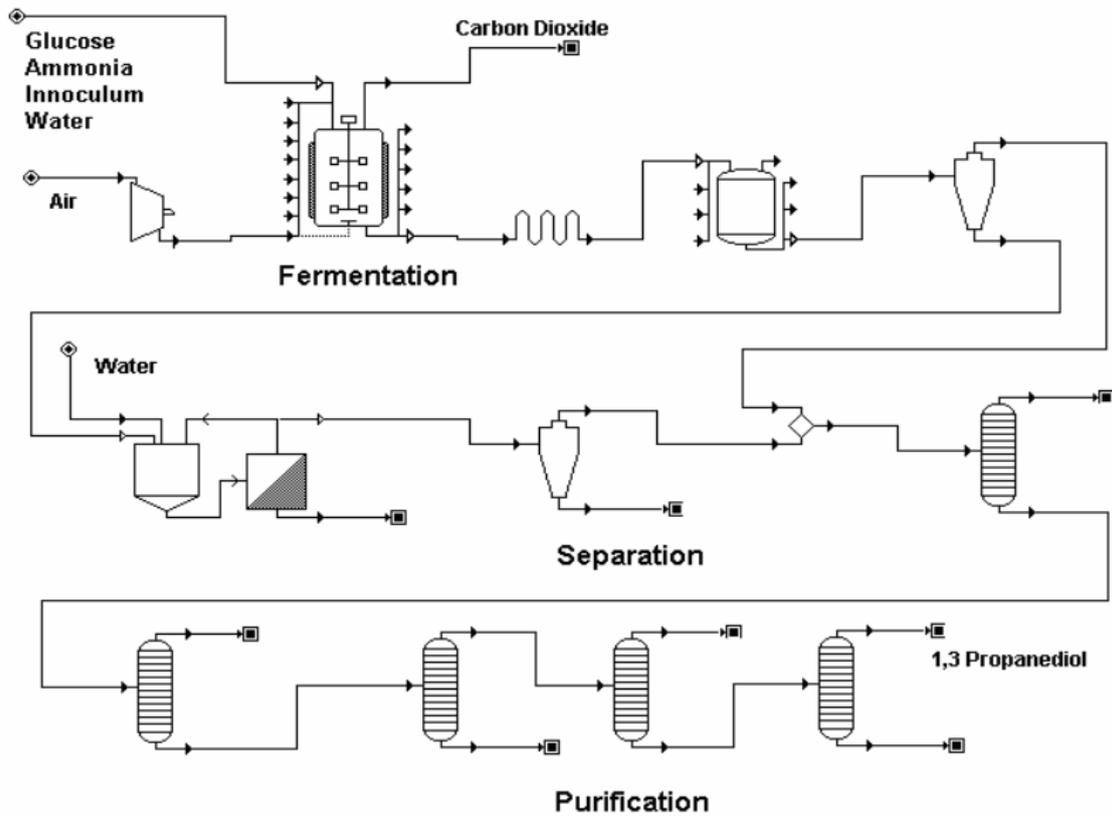
## 2.8. ANÁLISES DE CICLO DE VIDA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO 1,3-PDO

A análise de ciclo de vida de processos de produção de 1,3-PDO tem sido reportada na literatura por Anex e Ogletree (2006) e por Urban e Bakshi (2009). O projeto e a ACV realizados por esses autores são descritos a seguir.

Primeiro, Anex e Ogletree (2006) realizaram uma análise de ciclo de vida de um projeto de processo biotecnológico desenvolvido pelos próprios autores e comparando com a rota da Shell (partindo do óxido de etileno). Em seguida, Urban e Bakshi (2009) realizaram uma ACV comparativa entre as rotas biotecnológica e fóssil na produção de 1,3-PDO.

O design proposto por Anex e Ogletree (2006) (mostrado na Figura 17) foi desenvolvido a partir de dados disponíveis do biocatalisador produzido pela DuPont e seus membros. O biocatalisador consiste em uma cepa de *E. coli* geneticamente modificada contendo genes de *S. cerevisiae*, para produção de glicerol a partir da glicose, e os genes de *K. pneumoniae*, que convertem glicerol em 1,3-PDO.

Figura 17: Fluxograma de processo biotecnológico proposto por Anex e Ogletree (2006)



Fonte: Urban e Bakshi (2009)

Conforme mostrado na Figura 17, os produtos de alimentação do fermentador são glicose, amônia, água, inóculo e ar. Um fermentador de sementes (não mostrado) é usado para cultivar o inóculo do organismo antes de ser alimentado ao fermentador. O uso de energia e recursos no fermentador de sementes é considerado insignificante. A fermentação aeróbica prossegue por 38 horas a 37°C, 1 atm com um volume de trabalho de 130.000 L. O biocatalisador excreta o 1,3-PDO extracelularmente e a mistura pós-reacional (caldo de fermentação) é encaminhada para a unidade de esterilização por calor operada a 140°C para matar os microrganismos. Após a esterilização, o caldo de fermentação é movido para um tanque de armazenamento usado para acumular o 1,3-PDO em batelada. O caldo é então separado por centrifugação, que separa a massa celular dos microrganismos do produto aquoso. O produto aquoso sem os microrganismos passa por uma coluna de desidratação para remover o excesso de água enquanto a massa celular é lavada usando um sistema de diafiltração para separar o 1,3-PDO residual.

Os efluentes da coluna de desidratação e do sistema de diafiltração são combinados posteriormente e direcionados para outra coluna de desidratação, que reduz

a concentração da água de 90% para 20%. A corrente rica em 1,3-PDO é direcionada para o trem de destilação, onde todas as colunas são operadas sob vácuo para reduzir as temperaturas operacionais e minimizar reações indesejadas e degradação do produto. O trem de destilação purifica o 1,3-PDO a uma pureza em massa seco de 99,9%, com teor de glicerol inferior a 50 ppm e pH entre 5,5-7,0.

Esse processo foi simulado no software CHEMCAD para uma capacidade anual de 310 t/ano de 1,3-PDO e a ACV foi realizado a partir do SimaPro. O consumo total de energia desse processo é de 26 MJ/kg de 1,3-PDO, sendo o principal contribuinte para a geração de impactos ambientais. Dessa energia, 26% é utilizada na fermentação, 64% na purificação e 10% na separação.

Visando reduzir os impactos ambientais causados pelo uso da energia fóssil, a redução de energia na etapa de purificação seria uma maneira mais eficiente. Os autores identificaram métodos de separação tais como a extração por solvente e secagem por pulverização com evaporação como possíveis substitutos ao trem de destilação a vácuo. A fermentação é a segunda etapa mais impactante. Como solução, a operação em modo contínuo não somente reduziria a demanda de energia como também aumentaria o rendimento médio do produto. Além disso, isso também contribuiria para o maior rendimento de separação.

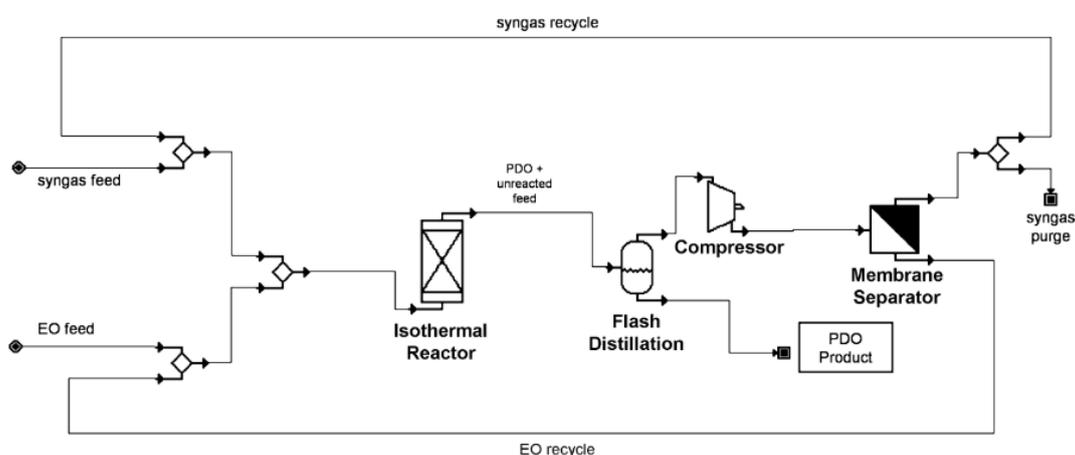
Os autores também fizeram uma comparação da rota biotecnológica proposta com o processo industrial que existiu, isto é, a rota petroquímica de produção do 1,3-PDO a partir do óxido de etileno. Os dados de inventário do ciclo de vida para o processo de óxido de etileno (OE) foram obtidos combinando dados do SimaPro para produção de hidrogênio com dados de produção de gás de síntese na literatura.

A ACV foi aplicada com base na fronteira *cradle-to-gate* considerando que ambas as rotas possuem o mesmo uso, ou seja, a fabricação do PTT, e por isso, possuem os mesmos impactos no fim de vida do produto. No entanto, os autores sugeriram melhorias futuras, utilizando uma fronteira *cradle-to-grave* para uma análise mais completa, incluindo os impactos do uso e da gestão de resíduos. Com base na ACV comparativa das duas rotas estudadas pelos autores, esta avaliação preliminar do ciclo de vida identificou que a produção de 1,3-PDO de base biológica obteve um desempenho ambiental superior comparado com o dos processos baseados em OE, com demanda de energia fóssil 40% menor do que o do processo com base fóssil. Entretanto, há uma incerteza significativa associada à ACV de ambas as rotas, uma vez que são

projetos preliminares e o projeto é simplificado. Os autores não realizaram o cálculo das incertezas.

Urban e Bakshi (2009) também fizeram um ACV comparativo entre a rota fóssil e a rota biotecnológica. Eles propuseram uma alternativa à rota do óxido de etileno e compararam com a rota biotecnológica proposta por Anex e Ogletree (2006), reproduzindo os seus dados. O projeto da rota fóssil é mostrado na Figura 18 e foi desenvolvido com base em informações gerais de patentes, estequiometria de reação e suposições de projeto de engenharia. Para simular o processo, o software CHEMCAD foi usado.

Figura 18: Fluxograma do processo da rota fóssil para o 1,3-PDO



Fonte: Urban e Bakshi (2009)

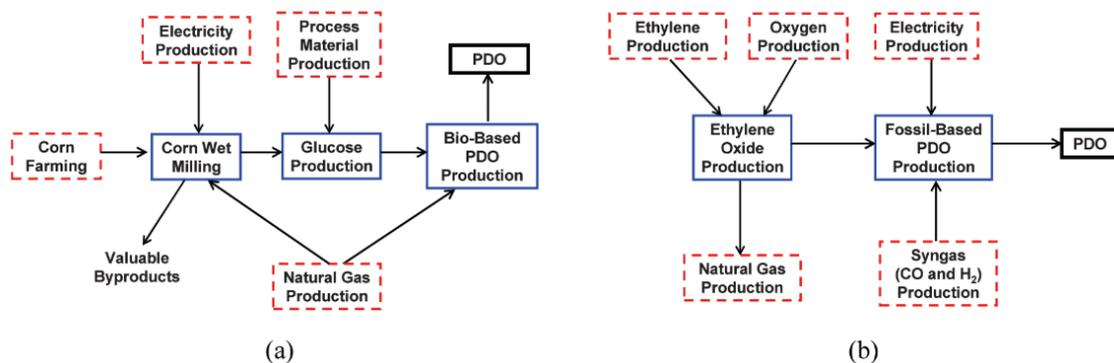
O balanço de massa do processo foi determinado a partir da estequiometria da reação química geral para a produção de 1,3-PDO, usando o óxido de etileno e o gás de síntese como matérias-primas:  $C_2H_4O + CO + 2H_2 \rightarrow C_3H_8O_2$ . Para isso, usou-se as seguintes considerações: 100% de conversão geral de óxido de etileno (EO); excesso de 50% de gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) e 70% de conversão por passo de EO. Nesse contexto, determinou-se que são necessários 0,646 kg de EO e 0,763 kg de gás de síntese por kg de 1,3-PDO. Para produzir o óxido de etileno e o gás de síntese, os autores buscaram as informações de processo na literatura. Conforme resultados da simulação no software CHEMCAD, 10,4 kWh de eletricidade e 1.200 L de água de resfriamento são necessários para a operação do processo.

Urban e Bakshi (2009) afirmaram que muitos estudos se concentram apenas no consumo de alguns recursos não renováveis e suas emissões e impactos relacionados, ignorando o papel dos bens e serviços ecossistêmicos, como uso da terra, consumo de

água, sequestro de carbono e erosão do solo, que também são pontos importantes em uma ACV. Processos que podem parecer atraentes do ponto de vista de emissões ou energia podem não ser viáveis ambientalmente se explorarem fortemente os ecossistemas além de sua capacidade de suporte. Isso indica que os produtos de base biológica não são inerentemente melhores do ponto de vista do ciclo de vida, pois dependem da fonte de matérias-primas, de energia ou do processo específico utilizados, bem como da categoria de impacto de interesse.

Na ACV, a unidade funcional deste estudo é 1 kg de 1,3-PDO, isto é, os valores são divididos pela quantidade total do produto gerado. A fronteira é a *cradle-to-gate*, ou seja, nada é considerado depois que o produto sai do “portão” da fábrica. Considerou-se que, para ambas as rotas, todas as matérias-primas necessárias para as respectivas plantas são de fácil acesso e disponíveis no local. Nesse caso, os impactos causados pelo transporte dos insumos foram negligenciados na ACV. Além disso, os impactos causados pela cadeia produtiva da fabricação dos materiais de construção para as várias instalações de produção (equipamentos principais e auxiliares da planta) foram negligenciados.

Figura 19: Fronteira de ACV das rotas biotecnológica (a) e fóssil (b)



Fonte: Urban e Bakshi (2009)

O software SimaPro foi usado para modelar a ACV de ambas as rotas. De acordo com a Figura 19, os processos com linhas tracejadas estão presentes na base de dados do software, tais como o cultivo de milho, a produção de gás natural, a produção de eletricidade e vários processos de produção de materiais. Os processos com linhas sólidas (a moagem úmida de milho, produção de glicose e produção de 1,3-PDO) não constam na base de dados do SimaPro e seus dados foram obtidos da literatura. No processo da rota fóssil, o SimaPro possui modelos para todos os processos, exceto para a produção de EO e de 1,3-PDO.

Conforme os resultados da ACV, identificou-se que três categorias de impacto representaram a maior parte dos impactos ambientais, tais como o aquecimento global, o consumo de combustíveis fósseis e a eutrofização. Com base nos resultados da análise energética aplicada a ambas as rotas de produção do 1,3-PDO, verificou-se que a rota biotecnológica usa menos combustíveis fósseis (fonte de energia) ao longo de seu ciclo de vida do que o de base fóssil, tendo, também, menor potencial para o aquecimento global. Entretanto, na categoria de eutrofização, a rota de base biológica gera maiores impactos ambientais devido ao maior descarte de água no processo após o seu tratamento.

Os autores concluíram que, embora os resultados sejam mais favoráveis à rota biológica, isso não significa que essa rota deva ser substituída pela rota fóssil. A rota de base biológica pode ajudar a reduzir a poluição do ar e os gases de efeito estufa ao usar recursos renováveis, mas deve ser desenvolvida e usada com cuidado para evitar imensos impactos negativos na infraestrutura ecológica, como a eutrofização. Do ponto de vista da tomada de decisão, os autores sugerem que é extremamente importante considerar a redução de impactos ambientais aos ecossistemas devido ao seu estado de deterioração. Nesse contexto, a exploração de novas rotas de produção de 1,3-PDO, como a da hidrogenólise do glicerol, pode representar uma solução para todos os aspectos abordados.

## 2.9. ANÁLISE ECONÔMICA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO 1,3-PDO

A análise econômica de processos de produção de 1,3-PDO a partir da fermentação do glicerol foi reportada na literatura apenas por Molel; Phillips; Smith (2015) e por Posada et al. (2013). Por essa razão, esses trabalhos foram discutidos em detalhes visando abordar os projetos de processo e a análise econômica realizada.

Molel; Phillips; Smith (2015) desenvolveram uma planta de produção de 1,3-PDO com capacidade de 100 MMlb/ano de 1,3-PDO de grau polímero a partir de glicerol bruto. Esse projeto foi dividido em três etapas: a fermentação aeróbica, separação da biomassa e purificação do 1,3-PDO. O projeto de processo foi realizado no Aspen Plus v8.6 e as estimativas de custo dos equipamentos foram obtidas por meio das equações obtidas em Seider; Seader; Lewin (1998), com correções de inflação.

A etapa de purificação do 1,3-PDO proposto por Molel; Phillips; Smith (2015) consiste na sequência de operações unitárias: filtração, troca iônica, evaporação, polimento em leito misto, destilação a vácuo e leito de hidrogenação. O processo utiliza

a fermentação aeróbica de *Klebsiella Pneumoniae* em sete fermentadores de sementes de 60.000 litros cada um. O tempo de batelada para a fermentação é de 138,4 horas, com tempo de ciclo de 73 horas, permitindo 107 bateladas por ano. Durante o período de fermentação, a concentração de glicerol é mantida em 20 g/L pela alimentação de glicerol e glicose em uma proporção de massa de 10:1, e o ar é adicionado a 0,8 vvm (volume de ar por volume de meio por minuto). A concentração final de 1,3-PDO em cada um dos 14 fermentadores é de 70 g/L, e o rendimento molar de 1,3-PDO é de 0,6 mol de PDO por mol de glicerol.

Após a reação, os fermentadores são esvaziados e os produtos são enviados para um tanque de armazenamento. Este tanque é drenado para uma unidade de microfiltração (MF) onde a biomassa é removida. A biomassa retida é diluída com água de processo e enviada para esterilização e descarte. O conteúdo do tanque de armazenamento é bombeado para a unidade de ultrafiltração e depois para a unidade de nanofiltração, ambas em batelada com tanques intermediários de armazenamento. Após a nanofiltração, o conteúdo é transferido para outro tanque de armazenamento onde ocorre a transição para fluxo contínuo.

O material é então bombeado do tanque de armazenamento para uma sequência de colunas de troca aniônica de ácido forte e base fraca visando remover mais de 95% dos sais produzidos na fermentação, e seguido de polimento em leito misto, para a remoção dos 5% restantes. Com os sais removidos, a água é posteriormente removida em um evaporador de triplo efeito, que opera sob condições de vácuo devido à sensibilidade do produto à temperatura. O evaporador reduz o teor de umidade de 90% para 20% e os fluxos de condensado são reciclados de volta ao sistema e posteriormente resfriados, esterilizados e reintroduzidos no processo de fermentação. Um ejetor de jato de vapor de dois estágios é usado para o sistema de vácuo. Após a evaporação, a purificação adicional é alcançada em uma coluna de polimento de leito misto, que remove as impurezas que permanecem na água, tais como o glicerol, a glicose e outros subprodutos de baixo e alto ponto de ebulição.

Uma sequência de quatro colunas de destilação é usada para atingir a pureza final do 1,3-PDO de 99,98%. Para manter as temperaturas abaixo de 170 °C, as colunas devem funcionar sob vácuo gerado usando um ejetor de jato de vapor de dois estágios. A primeira coluna de destilação reduz a água no fundo para 1000 ppm. Na segunda coluna, o 1,3-PDO sai a 99,95%. Durante a separação, é provável que parte do produto tenha reagido e formado ligações duplas. Um reator de hidrogenação segue a segunda

destilação para saturar esses compostos e minimizar os alcenos formadores de cor no produto. Nickel Raney é utilizado como catalisador. Após a hidrogenação, que é uma reação de alta pressão, o produto passa por mais duas colunas de destilação a vácuo. O vácuo é novamente mantido por um sistema ejetor de jato de vapor de dois estágios. Essas colunas são necessárias para remover os compostos de altos e baixos ponto de ebulição formados durante a hidrogenação. O produto final apresenta 99,98% de pureza em base seca e contém menos de 500 ppm de água.

De acordo com o EVTE, o custo total do equipamento da planta foi de US\$ 79,8 milhões, sendo 40% dos quais são atribuídos aos 14 fermentadores construídos em aço inoxidável e ao grande volume de fermentação para atender às metas de produção. O evaporador de triplo efeito é a unidade individual mais cara, respondendo por 18% dos custos totais dos equipamentos (US\$ 14,6 milhões).

A planta foi projetada para ser localizada na Ásia com um tempo de vida de 20 anos. Os autores calcularam uma taxa interna de retorno (TIR) de 16,76% e um VPL de US\$ 46,9 milhões, viabilizando o projeto. O preço do glicerol bruto precisa aumentar de US\$ 0,11 por libra para mais de US\$ 0,177 por libra para inviabilizar o projeto, mantendo o preço do produto constante. Se o preço do glicerol bruto permanecer constante, o preço de mercado do 1,3-PDO teria que cair de US\$ 1,00 por libra para até US\$ 0,87 por libra (VPL=0).

Um fator importante que afetou o grau de lucratividade desse processo foi o alto custo dos equipamentos para a seção de fermentação. Isso se deve principalmente às altas capacidades demandadas no processo visto que o 1,3-PDO deve estar diluído no caldo de fermentação, além do tempo da fermentação. Uma maneira eficiente de reduzir ainda mais os custos é aumentando a produtividade da fermentação. Isso resultaria não somente na diminuição da dimensão dos fermentadores, mas também a redução do capital e do custo de produção.

Posada et al. (2013) também desenvolveram um projeto para produção de 1,3-PDO a partir da fermentação do glicerol bruto seguido de uma avaliação econômica. O processo de produção foi composto por três etapas principais: a purificação do glicerol, a fermentação do glicerol e a recuperação e purificação do 1,3-PDO. O Aspen Plus foi a ferramenta utilizada para definir, estruturar, especificar e simular o processo completo. Então, como resultado do processo de simulação, os balanços de massa e energia (matérias-primas, consumíveis, fluidos de serviço e requisitos de energia) foram usados para estimar os custos de capital e operacionais da planta usando o software *Aspen*

*Icarus Process Evaluator*. Esse software estima os custos de capital das unidades de processo, bem como os custos operacionais, entre outros dados, utilizando as informações de projeto fornecidas pelo Aspen Plus e os dados introduzidos pelo usuário para condições específicas, como localização do projeto, entre outros.

Inicialmente, o glicerol bruto (glicerol 60,05%, metanol 32,59%, NaOCH<sub>3</sub> 2,62%, gorduras 1,94% e cinzas 2,8%) foi submetido a um processo de evaporação onde 90% do metanol foi recuperado, podendo ser reciclado para o processo de transesterificação (caso o processo seja integrado à produção de biodiesel). O produto resultante foi neutralizado com uma solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e os sais e cinzas formados foram separados por centrifugação. A mistura clarificada foi então lavada com água e, em um processo de evaporação posterior, mais de 90% do teor de água e o metanol restante foram retirados. Finalmente, a qualidade necessária de glicerol (98% em massa) foi alcançada ao longo de processo de destilação a vácuo. Essa qualidade do glicerol era a necessária para o processo de fermentação.

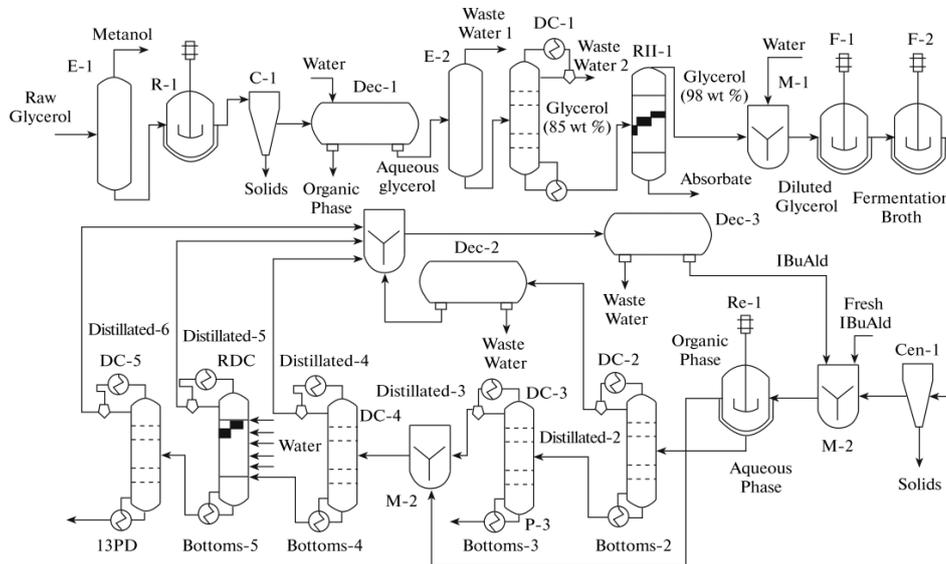
Na etapa de fermentação, os autores propuseram um modelo cinético com três cenários de otimização para prever o comportamento da reação utilizando *K. pneumoniae* em duas etapas contínuas. O modelo prediz tanto a formação de ácido acético e etanol como também calcula a taxa específica de crescimento levando em consideração a inibição dos microrganismos por concentrações consideráveis de substratos e produtos.

Na etapa de separação e purificação do 1,3-PDO, o caldo de fermentação passou por uma etapa de centrifugação para remover a massa celular. Em seguida, o produto clarificado foi separado com base em uma configuração reativo-extrativo estudada por Malinowski (2000) e continuada por Hao; Liu; Liu (2005) e Hao et al. (2006), conforme discutido no item 2.6.2, o que altera o caráter hidrofílico do 1,3-PDO convertendo-o 2-isopropyl-1,3-dioxano (2-PD) por meio da reação de acetilação reversível com isobutil aldeído (IBuAld). O 2-PD é um composto hidrofóbico que pode ser facilmente extraído por uma fase orgânica, permitindo uma separação eficaz e com baixo custo energético.

No extrator reativo, onde ocorreu a reação de acetilação, duas fases foram geradas: uma orgânica e uma aquosa. A fase aquosa contendo isobutil aldeído e 2-PD foi destilada duas vezes devido à presença de azeótropos. A primeira corrente destilada foi o azeótropo binário aldeído isobutílico-água, enquanto a segunda corrente destilada foi o azeótropo 2-PD-água. A corrente contendo 2-PD e água foram submetidos a um processo de destilação reativa que exigiu água adicional, obtendo uma mistura de 1,3-

PDO e água. Essa corrente foi finalmente purificada até 93%wt por destilação. A corrente da mistura aldeído isobutílico e água foi separada por decantação e recicladas para o processo. O fluxograma do processo é mostrado na Figura 20.

Figura 20: Fluxograma simplificado para produção de 1,3-PDO a partir de glicerol bruto



Legenda: E—evaporador, R—reator, C—centrífuga, Dec—decantador, DC—coluna de destilação, M—misturador, F—fermentador, RE—extrator reativo, RDC—Coluna de destilação reativa.

Fonte: Posada et al. (2013)

O processo foi projetado e avaliado usando uma base de cálculo de 1000 kg/h de glicerol bruto alimentado ao processo de purificação de glicerol, produzindo 410 kg/h de 1,3-PDO. A análise foi estimada em dólares americanos para um período de 10 anos a uma taxa de juros anual de 16%, considerando o método de depreciação linear e imposto de 33%.

As três otimizações realizadas na etapa da fermentação de glicerol foram consideradas como três cenários diferentes, visando realizar tanto a análise do processo quanto a comparação econômica de cada cenário. A diferença entre cada cenário foi principalmente o rendimento molar global de glicerol para 1,3-PDO. O rendimento molar global máximo foi obtido para o cenário 1, o intermediário foi obtido no cenário 3, enquanto que o mínimo foi obtido para o cenário 2. Na análise econômica, notou-se que os custos de capital aumentaram quando a concentração final de 1,3-PDO aumentou, sendo maior, portanto, no cenário 1 e menor no cenário 3. Esses resultados indicam que a produção de 1,3-PDO a partir de glicerol bruto por meio de *K. pneumoniae* pode ser uma alternativa rentável para o uso de glicerol.

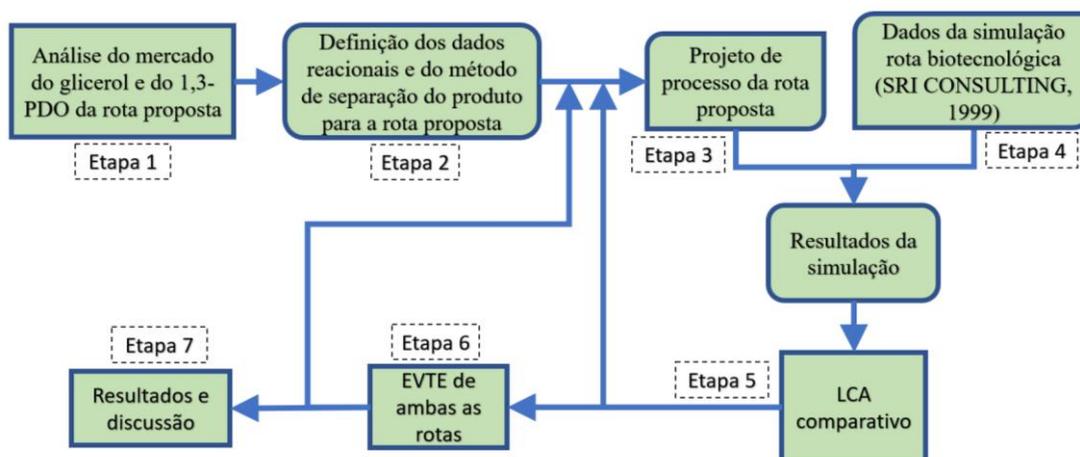
Conforme os resultados dos dois trabalhos abordados, os respectivos projetos de uma nova rota de produção de 1,3-PDO a partir da fermentação do glicerol mostraram ter viabilidade econômica com base nos parâmetros econômicos obtidos pelos autores. Entretanto, os projetos tem capacidades anuais e especificações diferentes de 1,3-PDO. A rota de Molel; Phillips; Smith (2015) representa uma escala comercial, enquanto que a de Posada et al. (2013) representa uma planta piloto, o que não torna possível comparar economicamente as duas rotas.

A escala piloto proposta por Posada et al. (2013) parece ser mais aplicável na indústria, pois a etapa de separação do glicerol gera uma matéria-prima mais pura e com menor necessidade de diluição na etapa de fermentação. Isso promove melhor rendimento para o microrganismo na produção do 1,3-PDO.

### 3. MÉTODOS

O planejamento do estudo envolveu sete etapas, conforme mostrado na Figura 21. 1) Levantamento e avaliação do mercado do glicerol e do 1,3-PDO; 2) Obtenção dos dados reacionais e definição do método de separação do 1,3-PDO; 3) projeto, modelagem, e simulação da rota proposta; 4) dados obtidos da simulação proposta por SRI Consulting (1999); 5) aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) comparativa entre a rota proposta neste trabalho e a representação da rota biotecnológica comercial disponibilizada na literatura (SRI CONSULTING, 1999), visando produzir o 1,3-PDO e; 6) Avaliação técnico e econômica da rota catalítica proposta neste trabalho e comparação com a rota biotecnológica.

Figura 21: Etapas do desenvolvimento da análise de mercado do projeto, avaliação ambiental e econômica do processo de produção do 1,3-PDO



A rota estudada neste trabalho foi a hidrogenólise do glicerol, nomeada de rota proposta, e seu projeto foi desenvolvido e simulado, aplicando os métodos da ACV e do EVTE. A rota de base biológica considerada foi um processo representativo da rota comercial existente, nomeada de rota biotecnológica, e seu projeto foi simulado por SRI Consulting (1999) e desenvolvido com base em patentes desenvolvidas pela DuPont e Genencor e informações não proprietárias de fontes industriais.

A comparação da rota proposta com as rotas petroquímicas (desenvolvidas pela Shell e pela Degussa-DuPont) não foram consideradas, uma vez que essas plantas industriais foram descontinuadas.

### 3.1. ETAPA 1: ESTIMATIVA DE PREÇO DE MERCADO PARA OS QUÍMICOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO

Para realizar uma análise econômica de um produto de interesse, é importante a obtenção de alguns parâmetros de mercado para verificar se o mesmo oferece potencial econômico em um país base, onde se visa a implantação uma planta industrial.

Os parâmetros de mercado, a exemplo das quantidades e valores de exportação e importação, e preço do 1,3-PDO e do glicerol, foram obtidos no portal do International Trade Centre (ITC). Os cenários de mercado também foram encontrados em sites de empresas de consultorias tais como IHS Markit, Grand View Research, Market Future Research etc. Com o uso dessas ferramentas, pode-se obter uma estimativa de mercado desses componentes.

O ITC é a agência conjunta da Organização Mundial do Comércio e das Nações Unidas que disponibiliza diversas ferramentas de análise de mercado e objetiva a competitividade entre países, principalmente os países em desenvolvimento, visando acelerar a economia (ITC, 2020). O Trade Map é um portal de acesso aos dados estatísticos do comércio exterior e representa uma das ferramentas mais importantes do ITC. A ferramenta fornece, através de tabelas, gráficos e mapas, indicadores de desempenho das importações e exportações, demanda internacional, mercados alternativos e mercados competitivos, além de um diretório de empresas importadoras e exportadoras (ITC, 2023). O Trade Map abrange 220 países e territórios e 5.300 produtos e cada país possui uma ferramenta de consulta de livre acesso onde estão quantificadas as importações e exportações nacionais, tais como: Estados Unidos (DATA WEB, 2023), Canadá (STAT CAN, 2023), Brasil (COMEX STAT, 2020) e China (ETCN, 2023).

As substâncias são encontradas no Trade Map com base no Sistema Harmonizado de Designação e de Codificação de Mercadorias, denominado de SH. O Sistema Harmonizado (SH) é uma nomenclatura internacional para a classificação de produtos químicos publicada pela Organização Mundial das Alfândegas. O SH permite que os países participantes classifiquem as mercadorias comercializadas em uma base mundial padronizada para fins alfandegários, sendo compostos de 2 a 6 dígitos, isto é, de SH2 a SH6. À medida que a quantidade de dígitos aumenta de 2 a 6, mais específica se torna a classificação do SH. Cada país, ou grupo de países (blocos econômicos, como o Mercosul ou NAFTA), definiu uma classificação de maior especificação, podendo

atingir códigos de 8 ou 10 dígitos. Esses códigos podem representar uma única substância ou um grupo delas, contendo características químicas específicas em comum. Normalmente as *commodities* e produtos de grande comercialização encontram-se isolados, enquanto que as moléculas de menor mercado e de química fina são agrupadas com outras substâncias. A análise dessas moléculas agrupadas em um mesmo SH é mais difícil, porém pode-se avaliar o comportamento do mercado dessas substâncias como forma de prever os parâmetros da substância de interesse.

A disponibilidade dos parâmetros de mercado nesses bancos de dados possibilitou relacionar e interpretar as informações prévias para realizar a análise econômica da rota catalítica proposta neste trabalho. Os valores e as quantidades de importação e exportação são obtidos a partir do Trade Map/ITC (para o mundo) e do país de implementação da análise econômica. As perspectivas de crescimento de mercado são obtidas em sítios das empresas de consultoria.

A correlação desses parâmetros dispostos em gráficos e tabelas foi realizada para melhor avaliação e interpretação dos resultados. Os dados foram avaliados por regiões e por países de maior participação no mercado do glicerol e do 1,3-PDO, o que permitiu visualizar o comportamento das suas respectivas comercializações.

### 3.2. ETAPA 2: DEFINIÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES DE SEPARAÇÃO PARA O GLICEROL E O 1,3-PDO

As configurações de separação do 1,3-PDO dos seus coprodutos, obtidos da reação de hidrogenólise do glicerol foram analisadas a partir de dados da literatura, visando definir o processo mais adequado. A configuração de separação do 1,3-PDO que melhor representou o sistema em estudo foi escolhida entre quatro possibilidades encontradas na literatura, tais como a destilação a vácuo (ZHANG et al., 2021), a extração reativa (HAO et al., 2006), a destilação reativa (ADAMS; SEIDER, 2009) e a extração por duas fases aquosas (LI et al., 2019a).

### 3.3. ETAPA 3: PROJETO, MODELAGEM E A SIMULAÇÃO DO PROCESSO

A rota proposta foi estruturada em três seções: a purificação do glicerol bruto; a reação de hidrogenólise do glicerol purificado e, a separação e purificação do 1,3-PDO. O projeto da rota proposta foi desenvolvido considerando uma capacidade de produção de 94 mil toneladas por ano (kta) e pureza de 99,7%wt para o 1,3-PDO; e 15 kta e

pureza de 99% em massa para o 1,2-PDO como coproduto. A capacidade de produção da rota proposta foi definida com base na planta comercial da DuPont nos Estados Unidos (EUA). O 1,3-PDO de grau industrial Susterra™ foi especificado na rota proposta para produzir um monômero na fabricação de PTT. A produção de 1,2-PDO foi definida com base na estequiometria da reação.

Na etapa de purificação do glicerol, a matéria-prima foi purificada partindo da composição de glicerol bruto apresentada na Tabela 8, considerando a composição dos produtos da reação de transesterificação do biodiesel, produzido a partir do óleo de soja.

Tabela 8: Composição bruta de glicerol a partir do óleo de soja utilizada na simulação

<b>Componentes</b>	<b>Concentração (m/m)</b>	<b>Fração mássica considerada na simulação</b>
<b>Glicerol</b>	≥ 80%	0,80
<b>Água</b>	≤ 15%	0,12
<b>Ácidos graxos</b>	≤ 1,5%	0,015
<b>Metanol</b>	≤ 0,1%	0,001
<b>Ésteres metílicos</b>	<5,0 (incl. FFA)	0,017
<b>Sabão</b>		0,017
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cinzas)</b>	≤ 3%	0,03
<b>Total</b>		<b>1,00</b>

Fonte: Bioeton (2013)

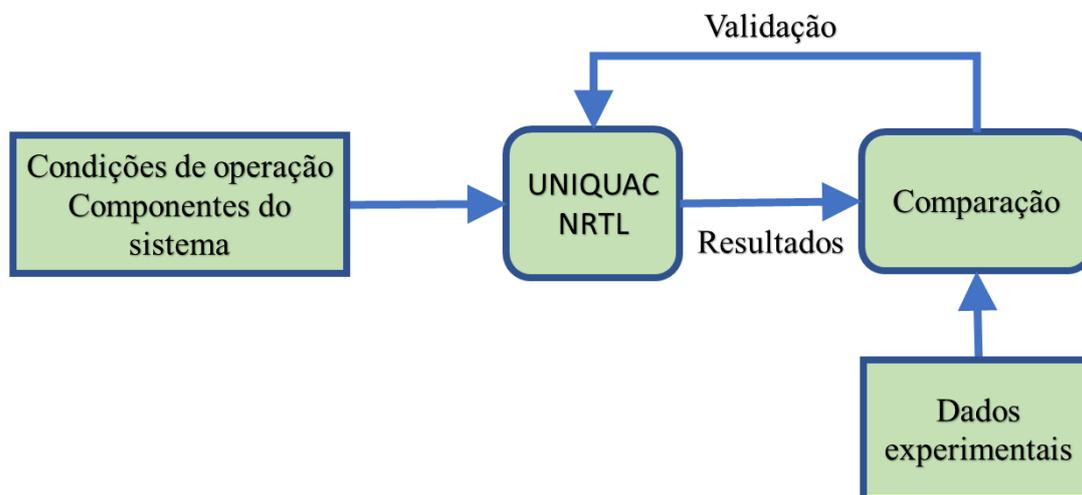
A purificação do glicerol bruto foi projetada e simulada para elevar sua concentração de 80% em massa para o grau técnico 99,5% em massa. Essa seção foi baseada no processo industrial já consolidado, o qual consiste em quatro etapas: a acidificação dos ésteres metílicos e do sabão; a separação dos ácidos graxos formados da fase aquosa (glicerol, água e metanol) por decantação, a destilação a vácuo para purificar o glicerol, e a adsorção para retirar as impurezas orgânicas remanescentes.

Na etapa da reação de hidrogenólise do glicerol, os catalisadores e os dados reacionais foram obtidos conforme a avaliação dos 80 trabalhos levantados e mostrados na Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5 (RUY et al., 2021). Os dados dos parâmetros cinéticos da reação de hidrogenólise não foram encontrados na literatura.

Os modelos termodinâmicos que melhor representaram o sistema da rota proposta foram selecionados com base na metodologia proposta por Carlson (1996) e De Hemptinne et al. (2012). Os modelos UNIQUAC e NRTL representam bem sistemas contendo substâncias polares tais como grupos de álcoois, aldeídos e cetonas com pressões de operação abaixo de 10 bar (CARLSON, 1996). Além disso, esses modelos são capazes de prever azeótropos e substâncias que formam duas fases líquidas. Esses

modelos foram comparados e validados com os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (VLE) e equilíbrio líquido-líquido (LLE) dos componentes-chave disponíveis no NIST do Aspen Plus: água-acroleína, 1,3-PDO-água e glicerol-água. A representação desse procedimento é mostrada na Figura 22.

Figura 22: Esquema para definição do modelo termodinâmico: NRTL ou UNIQUAC



Segundo Al-Malah (2017), os modelos foram avaliados a partir da estimativa de erro dos mínimos quadrados entre o modelo e os dados experimentais. O desvio do erro deve ser menor que 10 pontos para VLE e menor que 100 pontos para LLE. Esses critérios foram atendidos a partir da regressão dos parâmetros binários do modelo aos dados experimentais.

#### 3.4. ETAPA 4: ROTA BIOTECNOLÓGICA PROPOSTA POR SRI Consulting (1999)

O projeto do processo da rota biotecnológica realizado por SRI Consulting (1999) foi baseado em patentes da DuPont (US 5663362) e Genencor (WO 98/21341) e em informações não proprietárias do IHS Chemical. O projeto de SRI Consulting (1999) foi utilizado neste trabalho, pois possui a melhor representação da rota comercial da DuPont oriunda da glicose em relação aos outros trabalhos listados no item 2.9, que são rotas que partem do glicerol como matéria-prima. SRI Consulting (1999) estruturaram e simularam a rota biotecnológica com a capacidade anual de 27 kta com especificação de 99,7% em massa. Entretanto, os coeficientes de escalabilidade disponíveis no projeto dos autores foram utilizados para ampliar a escala de 27 kta para 94 kta para fins de comparação com a rota proposta. A capacidade e a especificação dos produtos, bem como a corrente de saída dos respectivos reatores são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Capacidade da planta, especificação do produto e a corrente de saída do reator

	<b>Rota proposta</b>	<b>Rota biotecnológica</b>
Capacidade	94.000 t/a	27.000 t/a
Especificação do produto	99,7%	99,7%
<b>Corrente da saída do reator</b>	<b>Reator de leito fixo</b>	<b>Fermentador</b>
<b>Principais Componentes</b>	Hidrogênio	Dióxido de carbono
	Metanal	Etanol
	Metanol	Ácido Acético
	Acetaldeído	1,3-Propanodiol
	Acroleína	Glicose
	Acetona	Água
	2-propanol	Microrganismos
	1-propanol	Nutrientes
	Água	
	Hidroxi-acetona	
	1,2-Propanodiol	
	1,3-Propanodiol	
	Glicerol	

A rota biotecnológica é dividida em três seções: a preparação e fermentação dos biocatalisadores; a concentração e recuperação de subprodutos e; a remoção de água e purificação do 1,3-PDO. Na etapa de preparação e fermentação, os nutrientes necessários e a bactéria *Escherichia coli* geneticamente modificada formam o meio de cultura que converte a glicose em seus produtos: 1,3-PDO (51 wt%), ácido acético (20 wt%), gás carbônico (28 wt%) e o etanol residual. A mistura pós-fermentação é enviada para a segunda seção, que é composta de operações de separação como filtros a vácuo e cristalizadores, onde as cepas, o gás carbônico e o ácido acético são separados. Na terceira seção, uma sequência de duas colunas de destilação a vácuo separa a água e purifica o 1,3-PDO.

### 3.5. ETAPA 5: AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

O método da ACV foi aplicado, conforme a etapa 5 da Figura 21, para identificar a tecnologia mais limpa entre as duas rotas de produção de 1,3-PDO, utilizando software Simapro®. A ACV compreende quatro etapas: definição de objetivo e escopo; inventário do ciclo de vida (ICV); avaliação do impacto do ciclo de vida (AICV) e, interpretação dos resultados (IR) (SANTOS; CARVALHO; BARBOSA-PÓVOA, 2021).

### 3.5.1. ACV comparativo entre as rotas estudadas

A primeira etapa do estudo de ACV envolve a definição do objetivo e escopo dos sistemas a serem analisados, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10: Definição de Objetivo e Escopo para a rota proposta e biotecnológica (Etapa 1 da ACV)

<b>Objetivo</b>	<b>ACV Comparativo: rota proposta X rota biotecnológica</b>
<b>Tipo de ACV</b>	Comparativo
<b>Local da planta</b>	Estados Unidos ou Europa
<b>Fronteira</b>	<i>cradle-to-gate</i>
<b>Database</b>	Ecoinvent
<b>Software</b>	SimaPro
<b>Métodos AICV</b>	TRACI e Environment Footprint
<b>Unidade funcional</b>	1 kg de 1,3-PDO

Para a rota proposta, os Estados Unidos e a Europa foram escolhidos como possíveis locais para a implementação da planta em larga escala, devido à forte demanda por polímeros nessas regiões. A fronteira do sistema foi *cradle-to-gate*, o que considera os impactos ambientais desde o cultivo das matérias-primas - soja (rota proposta) e milho (rota biotecnológica) - até as portas da fábrica, sem considerar os impactos inerentes ao tratamento de efluentes líquidos tratados fora da fronteira da planta. Não foi necessário considerar o fim de vida dos processos, pois, as rotas estão sendo comparadas entre si e produzem o 1,3-PDO para a mesma finalidade: a produção do PTT. As referências utilizadas no SimaPro são mostradas na Tabela 44 e Tabela 45 no Apêndice B.

Em relação à aquisição de matérias-primas, assumiu-se que, na rota biotecnológica, o local onde o cultivo de milho e a moagem úmida serão realizados está próximo da planta de produção de 1,3-PDO, sem considerar os impactos ambientais gerados pelo transporte. Da mesma forma, na rota proposta, supõe-se que os fornecedores de glicerol e hidrogênio estejam localizados nas proximidades, sendo facilmente obtidos no mercado local. Além disso, em ambas as rotas, os impactos ambientais causados pela estrutura típica de uma planta química foram desconsiderados devido à sua vida útil geralmente longa.

Na segunda etapa da ACV, o ICV, os fluxos de matérias-primas, consumíveis e utilidades, bem como as quantidades de energia térmica e elétrica, foram obtidos a partir da simulação de ambas as rotas. Esses dados foram convertidos para a unidade funcional de 1 kg de 1,3-PDO e, em seguida, modelados no software SimaPro® utilizando o banco de dados Ecoinvent.

Na terceira etapa da ACV, o AICV, os impactos ambientais dos sistemas em estudo foram calculados convertendo o inventário coletado na etapa anterior em impactos ambientais usando dois métodos de AICV que classificam e calculam danos ambientais na forma de categorias de impacto (SANTOS; BARBOSA-PÓVOA; CARVALHO, 2019). Esses métodos não são padronizados e diferem, entre outros aspectos, nas categorias de impacto consideradas. Carvalho et al. (2014) identificaram treze métodos específicos que podem ser aplicados no contexto da ACV. Dois deles, TRACI recomendado nos EUA, e *Environmental Footprint* (EF) recomendado na Europa, foram utilizados para avaliar os impactos ambientais de ambas as rotas. A aplicação de dois ou mais métodos é essencial para avaliar se os resultados apresentam a mesma tendência. Além disso, esses dois métodos com diferentes validades geográficas foram escolhidos para comparar a situação de localização da futura planta da rota proposta nos Estados Unidos e na Europa.

Na etapa de RI, os resultados obtidos dos métodos TRACI e *Environment Footprint* foram analisados e interpretados a partir de duas ferramentas: a análise de Pareto e o *Roadmap for Environmental Impact Retrofit* (REIR) (MIMOSO et al., 2015).

Neste trabalho, o REIR foi usado para comparar os impactos ambientais das rotas proposta e biotecnológica calculados pelos métodos TRACI e *Environmental Footprint*. Essa ferramenta evidenciou as principais categorias de impacto que representam a diferença dos impactos ambientais entre as rotas avaliadas. Como visto, a estrutura do REIR consiste em uma sequência de sete etapas mostradas no item 2.7.4.

Uma vez identificado a rota que gera menores impactos ambientais usando a estrutura do REIR, a análise de Pareto foi utilizada na rota menos impactante para identificar as categorias de impacto mais críticas que mais contribuíram para os impactos ambientais. Após a identificação das categorias de impacto mais críticas, pôde-se definir os *hotspots* do processo e ações que podem ser implementadas diretamente no processo para reduzir os impactos ambientais mais relevantes da rota menos impactante.



Equação 2: Cálculo do VPL

$$VPL = \sum_{j=0}^n \frac{R_j - C_j}{(1 + i)^j} - \sum_{j=0}^n \frac{INV_j}{(1 + i)^j}$$

Onde:

R = Receita

C = Custos

i = Taxa de desconto

j = número de anos

INV = Investimento Total

### 3.6.2. Critério 2: $TIR \geq TMA$

A TMA é definida como a taxa de juros equivalente à rentabilidade das aplicações correntes e de pouco risco. Ela representa a mínima remuneração do investimento para promover a viabilidade do projeto. A TIR auxilia a projeção financeira para verificar se o investimento possui atratividade financeira (MUSTAFA, 2010). O valor utilizado para a TMA para investimentos a longo prazo foi de 10% a.a (BLS, 2023).

A TIR é a taxa de juros que iguala, em uma única data, os fluxos de entrada e saída de caixa, isto é, o valor presente de receitas se iguala ao valor presente de despesas, gerando resultado nulo. Pode se dizer então que o TIR é a taxa quando o VPL é zero. A TIR foi usada para avaliar a taxa de crescimento esperado de um projeto. Calculando esta taxa, pode-se comparar com a TMA para determinar se o projeto será viável. Sendo assim, chega-se ao segundo critério de viabilidade econômica: a TIR deve ser maior ou igual a TMA, isto é,  $TIR \geq TMA$ . Quanto maior a diferença entre essas duas taxas, maior a possibilidade de o investimento ser considerado rentável (MUSTAFA, 2010).

### 3.6.3. Premissas gerais do projeto

- A capacidade da planta definida foi de 94 kta de 1,3-PDO, definida com base na capacidade atual da rota comercial da DuPont;
- O preço das matérias-primas glicerol e hidrogênio; dos produtos 1,3-PDO e 1,2-PDO (rota proposta); da glicose e hidróxido de sódio (rota biotecnológica) foram obtidos a partir do sistema Data Web dos Estados Unidos (DATA WEB, 2023);

- A inflação americana foi corrigida de 2016 para 2021 com base no (BLS, 2023);
- Depreciação do CAPEX: 10%, conforme Turton et al. (2018);
- O projeto tem tempo de vida útil de 15 anos.

#### **3.6.4. Premissas específicas do projeto**

- A água de resfriamento (AGR) entrará nos trocadores de calor com temperatura de 20°C (média da temperatura da região dos EUA onde a planta será implementada) e com temperatura de saída de no máximo 45°C para evitar possíveis precipitações de sólidos;
- A pressão atmosférica foi de 1 bar;
- Os revedores das colunas de destilação receberão vapor a 250°C e 16 kgf/cm<sup>2</sup> abs.;
- Considerou-se que o vapor que entra nos revedores é saturado e sai na forma de líquido saturado (troca de calor latente)
- Para a seleção do material de cada equipamento, adotou-se o seguinte critério: Equipamentos que trabalham a temperaturas entre 300-500°C e/ou com fluidos corrosivos serão construídos de aço inox 316. Para temperaturas menores que 300 °C e fluidos não corrosivos, utilizou-se aço carbono comercial;
- Como no processo não há vasos, colunas e reatores que operem a uma pressão superior a atmosférica, a pressão de projeto escolhida foi de 3,5 kgf/cm<sup>2</sup> manométrica, para garantir integridade dos equipamentos;
- Para o cálculo do vaso de flash e das colunas de destilação, considerou-se um fator de arraste de 85%, em relação a velocidade terminal calculada (TOWLER; SINNOTT, 2008);
- Para as colunas de destilação e extração líquido-líquido, considerou-se como 50% a eficiência de cada estágio (JAKOBSSON et al., 2002);
- Utilizou-se como 0,6 m o espaçamento entre os pratos das colunas de destilação (SEPARATION TECHNOLOGIES, 2012);
- Para os vasos, utilizou-se uma relação L/D (comprimento/diâmetro) igual a 3 (MOSS; BASIC, 2013);
- O tempo de residência para os vasos de refluxo das colunas de destilação e para a fase líquida do vaso de flash foi considerado de 15 minutos (KLM TECHNOLOGY, 2011);

- O compressor foi projetado com uma eficiência de 75% (TURBO MACHINERY, 2016);
- O forno foi projetado considerando-se uma eficiência de 90% (ENERGY SAVER, 2018);
- O gás natural e os ácidos graxos produzidos na planta são os combustíveis do forno;
- Utilizou-se um excesso de 2% na vazão de oxigênio no forno, a fim de evitar que haja combustão incompleta (FIREBRIDGE, 2019);
- O leito catalítico foi considerado tendo densidade igual a 0,8 (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006);
- O reator foi considerado como sendo isotérmico, com o calor resultante da reação sendo removido através de uma corrente de AGR que envolve o reator.

## **4. RESULTADOS**

Os resultados são apresentados neste capítulo respondendo aos objetivos propostos neste trabalho e está dividido em oito subcapítulos. Para o lançamento de um novo produto é necessário avaliar as oportunidades e ameaças para sua produção, antes de verificar se o investimento oferece retorno. Para tanto, inicialmente, o mercado, os preços e as tendências e as aplicações para o glicerol e o 1,3-PDO foram analisados. O projeto desenvolvido considera as melhores práticas para a modelagem e simulação do processo, tendo foco no aproveitamento da energia, reciclo de insumos e uso de operações unitárias tecnicamente viáveis e de baixo custo. A análise do ciclo de vida leva em conta os atuais paradigmas na produção do biodiesel e do glicerol sugerindo modificações nas plantas existentes que possam tornar a cadeia do segmento de produção do biocombustível mais sustentável. Avalia também a mitigação de impactos ambientais oriundos da produção do 1,3-PDO no novo processo catalítico proposto em comparação com os impactos da rota biotecnológica. Um EVTE também foi realizado para verificar a implantação comercial da rota proposta realizando uma análise de sensibilidade com foco nas variações do preço das matérias primas e produtos, que busca avaliar os riscos e a competitividade em cenários adversos. Por fim, a avaliação crítica da análise econômica e ambiental entre as rotas proposta e biotecnológica foi apresentada no item 4.8 deste trabalho.

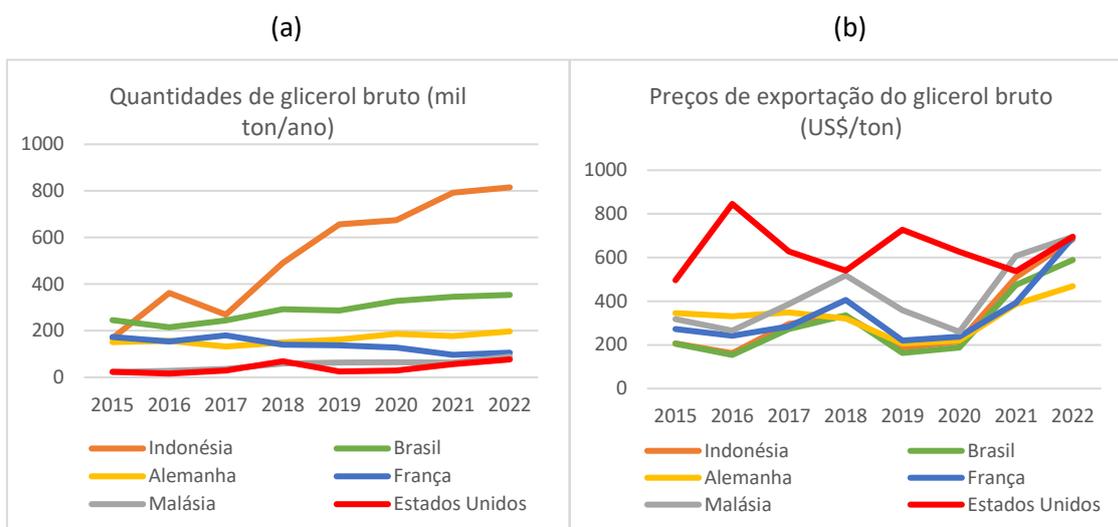
### **4.1. ANÁLISE DO MERCADO E PREÇO DO GLICEROL E 1,3-PDO**

#### **4.1.1. Glicerol**

O glicerol é encontrado no ITC através dos códigos SH6 1520.00 e 2905.45. O SH 1520.00 é o glicerol bruto, contendo também as águas e líxívias glicéricas, e abrange diferentes purezas. SH6 2905.45 representa o glicerol purificado. A depender da empresa produtora ou país, o preço final de venda desses dois gliceróis pode apresentar variações.

O mercado do glicerol bruto pode ser avaliado conforme a Figura 23, que mostra as quantidades e preços de exportação dos seis principais exportadores.

Figura 23: Quantidades e preços de exportação de glicerol bruto (SH6: 1520.00)



A quantidade de glicerol bruto exportada no mundo atingiu 2,2 milhões de toneladas em 2019, representando apenas US\$457 milhões. Em 2022, a quantidade exportada do glicerol continuou praticamente a mesma, porém, representando US\$ 1,57 bilhões, quase triplicando. Na Figura 23a, verifica-se que a Indonésia apresenta a maior parte desse valor e também a maior quantidade de exportação do glicerol, seguida do Brasil, que juntos somam 1,17 milhões de toneladas (quase a metade produzida no mundo). Esses países possuem programas de inserção do biodiesel no diesel em função de suas estratégias de melhoria ambiental. A Indonésia representou 37% das quantidades exportadas mundiais de glicerol bruto em 2022 e sua taxa de crescimento foi substancialmente maior do que os outros países, que mantiveram suas taxas de exportações mais constantes.

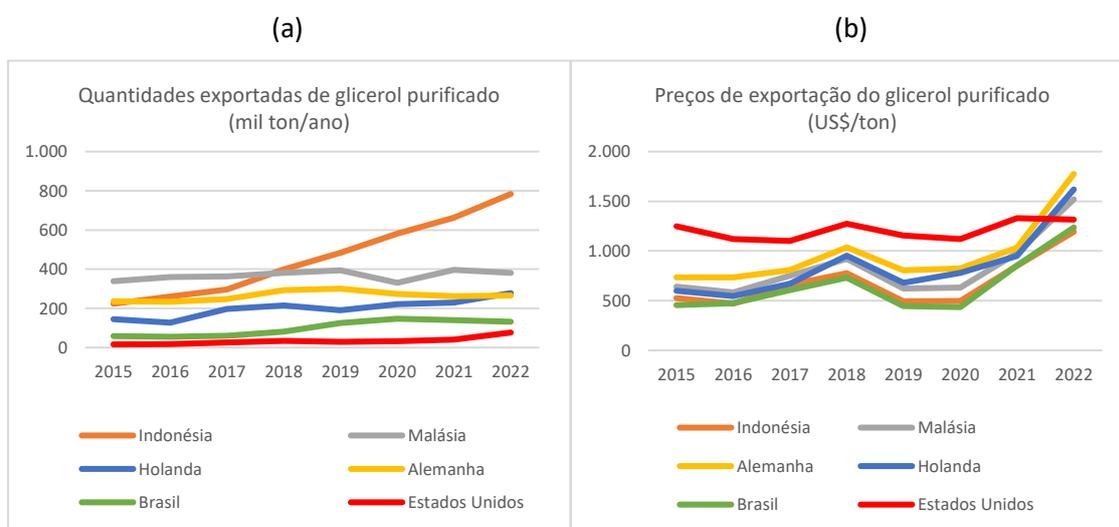
A Indonésia possui o programa mais arrojado do mundo de substituição do combustível fóssil pelo biodiesel, acrescentando 30% de biodiesel no diesel em 2020, e há plano para aumentar esse valor para 40%, nos próximos anos. O Brasil irá aumentar em 50% o consumo interno entre 2019 e 2025, com o aumento da percentagem do biodiesel no diesel de 10% para 15% (INTERNATIONAL BIOFUELS, 2020).

A Indonésia, o Brasil e os Estados Unidos são também os maiores produtores de biodiesel, e, portanto, de glicerol bruto. Comparado aos dois países exportadores, os EUA não se destacam nas exportações mundiais por ser também um grande consumidor de glicerol, sendo por isso, o sexto maior exportador. A Alemanha, a Malásia e a França também são grandes produtores. A Malásia vem aumentando consideravelmente suas exportações, ultrapassando a França e Alemanha.

O excesso de glicerol bruto no mercado promoveu a diminuição considerável do seu valor mercado nos anos de 2019 e 2020, como visto na Figura 23b. Entretanto, o seu preço aumentou consideravelmente nos anos de 2021 e 2022. A tendência de aumento dos preços do glicerol é bem similar entre os cinco maiores exportadores, entretanto, nos EUA, os preços oscilaram bastante no período. Isso porque os EUA incentivam bastante o uso do glicerol bruto para produzir o glicerol purificado, o que amplia suas aplicações e torna seu mercado mais dinâmico. A qualidade do glicerol bruto (menor quantidade de impurezas) produzido pelas empresas do biodiesel nos EUA é maior, e por isso, os preços são normalmente maiores comparados aos outros países estudados.

Comparado às Figura 23a e Figura 23b, uma tendência similar dos preços do glicerol bruto foi encontrada para o glicerol purificado, cujas quantidades e preços são mostrados na Figura 24a e Figura 24b. Isso implica dizer que o aumento do preço do glicerol purificado foi principalmente relacionado ao aumento do preço do glicerol bruto.

Figura 24: Quantidades e preços de exportações do glicerol purificado (SH6: 2905.45)



O glicerol purificado está classificado no ITC sob o SH6 290545 e abrange todo o glicerol que é submetido a diferentes graus de purificação, desde simples tratamento à purificação mais complexas, como o glicerol USP e o FCC. Em 2019, glicerol purificado foi comercializado em média a US\$ 895/ton e aumentou para US\$ 1.440/ton em 2022, representando um aumento de 60%.

O mercado global do glicerol purificado foi de US\$ 4,3 bilhões em 2021 com perspectiva de crescimento para US\$ 5,1 bilhões em 2031. A Ásia-Pacífico representou o maior mercado, com aproximadamente 35% do total, seguido da Europa, com 29%, e América do Norte, com 21%, aproximadamente. O crescimento nessas regiões pode ser

atribuído à crescente adoção de estilos de alimentação saudável e à expansão de indústrias de uso final (GRAND VIEW RESEARCH, 2020).

Estava previsto, antes da COVID-19 que a comercialização do glicerol atingisse US\$ 3,7 bilhões até 2027, expandindo a um CAGR de 4,0%. No entanto, após a pandemia, espera-se um CAGR menor de 1,7% de 2022 até 2027 (ALLIED MARKET RESEARCH, 2022). A Europa será a região mais atingida, principalmente em países como a Itália e Reino Unido, afetando adversamente o crescimento do mercado na região (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). O glicerol purificado apresentou grandes comercializações no mundo, atingindo US\$ 1,2 bilhões em 2019 e um aumento expressivo em 2022, com US\$ 3,2 bilhões. Os principais exportadores do glicerol purificado são mostrados na Figura 24.

A Indonésia, desde 2018, é o país com maiores quantidades exportadas de glicerol purificado (Figura 24a). De 2019 a 2022, houve um crescimento expressivo das quantidades de glicerol purificado, que evidencia que a maioria das empresas produtoras de biodiesel purificam e exportam o glicerol purificado, além de atender também o mercado interno. A Wilmar International, por exemplo, é uma grande produtora de biodiesel, e possui plantas de purificação de glicerol bruto na Indonésia e na Malásia, que é o segundo maior exportador. A Alemanha também tem destaque na exportação de glicerol purificado, sendo o terceiro maior exportador em valores até 2021. A Holanda também é um grande produtor de biodiesel e também tem destaque nas exportações do glicerol purificado, passando a Alemanha em 2022.

Embora os EUA sejam os maiores produtores de glicerol oriundo de biodiesel, o país é o sexto maior exportador de glicerol purificado pois ele é utilizado no seu próprio mercado interno. Além de exportador, o Brasil também é importador de glicerol purificado, mas reduziu consideravelmente as importações de glicerol purificado, de 10 mil toneladas em 2014 para 3,6 mil toneladas em 2022. Isso se deve a implantação de novas plantas refinadoras de glicerol bruto a partir de 2014, gerando maiores quantidades de glicerol purificado para atender o consumo interno. Além de produtor e consumidor, o país se tornou um dos grandes exportadores, dobrando as quantidades exportadas no período de 2015 a 2022, de 58 mil a 132 mil toneladas (COMEX STAT, 2020).

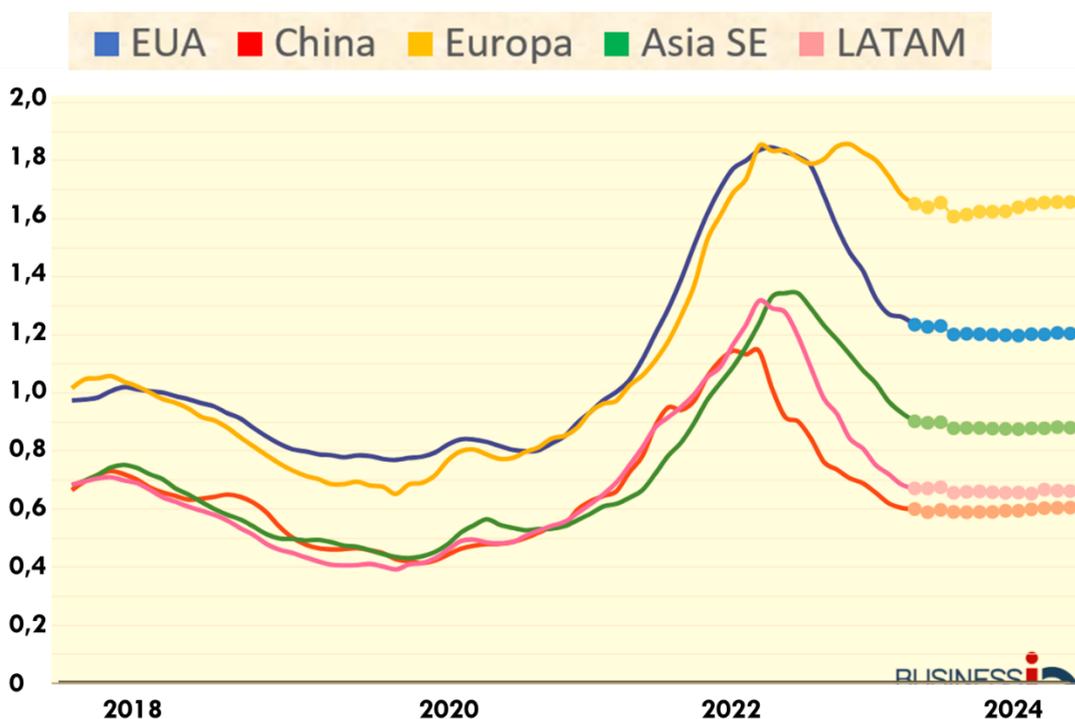
O menor preço do glicerol é um dos principais fatores a ser considerado na implementação de um processo produtivo que utiliza esse insumo como matéria-prima para convertê-lo em seus derivados. Porém, a partir de 2021, o glicerol bruto ganhou

valor de mercado, como visto pelos seis principais países exportadores (mostrados na Figura 23a): Malásia (US\$ 695/ton), Estados Unidos (US\$ 695/ton), França (US\$ 692/ton), Indonésia (US\$ 684/ton), Brasil (US\$ 589/ton) e Alemanha (US\$ 469/ton).

O aumento preço do glicerol bruto foi devido a duas principais razões: a decorrência da pandemia da COVID-19 seguido do aumento da sua demanda no mercado (ALMEIDA, 2021). O surto da pandemia de COVID-19 levou à implementação de regulamentos rigorosos de bloqueio em várias nações e em diversos segmentos. Isso resultou na redução temporária de várias indústrias de uso final de glicerol, pois houve a redução na produção de combustíveis como o biodiesel e o diesel no mundo durante o período da pandemia (IMARC, 2022).

Outro fator que tem promovido o aumento do preço do glicerol foi o aumento da demanda das suas aplicações comerciais, mostrados na Figura 5. A crescente demanda por essas aplicações, impulsionada pela COVID-19, o aumento da renda disponível e as mudanças nas preferências do consumidor foram três fatores que resultaram na maior demanda por glicerol. Esse aumento da demanda pressionou os preços do glicerol para cima. Entretanto, esse é um caso atípico e temporário e o preço de mercado do glicerol a tenderá a ser normalizado a partir de meados de 2023, como pode ser vista na Figura 25.

Figura 25: Preço do glicerol purificado em 2023 e previsão para o início do ano de 2024



Fonte: Business Analytiq (2023)

A Figura 25 resume a tendência do preço do glicerol por região de 2018 até junho de 2023 (representado por linhas), bem como as perspectivas futuras (representado em bolinhas). Todas as regiões apresentaram a mesma tendência de aumento do preço do glicerol desde junho de 2022 até abril de 2023. Está previsto para que o preço do glicerol se estabilize a partir de meados do ano de 2023 em todas as regiões. O valor do preço estabilizado em 2023 será maior que o dos anos de 2019 e 2020 (anos antes da pandemia), o que evidencia a valorização por aumento de demanda (ALMEIDA, 2021).

As regiões dos EUA e da Europa são as regiões com maior preço de glicerol e pode estar associado a um glicerol com menores quantidades de impurezas. Os preços dessas duas regiões têm sido similares desde 2018. Porém, conforme visto na Figura 25, a Europa é a que possui menor redução comparado às outras regiões no início do ano de 2023. O aumento da demanda das aplicações do glicerol na Europa justifica a menor redução do preço nessa região.

Entre essas demandas, os intermediários químicos é segunda maior aplicação demandada no mercado do glicerol e a que possui maior potencial, com perspectiva de aumento para os próximos anos (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2020). Os intermediários químicos produzidos pelo glicerol podem competir com algumas matérias primas oriundas do petróleo, tais como o propeno. Exemplos são a produção industrial da acrilonitrila e do ácido acrílico que utilizam o propeno como matéria-prima, com preço de US\$ 1.130/t em 2022 (ITC, 2023). O glicerol tem sido investigado como a principal matéria-prima para competir com o propeno a longo prazo nesses processos. A diferença de valor entre o glicerol bruto e o propeno abre uma oportunidade para implementar um processo produtivo nessas cadeias. Já o 1,3-PDO é obtido principalmente da glicose (DuPont) que custou em média, US\$ 660/ton em 2022 (ITC, 2023). Com base na avaliação dos preços do glicerol, US\$ 563/ton foi obtido, que é menor que a glicose. Sendo assim, abre-se boa oportunidade para que uma indústria economicamente competitiva e mais sustentável possa ser desenvolvida tendo o glicerol como matéria-prima em uma biorrefinaria em novos processos de produção de 1,3-PDO, como a rota da hidrogenólise.

#### **4.1.2. 1,3-Propanodiol**

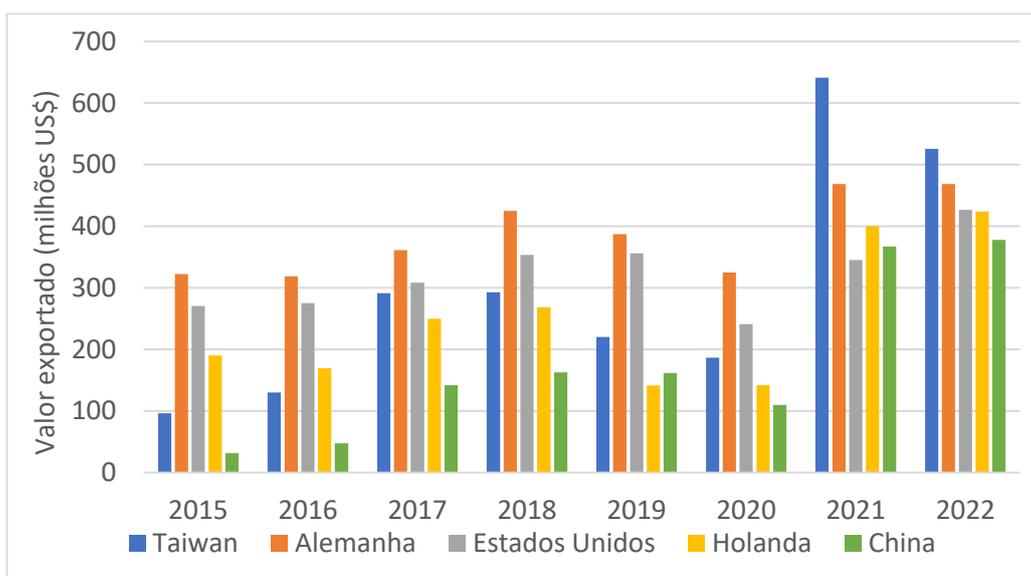
O 1,3-PDO não se encontra isolado no banco de dados ITC, mas está agrupado no SH6 2905.39. Essa classificação também contém os dióis mais pesados, como os

butanodióis, hexanodióis, porém não considera o etilenoglicol e o 1,2-PDO, que se encontram isolados nos SH6 2905.31 e 2905.32, respectivamente. Dessa forma, a análise do 1,3-PDO foi realizada considerando esses compostos agrupados no SH6 2905.39, que contém principalmente o 1,3-hexileno glicol, 1,3-butileno glicol, 1,3-propanodiol e o neopentil glicol.

Os álcoois dióis e os polihídricos (álcoois que possuem duas ou mais hidroxilas, uma em cada carbono) possuem suas principais aplicações nos segmentos de indústrias farmacêuticas, produtos de cuidados pessoais, indústria automotiva, indústria da construção, indústria têxtil, indústria de resina e fibra. Essas aplicações são similares às aplicações do 1,3-PDO, como visto na Figura 8. O PTT e o poliuretano (principais aplicações do 1,3-PDO) são também aplicados na indústria têxtil, indústria de resina e fibra. Por isso, o mercado do 1,3-PDO pode ser bem representado pelo mercado dos dióis.

O mercado global de dióis e álcoois polihídricos foi avaliado em US\$ 1,5 bilhões em 2021 e deve chegar a US\$ 2,2 bilhões em 2029, registrando um CAGR de 5,10% durante esse período (2021-2029) (DATABRIDGE MARKET RESEARCH, 2022). A análise de importações e exportações desses componentes ajuda a representar a movimentação do mercado de álcoois dióis e polihídricos com base nos principais países e suas demandas, o que também permite ter uma noção do mercado do 1,3-PDO. Isso pode ser visto na Figura 26, que mostra os principais exportadores dos dióis no período de 2015 a 2022.

Figura 26: Principais exportadores de dióis como o 1,3-PDO (SH6 2905.39)



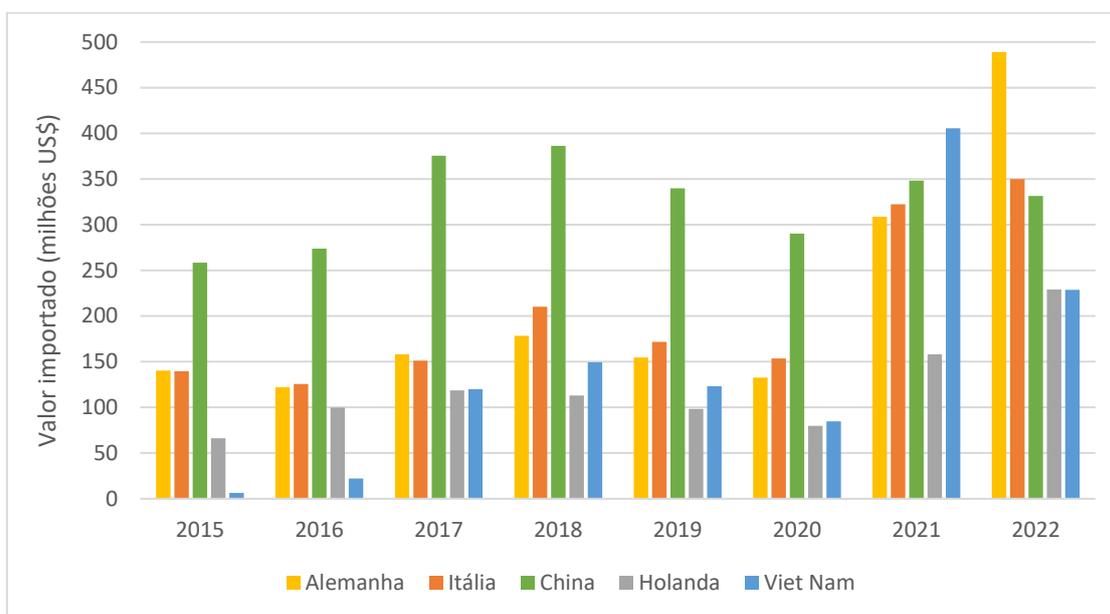
Fonte: International Trade Centre (2023)

A América do Norte domina o mercado de dióis e álcoois poliídricos devido a vários projetos de infraestrutura do governo, como construção, metrô e projetos de aviação civil nas economias em desenvolvimento da região. Por outro lado, a Ásia-Pacífico, que possui maior densidade populacional, mostra um crescimento lucrativo com o comércio desses dióis maior do que a América do Norte devido às crescentes preocupações com a saúde na região e ao desenvolvimento da infraestrutura (DATABRIDGE MARKET RESEARCH, 2022). Dos países da Ásia Pacífico, Taiwan se destacaram nas exportações dos dióis em 2021. Nesse ano, Taiwan ultrapassou a Alemanha e os EUA. O grande crescimento no mercado de dióis em Taiwan é devido à produção e exportação de máquinas construídas com plásticos e borrachas (LAIRD, 2023).

Desde 2015, a Alemanha liderou as exportações dos dióis, exportando US\$ 322 milhões, que representou 165 mil toneladas em 2019. A Merck KGaA e a Basf as principais empresas produtoras nesse País, principalmente de dióis mais pesados. Os EUA também é um grande exportador e o principal produtor mundial de dióis, inclusive o 1,3-PDO. A DuPont Tate & Lyle representa a maior parte das exportações do 1,3-PDO no país, com maior destaque no mercado global. O grande consumo de PTT e a alta demanda de poliuretano tenderá a impulsionar o crescimento do mercado do 1,3-PDO para os próximos anos (BUSINESS WIRE, 2020). O mercado de 1,3-PDO no ano de 2020 foi avaliado em US\$ 401,7 milhões com previsão de crescimento em US\$ 292,4 milhões de 2019 até 2024, apresentando CAGR de 11,4%, já considerando o impacto causado pelo COVID-19. A América do Norte é responsável por 74% desse crescimento (MARKETS AND MARKETS, 2019).

A China vem se destacando na exportação dos dióis desde 2015, com aumentos significativos de US\$ 31,8 a US\$ 377,7 milhões. Entretanto, o País se destaca também como maior importador desde 2015, tendo importado US\$ 331 milhões em 2022, o que o caracteriza como um *trade*, como mostrado na Figura 27.

Figura 27: Principais importadores dos álcoois dióis, exceto etilenoglicol e o 1,2-PDO (SH6 2905.39)



Fonte: International Trade Centre (2023)

A grande representatividade da China no cenário global é explicada pela alta demanda dos dióis e seus derivados, incluindo o 1,3-PDO, que possui fábricas produtoras deste produto no país, com destaque para a Zhangjiagang Glory Biomaterial Co., Ltd. e a Haihang Industry Company Ltd. A Europa também possui demanda de dióis com destaque para a Alemanha, Itália e Holanda. O Brasil não possui expressividade no mercado do 1,3-PDO, que está isolado no NCM 2905.39.20, e por essa razão, o estudo de viabilidade econômica não foi realizada nesse País.

Entre os intermediários do glicerol, o mercado do 1,3-PDO possui grande destaque no mundo e tendências para o seu crescimento no futuro, conforme visto na análise de mercado desse produto. Com base nessas análises, o preço avaliado para o 1,3-PDO foi de US\$ 1.995/ton, comparados com US\$ 563/ton de glicerol, apresentando uma margem de quase US\$ 1.400/ton. Nesse contexto, a produção do 1,3-PDO a partir do glicerol tem grande possibilidade de se tornar uma rota competitiva. Assim, a avaliação de processos de produção desse produto a partir do glicerol é estudado no próximo item.

#### 4.2. AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO 1,3-PDO

A análise das condições do processo é importante para selecionar os catalisadores mais promissores que possam ser utilizados em um processo industrial.

Determinadas condições operacionais precisam ser avaliadas uma a uma devido à sua influência no rendimento e na economia do processo. A severidade da reação, determinada pela temperatura e pressão do sistema, e a concentração de glicerol na entrada do reator são variáveis de grande relevância na otimização do processo.

Temperaturas acima de 180 °C levam à menor seletividade a 1,3-PDO devido à sua hidrogenação consecutiva, com formação de 1-propanol e 2-propanol. Além disso, temperaturas elevadas promovem a quebra da ligação C-C, levando a produtos indesejáveis como etanol, metanol, etano e metano. No entanto, considerando o baixo custo do glicerol, a viabilidade econômica do processo pode ser alcançada em temperaturas superiores a 180 °C e conversões maiores, com formação de subprodutos negociáveis a um preço mais baixo. Vários estudos foram realizados sobre o efeito da temperatura na conversão e seletividade para o 1,3-PDO, identificando a temperatura ótima de 180 °C a 200 °C (LEI et al., 2020; WU et al., 2018; ZHAO et al., 2021; ZHOU et al., 2017).

A pressão do sistema de reação variou em ampla faixa, nos estudos experimentais compilados (Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5). Pressões acima de 6 MPa podem levar a uma melhor seletividade, pois aumentam a solubilidade e a dispersão do hidrogênio no meio aquoso, favorecendo a hidrogenação do 3-HPA. Por exemplo, Zhao et al. (2017), Kirichenko et al. (2019), Gebretsadik et al. (2017), Arundhathi et al. (2013), que obtiveram rendimentos acima de 45%, trabalharam em pressões de 8 MPa. Como desvantagem, altas pressões aumentam os custos de investimento inicial devido a requisitos de especificação de equipamentos mais resistentes.

O glicerol em altas concentrações é instável a temperaturas acima de 180 °C, formando oligômeros. Conforme pode ser verificado na Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5, muitos estudos utilizam concentrações diluídas, a maioria em torno de 10% em massa de glicerol em soluções aquosas, visando facilitar os experimentos em laboratório. Isso implica em um grande gasto de energia no processo envolvido devido à reciclagem da água (ou vapor) em altas temperaturas. No entanto, trabalhos como os de Zhu; Chen (2018) e Nakagawa et al. (2010) alcançaram boa conversão e seletividade utilizando concentrações de 40% e 80%, respectivamente.

Considerando os estudos listados na Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5 e visando à economia do processo da rota proposta, os tipos de reatores (contínuos ou batelada) e os catalisadores que obtiveram o melhor rendimento ou rendimentos médios com alta seletividade foram analisados. Dessa forma, com base na literatura, estudos foram

selecionados considerando quais reatores contínuos levam a um menor investimento inicial para a mesma produção e quais catalisadores resultam nas melhores conversões e seletividades.

#### 4.2.1. Processos em reatores batelada

A conversão do glicerol em 1,3-PDO em escala laboratorial tem sido publicada na literatura em reatores batelada em fase líquida (geralmente aquosa). Os estudos que apresentaram rendimentos acima de 45% com considerável seletividade foram avaliados em maior detalhe. Arundhathi et al. (2013) desenvolveram um catalisador eficiente para a hidrogenólise seletiva do glicerol em 1,3-PDO. Os autores dispersaram partículas nanoporosas de platina em óxido de tungstênio suportado em boemita (Pt/WO<sub>x</sub>/AlOOH). Apesar de um alto rendimento ter sido alcançado em um reator em batelada a 453 K e 5 MPa H<sub>2</sub> por 12 horas, a concentração inicial de glicerol era muito baixa (3% wt) e de difícil extrapolação para o desenvolvimento do projeto do processo.

Fan et al. (2017) estudaram os efeitos das fases cristalinas do óxido de zircônio em massa, a monoclínica (m-ZrO<sub>2</sub>) e a tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>), na atividade do catalisador (Pt-WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>) para a hidrogenólise do glicerol em 1,3-PDO. Entre os dois catalisadores, o catalisador Pt-WO<sub>x</sub>/t-ZrO<sub>2</sub> foi o que apresentou o rendimento mais alto (49,4%) e seletividade de 65%, além de boa estabilidade após vários ciclos de reação. A superioridade do desempenho catalítico de Pt-WO<sub>x</sub>/t-ZrO<sub>2</sub> em comparação com Pt-WO<sub>x</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> deve-se à maior dispersão e interação de Pt e WO<sub>x</sub>, bem como à geração de sítios ácidos de Brønsted mais fortes na presença de WO<sub>x</sub>, resultando em maior atividade e seletividade para o produto desejado. Ambos os catalisadores foram testados nas mesmas condições de reação, 413 K e 8 MPa H<sub>2</sub>, por 24 horas. Os autores reafirmam a importância do uso de um suporte de catalisador com uma moldagem cristalográfica apropriada em uma reação que deve ser altamente seletiva para a hidroxila secundária do glicerol.

Oh; Dash; Lee (2011) estudaram o desempenho do catalisador Pt-sulfatado/ZrO<sub>2</sub> para a conversão seletiva de glicerol em 1,3-PDO. A zircônia sulfatada é obtida após tratamento com ácido sulfúrico, com o objetivo de obter sítios ácidos de Brønsted. Os íons sulfato e platina foram mais estáveis na fase tetragonal da zircônia. As condições de reação de 170 °C e 7,3 MPa H<sub>2</sub>, por 24 horas resultaram em um rendimento de 55,6%, que foi o valor mais alto relatado para catalisadores suportados

por zircônia, utilizando DMI (1,3-dimetil-2-imidazolidinona) como solvente, já que, em solução aquosa, os resultados foram pobres.

Os trabalhos citados reportam rendimentos superiores a 45% para reatores em batelada. No entanto, esses reatores são menos competitivos para uso em escala industrial, pois, embora versáteis, apresentam desvantagens como: necessidade de substituição do catalisador a cada lote, assim como procedimentos de carga e descarga, diminuindo o tempo de operação anual; maior investimento inicial devido ao tamanho dos equipamentos projetados considerando a mesma produção.

#### 4.2.2. Processos em reatores de leito fixo

Os catalisadores testados em reatores de leito fixo foram analisados de acordo com dois critérios: aqueles com bons rendimentos (acima de 45%) e aqueles com rendimentos moderados (30-45%), mas com alta seletividade a 1,3-PDO (acima de 70%). A segunda opção considera que a reciclagem de glicerol não reagido compensa a menor atividade obtida por esses catalisadores. Os artigos que se enquadram nessa situação são avaliados com mais detalhes, como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Principais trabalhos selecionados para avaliação com rendimentos mais altos

<b>Principais trabalhos selecionados</b>	<b>Catalisadores</b>	<b>Condições reacionais</b>	<b>X(%)</b>	<b>S(%)</b>	<b>R(%)</b>
Zhu, Chen (2018)	Pt– 1Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	150 °C, 4 MPa e WHSV = 0,2 h <sup>-1</sup>	90,7	49,6	45
Priya et al. (2016)	Pt/H–mordenite	216 °C, 0,1 MPa H <sub>2</sub> WHSV = 1,02 h <sup>-1</sup>	94,9	48,6	46,1
Priya et al. (2016)	Pt-Cu/Mor	215 °C, 0,1 MPa H <sub>2</sub> WHSV = 1,02 h <sup>-1</sup>	90	58,5	52,7
Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2018)	Pt/S-MMT	200 °C, 0,1 MPa H <sub>2</sub> , WHSV = 1,02 h <sup>-1</sup>	94	62	58,3

Zhu e Chen (2018) estudaram a hidrogenólise do glicerol em catalisadores contendo platina, passivados com compostos de lítio e boro, em óxidos de tungstênio e zircônia. Os resultados mostraram que Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> obteve 90,7% de conversão

a 150 °C e 4 MPa, com um rendimento de 1,3-PDO de 45% em mol e excelente estabilidade após 200 horas de operação. A reação ocorreu em um reator de leito fixo com alimentação de 40% em massa de glicerol em água. Os produtos da reação foram: 1,3-PDO; 1,2-PDO; n-propanol e iso-propanol. Houve baixa formação de 1,2-PDO (1,2% em mol), mas grande formação de monoálcoois (44% em mol). A maior porcentagem em massa de glicerol na alimentação do reator é uma grande vantagem desse estudo. A baixa temperatura de reação também é um destaque no caso de ampliação do processo. A alta produção de monoálcoois como subprodutos é um desafio a ser enfrentado, visando produzir um catalisador que diminua a indesejável reação consecutiva de hidrogenólise de 1,3-PDO.

Priya et al. (2016a;2016b) desenvolveram catalisadores testados em processos contínuos, contendo mordenita, que é uma zeólita com muitas aplicações industriais e que possui propriedades ácidas, podendo ser utilizada em grandes quantidades, devido à sua estabilidade térmica e boa regeneração. A forte acidez de Brønsted da mordenita é responsável pelo bom desempenho na hidrogenólise do glicerol. Priya et al. (2016b) impregnaram Pt em mordenita (Pt/HM), enquanto Priya et al. (2016a) desenvolveram um catalisador bimetálico em mordenita Pt-Cu/HM. Ambos promoveram a quebra da ligação C-O em relação à ligação C-C, embora a combinação de Pt-Cu tenha se mostrado mais eficiente para a formação de 1,3-PDO, além de apresentar uma atividade catalítica. Os autores utilizaram condições de reação similares: 0,1 MPa H<sub>2</sub>; WHSV = 1,02 h<sup>-1</sup>, fase vapor, e concentração de glicerol de 10% em água.

Samudrala; Kandasamy; Bhattacharya (2018) estudaram o uso de argila de montmorilonita ativada com ácido sulfúrico, de baixo custo, como suporte para nanopartículas de platina (Pt/S-MMT). A montmorilonita é um mineral de argila constituído por estruturas de sílica e alumina e é um adsorvente devido à existência de vários sítios ativos, como sítios de troca superficial e sítios de troca iônica. O desempenho do catalisador foi investigado em um reator de leito fixo, variando parâmetros de reação, como temperatura de reação, taxa de fluxo de hidrogênio, concentração de glicerol, WHSV e tempo de contato, para verificar as condições reacionais ótimas. O melhor rendimento foi obtido nas seguintes condições: pressão atmosférica, 200 °C; 10% em massa de glicerol em água; 0,5 g de catalisador; taxa de fluxo de H<sub>2</sub> de 70 mL/min e WHSV de 1,02 h<sup>-1</sup>, obtendo 62% de seletividade para 1,3-PDO e 94% de conversão de glicerol. Os produtos de reação resultantes foram: 1,3-PDO, 1,2-PDO, acroleína, hidroxiacetona, 1-propanol, 2-propanol, acetona e

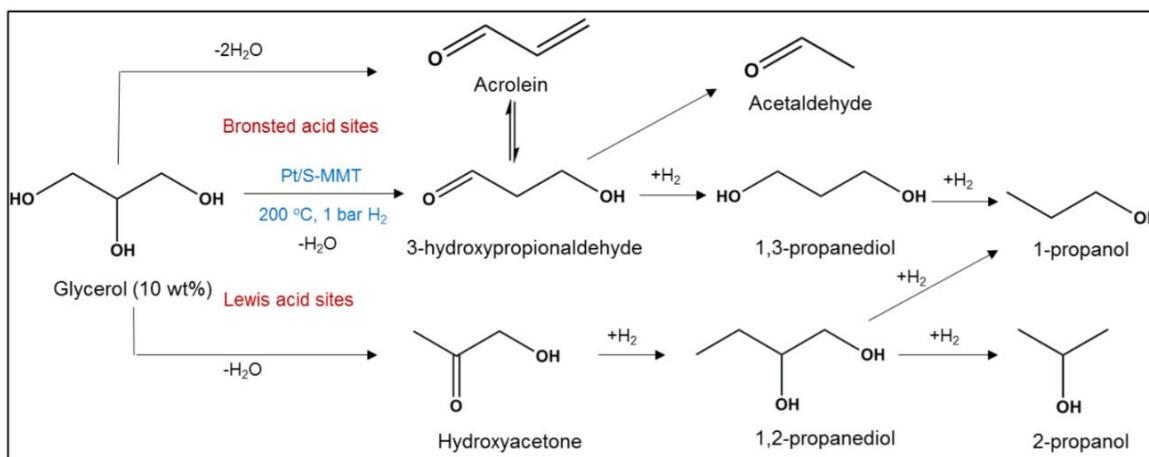
acetaldeído. A alta seletividade para 1,3-PDO é uma das maiores vantagens deste estudo, embora a diluição de glicerol em água seja alta para que esse processo seja econômico.

#### 4.2.3. Detalhamento do sistema reacional escolhido para a simulação

Considerando os estudos em reatores de leito fixo contínuos apresentados no item 4.2.2, o catalisador de platina (fase ativa) suportado sobre uma argila ácida, a montmorilonita (Pt/S-MMT), foi o que apresentou melhor resultado para o 1,3-PDO entre os trabalhos selecionados na Tabela 11. As condições de processo relatados por Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2018) foram escolhidos para serem aplicados na modelagem do processo. A conversão de glicerol obtida foi de 94 mol% com seletividade de 62 mol% ao 1,3-PDO. As condições reacionais foram 200 °C e 1 atm de H<sub>2</sub>, com razão molar hidrogênio/glicerol de 3:1.

O suporte utilizado pelos autores foi a montmorilonita (MMT), a qual possui estruturas de sílica e alumina. Essas estruturas, além do baixo custo, contribuíram para boas conversão e seletividade a 1,3-PDO. O catalisador não é naturalmente ácido, sendo necessário ativar o suporte com ácido sulfúrico para produzir sítios ácidos de Bronsted, responsáveis pela desidratação seletiva do glicerol. A platina foi usada como fase ativa dispersa no suporte, resultando no catalisador Pt/S-MMT. O catalisador possui suporte com estruturas de poro mais largas, fazendo com que as nanopartículas da platina se dispersem de forma eficiente, obtendo boa interação fase ativa/suporte. O esquema reacional completo é apresentado na Figura 28.

Figura 28: Esquema reacional da hidrogenólise do glicerol



Fonte: Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2018)

Essas reações ocorrem em fase gasosa sob pressão atmosférica e 200 °C. Essas condições reacionais são mais amenas quando comparadas às de outros trabalhos, o que diminui os custos variáveis do processo em escala industrial. O reator utilizado para a conversão é de leito fixo, operando em fluxo contínuo, além de maior aproveitamento da matéria-prima e maior tempo de operação por ano. A seletividade dos principais componentes na saída do reator é mostrada na Tabela 12, considerado na simulação do processo.

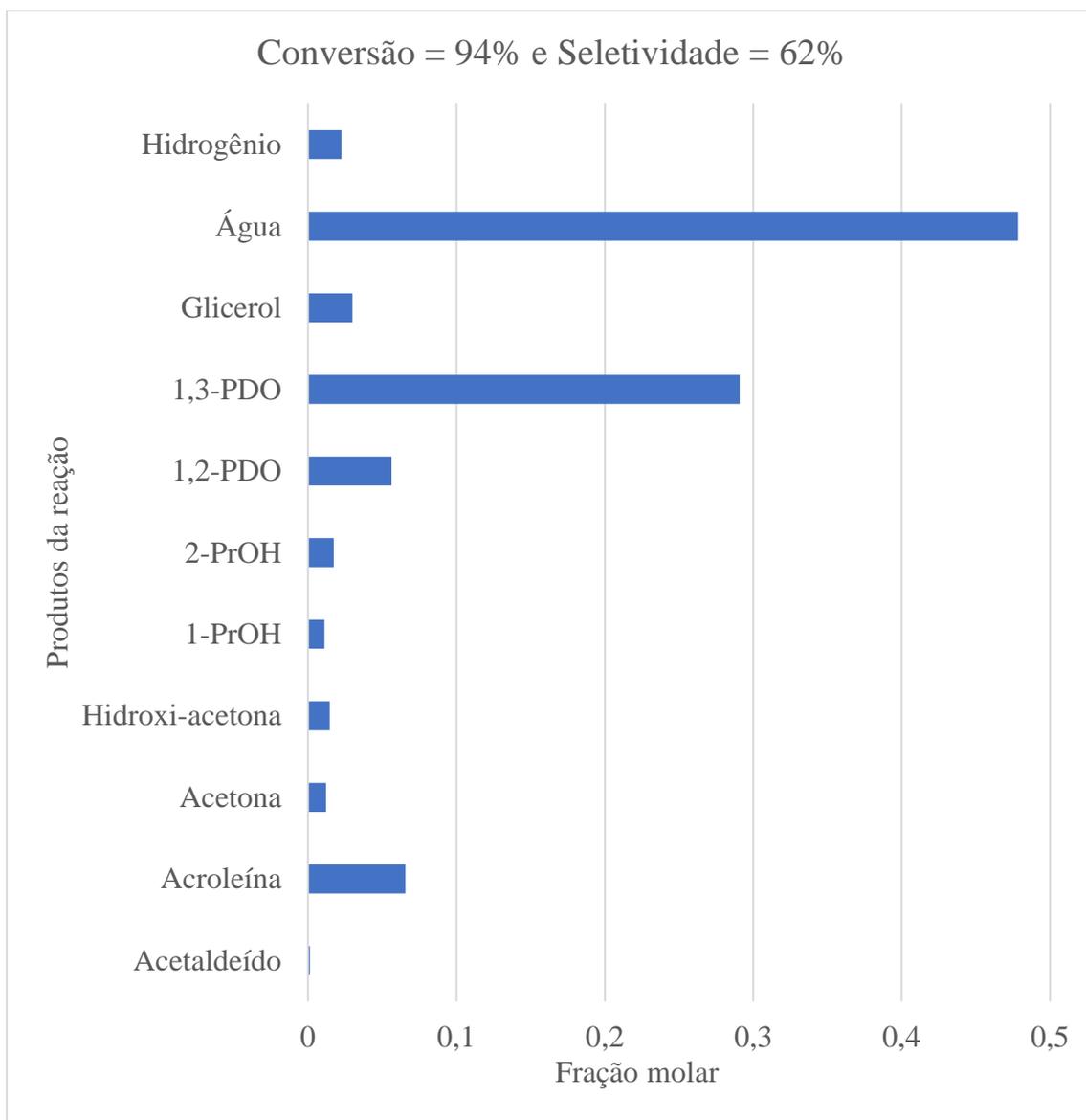
Tabela 12: Composição da mistura pós-reacional

<b>Componentes</b>	<b>Seletividade (%mol)</b>
1,3-PDO	62
1,2-PDO	12
Acroleína	14
Hidroxiacetona	3,1
Outros (1-propanol, 2-propanol, acetona e acetaldeído)	8,9

Fonte: Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2019)

A Tabela 12 mostra a composição da mistura após a reação utilizando o catalisador Pt/S-MMT. A composição referente a “outros componentes”, 8,9%mol não foi discriminada por componente no trabalho de Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2018). Entretanto, em trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa, Priya et al. (2014) utilizaram o catalisador Pt/AlPO<sub>4</sub>, e especificaram todos os componentes do produto da reação. Considerando que as proporções dessas substâncias no trabalho de Priya et al. (2014) se aproximam dos resultados do trabalho de Samudrala, Kandasamy e Bhattacharya (2018), pôde-se calcular as proporções de 1-propanol, 2-propanol, acetona e acetaldeído que somaram 8,9 %mol. Priya et al. (2014) encontraram as seguintes seletividades a esses componentes 13,5; 21,3; 14,8 e 1,6, respectivamente. Logo, as composições finais dos produtos na saída do reator são mostradas na Figura 29 e foram calculadas com base nas condições reacionais e no excesso de hidrogênio em relação ao glicerol (3:1).

Figura 29: Composição molar na saída do reator



Na rota proposta, há correntes que precisam ser recicladas, tais como as correntes dos reagentes não convertidos, o glicerol e o hidrogênio. Além dos reagentes, a acroleína também é importante no ciclo do processo devido ao equilíbrio químico com o 3-HPA, como mostrado na Figura 28.

#### 4.3. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE SEPARAÇÃO PARA O PROCESSO PROPOSTO

A purificação do glicerol bruto que foi simulada neste trabalho já é consolidada industrialmente e consiste em quatro etapas. A primeira etapa é a adição de um ácido, geralmente ácido sulfúrico, que resulta na formação de três fases: a superior, contendo os ácidos graxos); a inferior contendo o glicerol (fase inorgânica); e os sais precipitados.

O ácido separa o catalisador (NaOH) na forma de sal precipitado, bem como acidifica o biodiesel e sabões presentes para produzir os seus respectivos ácidos graxos, os quais são formados na fase superior e posteriormente separados por decantação. O glicerol e impurezas ficam na parte inferior e são encaminhados para a etapa de evaporação ou destilação a vácuo para remover o metanol remanescente, havendo um rápido aumento na concentração de glicerol nessa etapa (PITT; DOMINGOS; BARROS, 2019). Finalmente, o glicerol é destilado a vácuo, e em seguida, os pigmentos e matéria orgânica presentes são adsorvidos em carvão ativado (ISAHAK et al., 2015). Nessa etapa, o glicerol é purificado de 80% wt até 99,5% wt, e é a carga do reator para sua conversão em 1,3-PDO.

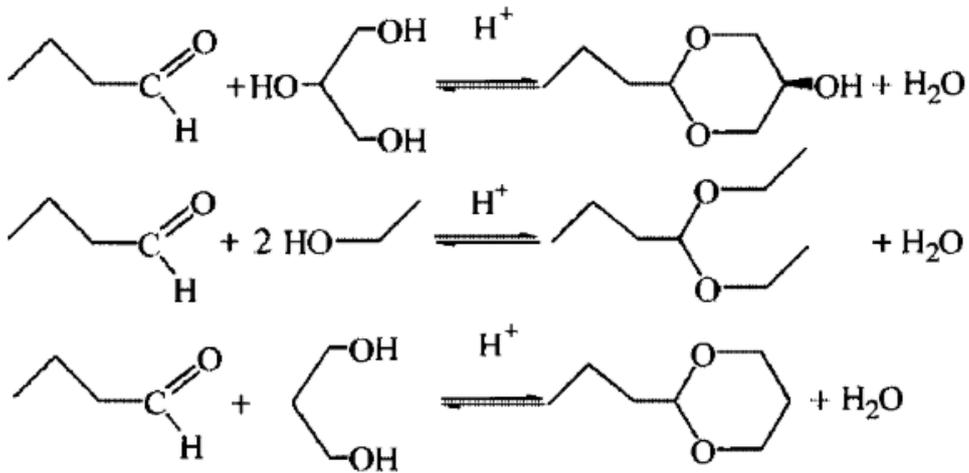
Após a etapa reacional, na etapa de purificação do 1,3-PDO, dois métodos de separação foram avaliados neste trabalho: a extração reativa (HAO et al., 2006) e a destilação a vácuo (ZHANG et al., 2021). A extração por duas fases aquosas e a destilação reativa foram descartadas por serem inviáveis tecnicamente para aplicação na rota proposta neste trabalho.

A destilação reativa foi desconsiderada pois, em sistemas em que as reações químicas e a separação dos compostos ocorrem simultaneamente, é difícil o controle da temperatura em reações exotérmicas, o que facilita a polimerização e degradação do glicerol. Similarmente, a extração por duas fases aquosas requer a utilização de solventes orgânicos imiscíveis em água (extração física), para extrair o 1,3-PDO. Entretanto, os coprodutos produzidos na corrente pós reacional da reação de hidrogenólise consistem em álcoois, aldeídos e cetonas, o que tornaria o método limitado tecnicamente para extrair o 1,3-PDO.

#### **4.3.1. Extração reativa**

A extração reativa, entretanto, pode ser um método alternativo, pois requer a prévia conversão do 1,3-PDO e outros álcoois do sistema em seus respectivos acetatos para separação do produto. Em meios de acetatos, álcoois superiores, como glicerol, 1,2-PDO e 1,3-PDO, são convertidos em acetatos cíclicos enquanto monoálcoois, como 1-propanol, 2-propanol e hidroxí-acetona, produzem ésteres não cíclicos, como mostrado na Figura 30.

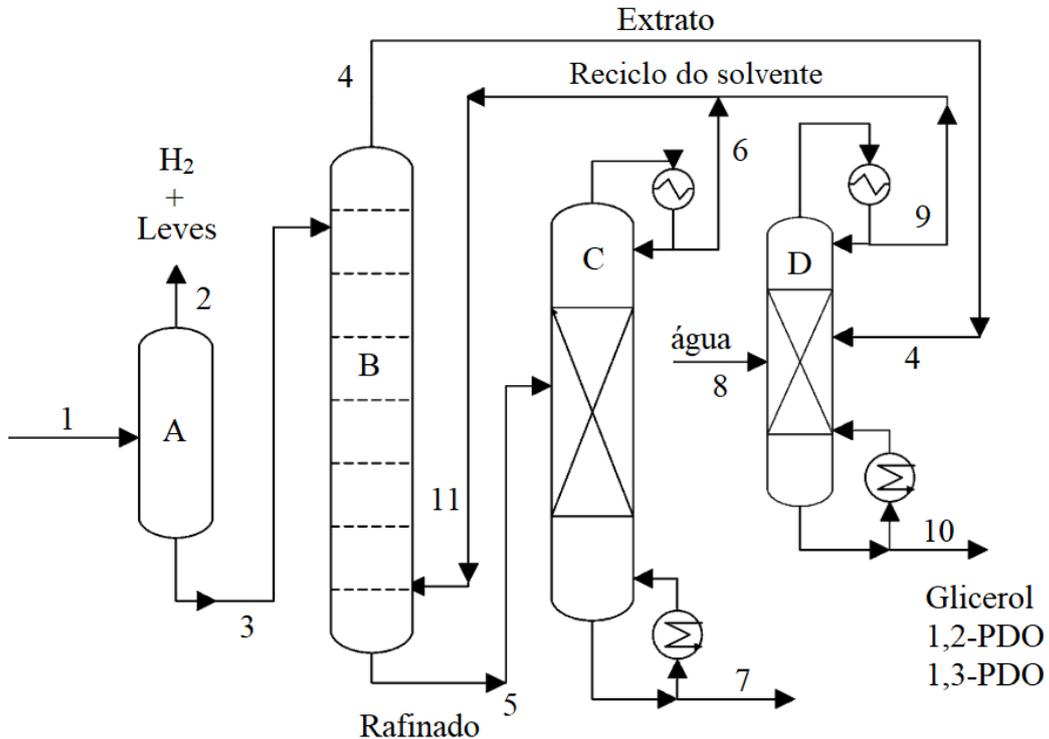
Figura 30: Conversão de álcoois em acetatos no processo de extração reativa



Fonte: Hao et al. (2006)

Um extrator apropriado permite a separação dos acetatos cíclicos e não-cíclicos presentes no meio. Uma proposta para separação do 1,3-PDO com base no sistema estudado neste trabalho é mostrado na Figura 31.

Figura 31: Proposta de separação do 1,3-PDO por extração reativa



Fonte: Adaptado de Hao et al. (2006)

A mistura pós-reacional (corrente 1) é enviada para um flash para separar os compostos mais voláteis (acetaldéido, acroleína e acetona) dos mais pesados (1-

propanol, 2-propanol, água, hidroxacetona, 1,3-PDO, 1,2-PDO e glicerol). A mistura da hidroxacetona com os álcoois primários, secundários e terciários são direcionados para a coluna de extração reativa (coluna B), onde esses componentes são convertidos em seus respectivos acetatos usando o butiraldeído para duas funções: a de um reagente e de um extrator. O butiraldeído foi avaliado por Hao et al. (2006) como o melhor solvente na extração do 1,3-PDO, conforme discutido no item 2.6.2. O butiraldeído converte todos os álcoois em seus respectivos acetatos e extrai apenas os acetatos cíclicos, que saem na corrente de topo da coluna, o extrato (corrente 4). O refinado, uma mistura dos acetatos não-cíclicos (álcoois primários e secundários) e demais componentes (cetonas), sai da corrente de fundo da coluna (corrente 5).

O extrato contendo acetatos cíclicos foi encaminhado para coluna de destilação reativa (coluna D), onde os acetatos são hidrolisados e catalisados por uma resina de troca catiônica, obtendo-se o 1,3-PDO, 1,2-PDO e o glicerol na corrente 10. O refinado, por sua vez, é direcionado a uma coluna de recuperação de aldeído (coluna C), onde o butiraldeído é purificado por destilação e recuperado no processo (corrente 6), e os demais componentes saem na corrente 7.

#### 4.3.2. Destilação a vácuo

A destilação é o melhor método para separar compostos com volatilidades diferentes. Os pontos de ebulição dos componentes do sistema foram obtidos no NIST disponível no Aspen Plus e são mostrados na Tabela 13.

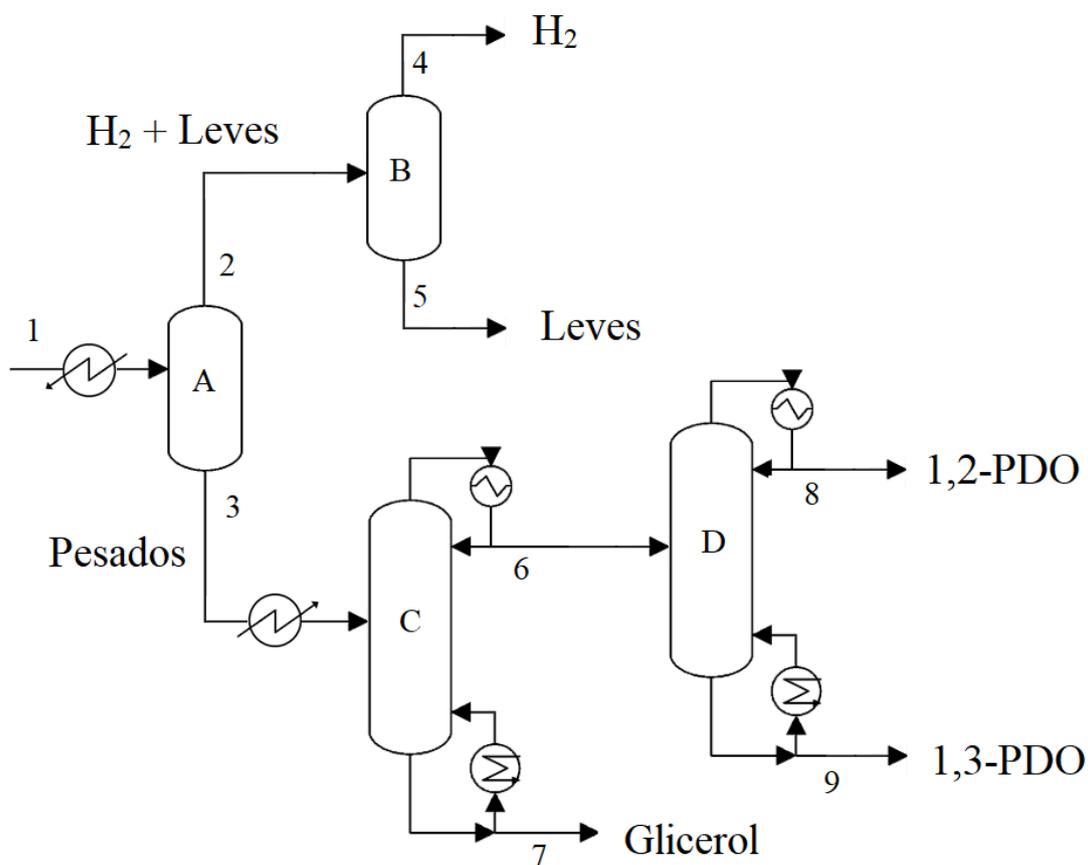
Tabela 13: Pontos de ebulição dos componentes do sistema

<b>Componente</b>	<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>
Hidrogênio	-252,76
Acetaldeído	20,18
Acroleína	52,34
Acetona	56,09
2-Propanol	82,22
1-Propanol	97,02
Água	99,99
Hidroxacetona	152,05
1,2-Propanodiol	187,34
1,3-Propanodiol	214,72
Glicerol	290,96

Fonte: NIST do Aspen Plus

O 1,3-PDO possui um ponto de ebulição relativamente alto, com 214,72 °C. O PE mais próximo é o do 1,2-PDO, que possui diferença de 27 °C em relação ao 1,3-PDO. Outra vantagem é que o produto de interesse não forma azeótropo com nenhum outro componente da mistura, o que dificultaria a separação. Nesse caso, é possível purificar facilmente o 1,3-PDO da mistura por destilação, porém, é necessário a utilização de uma coluna de destilação a vácuo para evitar a degradação e polimerização do glicerol a temperaturas acima de 200 °C. O primeiro esboço da proposta de separação do 1,3-PDO por destilação a vácuo é mostrada na Figura 32.

Figura 32: Rota proposta para a separação do 1,3-PDO por destilação



Fonte: elaboração própria

Analisando ambos os métodos de separação avaliados (a extração reativa e a destilação a vácuo), verificou-se que a extração reativa não é um método adequado para a separação e purificação do 1,3-PDO. É mais complexa e envolve duas reações cujos rendimentos não são altos: a reação de acetilação (coluna B) e a reação inversa (coluna D). Por essa razão, essas reações diminuem a recuperação do 1,3-PDO. Sendo assim, verificou-se que a destilação a vácuo é a melhor configuração de separação para o

sistema. O fluxograma mostrado na Figura 32 foi usado como base para desenvolver a rota proposta, a qual será discutida na próxima seção.

#### 4.4. PROJETO DE PROCESSO DA ROTA PROPOSTA

Na modelagem da rota proposta, UNIQUAC-ID foi o pacote termodinâmico utilizado. O modelo ideal (ID) foi utilizado para representar a fase de vapor em sistemas com altas temperaturas e baixas pressões. O modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) foi o que melhor representou, comparado ao NRTL, os dados experimentais de binários chaves, principalmente o 1,3-PDO-água, cujos componentes estão em quantidades consideráveis; e água-acroleína, que forma duas fases líquidas.

Os resultados do balanço de massa global da rota proposta são apresentados na Tabela 14 por kg de 1,3-PDO produzido. O glicerol bruto e o hidrogênio são as principais matérias-primas e o ácido sulfúrico é usado para tratar o glicerol bruto e remover suas principais impurezas, descritas na Tabela 8.

Tabela 14: Balanço de massa global da rota proposta

Vazão mássica total de entrada do processo (kg/kg1,3-PDO)				
	Total	Purificação do glicerol	Reação de hidrogenólise	Purificação do 1,3-PDO
Glicerol bruto	2,07	2,07		
Hidrogênio	0,036		0,036	
Ácido sulfúrico	0,035	0,035		
Vazão mássica total de saída do processo (kg/kg1,3-PDO)				
1,2-propanodiol	0,16			0,16
1,3-propanodiol	1,00			1,00
Sulfato de sódio	0,07	0,07		
Efluentes líquidos	0,78			0,78

Na primeira etapa (purificação do glicerol), ilustrada no fluxograma da Figura 33, a corrente de glicerol bruto é alimentada na planta a uma taxa de 2,07 kg/kg1,3-PDO, conforme mostrado na Tabela 14. Essa corrente passa por uma etapa de acidificação usando ácido sulfúrico para converter sabão em ácidos graxos e soda cáustica em cinzas. Para isso, a adição de ácido sulfúrico de 0,035 kg/kg1,3-PDO no decantador promove a formação de duas fases (corrente S2), onde os ácidos graxos são separados na fase superior (corrente FFA) e o glicerol e as cinzas na fase inferior (corrente S3).



Os ácidos graxos separados (0,1 kg/kg1,3-PDO) são enviados para o forno BL1, que juntamente com o gás natural importado pelo processo (insumo), gera energia na forma de vapor para atender duas demandas: a vaporização do glicerol, pois a reação ocorre em fase gasosa; e a geração de todo o vapor necessário para fornecer a energia térmica demandada pela planta. A corrente S3 é enviada para o filtro SPT2, que separa o sulfato de sódio (0,07 kg/kg1,3-PDO), que é vendido como coproduto e usado para a fabricação de fertilizantes. A corrente S4, composta por água, glicerol bruto, metanol diluído e traços de ácidos graxos, é pré-aquecida no trocador de calor HX2 antes de entrar na coluna de destilação CL1. O pré-aquecimento é realizado utilizando a corrente de produto (corrente S14) do reator R1 (onde ocorre a reação de hidrogenólise), que sai a 200 °C. A coluna CL1 purifica o glicerol bruto para 99,7% em massa (corrente BC1) na parte inferior e opera a vácuo de 0,05 bar para manter a temperatura do sistema abaixo de 160 °C, que é a temperatura máxima para evitar de forma segura a degradação ou polimerização do glicerol de alta concentração (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

A corrente de fundo BC1 (glicerol 99,7%) é direcionada para um adsorvedora (SPT3) para remover qualquer ácido graxo residual na mistura. A corrente S10 é o glicerol purificado, o qual é enviado para a seção de hidrogenólise (Figura 34), onde é combinada com o glicerol não convertido (corrente RC4) proveniente da coluna CL2 da seção de purificação de 1,3-PDO).

A acroleína produzida na reação também é reciclada na corrente H<sub>2</sub>+REC. A mistura das correntes S11 e H<sub>2</sub>+REC (corrente S12) é aquecida a 200 °C no trocador HX3 antes de ser alimentada ao reator (R2). A carga térmica de HX3 é proveniente do forno BL1 para vaporizar o glicerol. No reator R2 ocorre a reação de hidrogenólise, produzindo glicerol e hidrogênio em uma proporção molar de 1:3 (glicerol:H<sub>2</sub>) (corrente S14). Os tubos do reator R2 são preenchidos com o catalisador Pt/S-MMT (platina suportada em montmorilonita). Água circula no casco do reator R2 para manter a temperatura da reação exotérmica de modo que não exceda 200 °C. O vapor gerado no casco do reator-trocador é utilizado para pré-aquecer a alimentação da coluna CL2 em HX3. A corrente de produto da reação (S14) é direcionada para pré-aquecer a alimentação da coluna de purificação do glicerol (CL1), conforme descrito previamente. A corrente fria (S15) é enviada para a etapa de purificação do 1,3-PDO, conforme mostrado na Figura 34.





Na absorvedora ABS, a água atua como solvente para dissolver os componentes mais pesados, incluindo monoálcoois e dialcoóis, que foram arrastados juntamente com os componentes voláteis separados nos flashes. A água utilizada na absorvedora é proveniente da corrente de topo da CL1 (coluna de purificação do glicerol). No entanto, essa água está contaminada com metanol, que é removido em sua maior parte no flash FSH3 antes de entrar na absorvedora para evitar recirculação no processo. Os componentes mais leves que não são absorvidos pela água saem do topo da absorvedora (corrente RC1) e são reciclados juntamente com os componentes principais da corrente: hidrogênio e acroleína.

Na coluna CL2, um condensador parcial remove parte da água e dos componentes leves residuais no vapor destilado. O destilado líquido, contendo principalmente 1,2-PDO e 1,3-PDO, é enviado para as colunas CL3 e CL4, as quais purificam o 1,3-PDO e o 1,2-PDO, respectivamente, de modo a atingir as especificações requeridas. As últimas colunas operam em condições atmosféricas, uma vez que toda o glicerol foi removido na coluna CL2.

As correntes de saída do processo incluem as emissões gasosas (GE1), com 2,20 kg/kg1,3-PDO; e os efluentes líquidos do processo WT1, WT2, WT3 e WT4, que somadas, totalizam 0,78 kg/kg1,3-PDO. A primeira corrente contém todo o CO<sub>2</sub> liberado pela queima dos ácidos graxos de origem renovável e do gás natural de origem fóssil. As correntes representadas como WT consistem de água e componentes mais pesados, como acetol e 2-propanol, enviados para tratamento fora das instalações da fábrica. Esses componentes poderiam ser separados e vendidos como subprodutos, o que aumentaria a eficiência econômica da planta.

O balanço energético global é apresentado na Tabela 15. A demanda de aquecimento representa toda a energia térmica necessária para a planta na forma de vapor para operar refeedores e trocadores de calor. Considerando a demanda térmica total da planta, a etapa de purificação do 1,3-PDO representa 71% devido principalmente à utilização de três colunas de destilação.

Tabela 15: Balanço energético global da rota proposta

	<b>Total (MJ/kg1,3- PDO)</b>	<b>Purificação do glicerol</b>	<b>Reação de hidrogenólise</b>	<b>Purificação do 1,3- PDO</b>
Demanda de aquecimento	5,18	0,82	0,67	3,69
Energia térmica gerada	-5,33	-4,66	-0,67	

	<b>Total (MJ/kg1,3- PDO)</b>	<b>Purificação do glicerol</b>	<b>Reação de hidrogenólise</b>	<b>Purificação do 1,3- PDO</b>
Energia evitada	-2,19	-1,52	-0,67	
Demanda de resfriamento	5,67	0,91		4,77
Quantidade de água necessária para resfriamento	68,10	21,98		46,12
Demanda de eletricidade	0,27	0,05	0,00	0,22

Como mostra a Tabela 15, a demanda de aquecimento é a energia térmica gerada no forno que utiliza os ácidos graxos produzidos na planta e gás natural importado como combustíveis. A geração dessa energia térmica foi alocada na etapa de purificação do glicerol e foi de 5,33 MJ/kg1,3-PDO. Desse total, 2,19 MJ/kg1,3-PDO foram considerados como energia evitada, que é a energia reaproveitada no processo e que seria descartada. A energia evitada compreende a energia liberada na queima de ácidos graxos e a da reação de hidrogenólise, liberada pela reação.

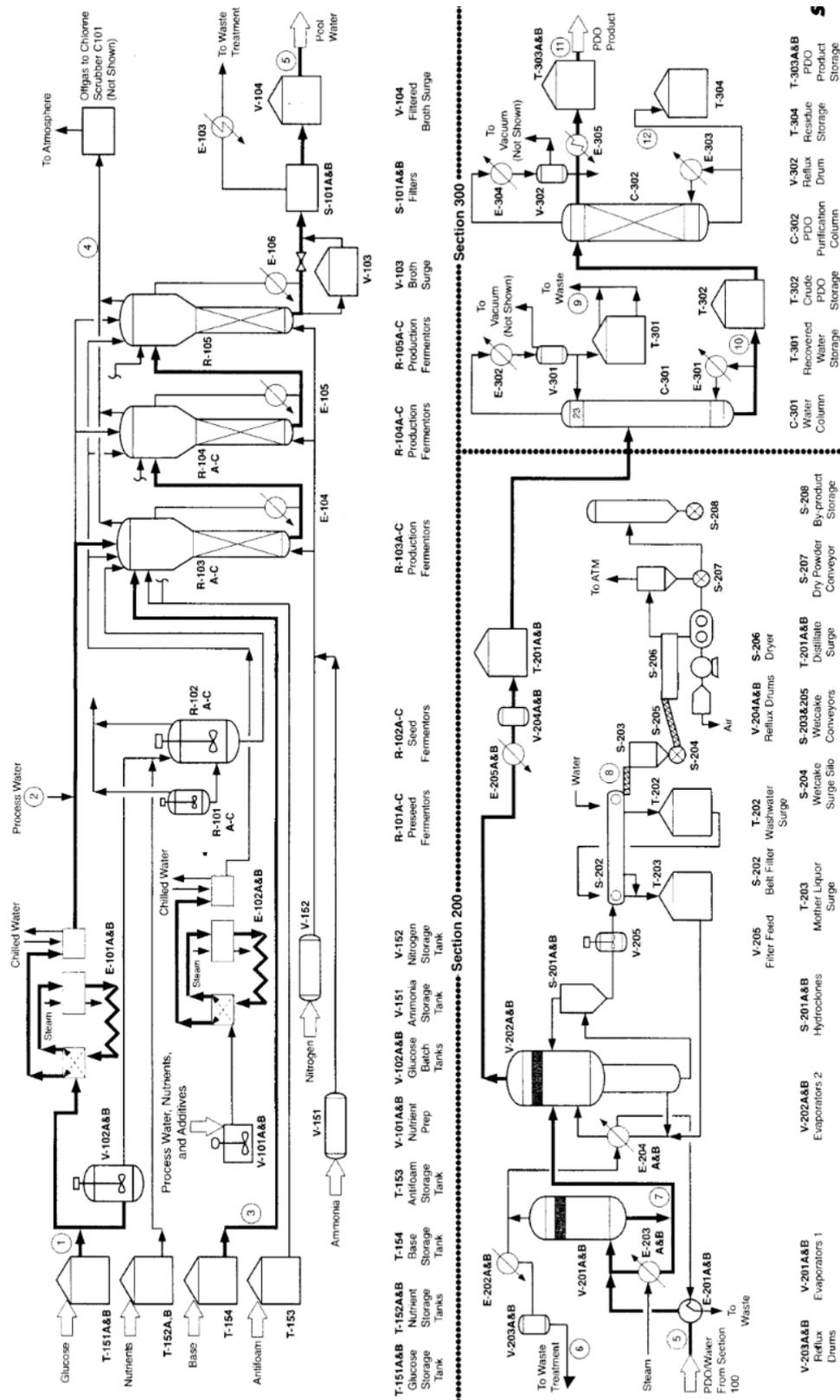
A primeira parcela da energia evitada foi a proveniente da queima de ácidos graxos, que foi reutilizado no processo em vez de ser vendido como coproduto. A segunda parcela está associada ao uso da energia liberada pela reação exotérmica, que foi reutilizada para gerar vapor no casco do reator R2.

A demanda de resfriamento é de 5,7 MJ/kg1,3-PDO, requerendo 68,11 kg/kg1,3-PDO de água de resfriamento. A demanda elétrica é requerida pelas bombas e compressores, com 0,27 MJ/kg1,3-PDO, e representa apenas 2,5% da demanda total de energia da planta.

#### 4.5. PROCESSO DA ROTA BIOTECNOLÓGICA

A rota biotecnológica é dividida em três seções: a preparação e fermentação do meio; a concentração e recuperação de subprodutos e, a remoção de água e purificação do 1,3-PDO. O processo é baseado em patentes desenvolvidas pela DuPont e Genencor, e informações não proprietárias de fontes industriais. O fluxograma da planta reportada por (SRI CONSULTING, 1999) é apresentada na Figura 36.

Figura 36: Proposta de planta da produção do 1,3-PDO a partir da rota biotecnológica.



Fonte: SRI Consulting (1999)

Na sessão 100, os nutrientes necessários para preparar o biocatalisador, isto é, uma *Escherichia coli* recombinante, são misturados com água de processo em dois tanques V-101A&B. O recombinante é cultivado para a fermentação e é direcionado para três fermentadores de preparação de sementes (representado na Figura 36 como R-101A-C) e três fermentadores de sementes R-102A-C. Os nutrientes e os biocatalisadores são misturados em uma sequência de fermentadores (R-103A-C, R-104A-C ou R-105A-C) previamente esterilizados que operam em série e em condições de 35°C, 0,55–0,68 bar e pH de 7,0. O crescimento das células e o teor de glicose são monitorados continuamente para a síntese eficiente de 1,3-PDO. A produção é em escala contínua no qual a saída dos fermentadores do primeiro estágio R-103A-C alimenta os fermentadores de segundo estágio R-104A-C, o qual, por sua vez, alimenta os fermentadores do estágio final R-105A-C. A temperatura é controlada pela circulação de AGR através de serpentinas de resfriamento internas e trocadores de calor externos E-104A-C, E-105A-C e E-106A-C no circuito de recirculação.

Na etapa da fermentação, a glicose que entra no fermentador é convertida em 1,3-PDO (51% em massa), em ácido acético (20% em massa), em CO<sub>2</sub> (28% em massa) e em etanol residual. O ácido acético é convertido em acetato de sódio e parte do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é convertido em bicarbonato de sódio, já que o hidróxido de sódio (NaOH) é usado para manter os fermentadores em um pH de 7,0. A corrente de saída dos fermentadores do estágio final R-105A-C é bombeada para o vaso V-103 e filtrada através dos filtros S-101A&B. Os filtros removem as células suspensas e outros sólidos da corrente do produto. Os sólidos são enviados para descarte de resíduos e o filtrado é bombeado para o vaso V-104 e encaminhados para a etapa 200.

Na etapa 200, a saída do caldo filtrado é enviada aos cristalizadores por evaporação de múltiplo efeito V-201A&B e V-202A&B para separar o bicarbonato de sódio e acetato de sódio por concentração e posterior cristalização. A mistura de 1,3-PDO e dos sais residuais são separados por filtro a vácuo no S-202, separando os sais residuais da corrente rica do 1,3-PDO, que é armazenado no T-203. A corrente rica em sais é submetida por duas secções de lavagem com água para recuperar o 1,3-PDO residual e reciclá-lo.

A corrente rica em 1,3- PDO é enviada para a etapa 300 para remoção de água na coluna de destilação a vácuo C-301, separando grande parte da água no destilado. O 1,3-PDO isento de água é enviado para a coluna C-302, onde é recuperado como destilado e bombeado para os tanques de armazenamento T-303A&B. O produto é

obtido com especificação de 99,7 wt% e uma planta com capacidade de 27 mil t/a foi considerada.

O processo é um grande consumidor de água pois a concentração do produto na saída nos fermentadores deve ser diluída a 100 g/L para que o 1,3-PDO não se torne tóxico aos microrganismos. No projeto desta planta, os autores consideram que a água residual é enviada para biotratamento e posterior descarte. Os rejeitos orgânicos também são descartados e incinerados, liberando 0,578 kg de CO<sub>2</sub>/kg-1,3-PDO.

#### 4.6. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA

Os resultados da ACV obtidos pelos métodos TRACI e *Environmental Footprint* (EF) foram obtidos conforme a Tabela 16, que mostra os valores caracterizados de cada categoria de impacto em cada método.

Tabela 16: Resultados caracterizados e *single score* de cada rota obtidos usando os métodos *Environmental Footprint* e TRACI.

Environmental Footprint				TRACI			
Categoria de impacto	Unidade	Rota Biotecnológica	Rota Proposta	Categoria de impacto	Unidade	Rota Biotecnológica	Rota Proposta
MC	kg CO <sub>2</sub> eq	7,37	1,79	DO	kg CFC-11 eq	8,22E-07	2,13E-07
DO	kg CFC11 eq	7,62E-07	1,97E-07	AG	kg CO <sub>2</sub> eq	7,18	1,73
RI	kBq U-235 eq	3,69E-01	8,42E-02	FU	kg O <sub>3</sub> eq	0,30	0,06
FOF	kg NMVOC eq	0,0156	0,0034	AC	kg SO <sub>2</sub> eq	0,039	0,006
MP	disease inc.	4,33E-07	4,85E-08	EU	kg N eq	0,026	0,004
TNC	CTUh	1,07E-07	2,72E-08	CA	CTUh	2,82E-07	9,32E-08
TCA	CTUh	3,26E-09	8,03E-10	NCA	CTUh	-1,42E-06	5,57E-07
AC	mol H+ eq	0,052	0,007	ER	kg PM2.5 eq	0,006	0,001
EA	kg P eq	1,89E-03	4,56E-04	EC	CTUe	108,55	54,12
EM	kg N eq	1,45E-02	1,01E-03	DCF	MJ surplus	8,27	3,16
ET	mol N eq	0,16	0,01	-	-	-	-
EC	CTUe	161,84	67,57	-	-	-	-
UT	Pt	88,39	3,76	-	-	-	-
UA	m3 depriv.	4,40	0,29	-	-	-	-
RF	MJ	78,8	24,4	-	-	-	-
RM	kg Sb eq	1,32E-04	3,03E-05	-	-	-	-

#### Legenda:

EF method – MC: Mudanças climáticas; DO: Depleção do ozônio; RI: Radiação ionizante; FOF: Formação de ozônio fotoquímico; MP: Matéria particulada; TNC: Toxicidade humana, não cancerígena; TCA: Toxicidade humana, cancerígena; AC: Acidificação; EA: Eutrofização, água doce; EM: Eutrofização, marinha; ET: Eutrofização, terrestre; EC: Ecotoxicidade; UT: Uso da terra; UA: Uso da água; RF: Recursos fósseis; RM: Recursos minerais e metais

TRACI method – DO: Depleção do ozônio; AG: Aquecimento global; FU: Fumaça; AC: Acidificação; EU: Eutrofização; CA: Cancerígenos; NCA: Não cancerígenos; ER: Efeitos respiratórios; EC: Ecotoxicidade; DCF: Depleção de combustível fóssil

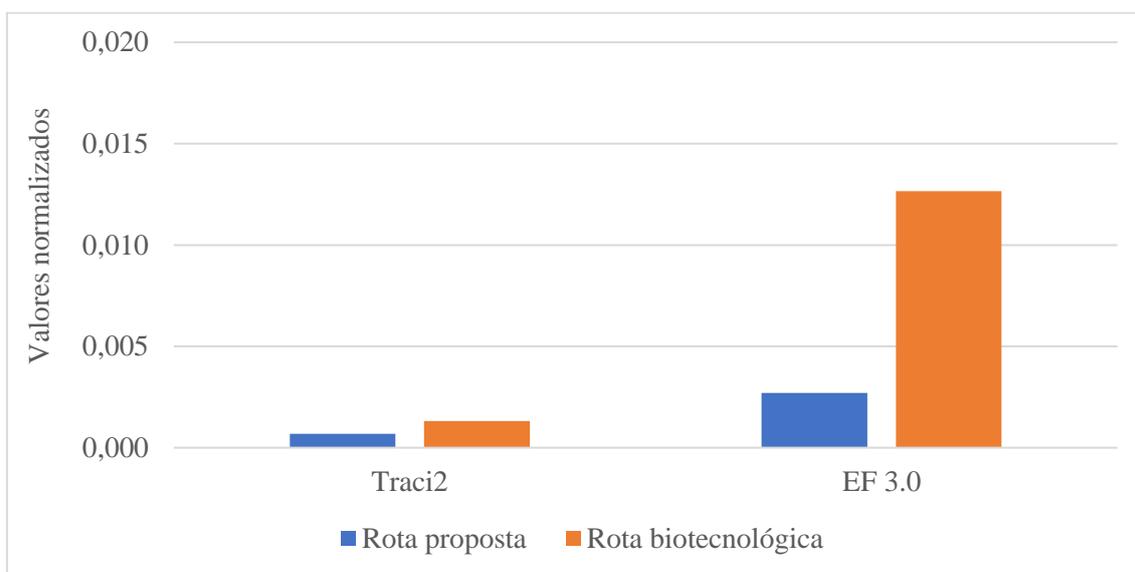
De acordo com a Tabela 16, o método EF evidencia os resultados dos impactos ambientais em 16 categorias de impacto enquanto o método TRACI, mostra em 10 categorias. É possível verificar que, em todas as categorias de impacto do EF, os valores caracterizados da rota proposta são menores do que a rota biotecnológica, o que evidencia, em termos de categoria de impacto, a rota proposta como a menos impactante. Similarmente, no método TRACI, todas as categorias possuem o mesmo comportamento, exceto para a categoria de impacto “Não cancerígenos”, que, na rota biotecnológica, apresenta um valor negativo, e por isso, menor na rota proposta. Valores negativos representam impactos positivos ao meio ambiente. O valor é negativo devido à contribuição positiva da glicose, principal matéria-prima da rota biotecnológica, na categoria “Não cancerígenos”. Nesse caso, impactos positivos não podem ser analisados juntamente com os impactos negativos (valores positivos), e por isso, devem ser desconsiderados da análise dos impactos ambientais. O impacto positivo é analisado separadamente, considerado apenas para abater dos impactos ambientais totais, representados pelo *single score*.

Porém, analisando os dados presentes na Tabela 16, não é possível identificar as categorias mais impactantes da rota entre todas as categorias levantadas. A comparação entre as categorias de impacto com valores caracterizados não é possível pois cada uma mensura os impactos em suas respectivas unidades. Assim, a normalização desses valores é necessária para mensurar não somente as categorias mais impactantes de cada rota, mas também, mensurar os impactos totais de cada rota, isto é, o valor do *single score*.

A ferramenta REIR foi utilizada para identificar quais das rotas estudadas neste trabalho geraram menores impactos ambientais. A etapa 1 do REIR calcula os *single score* a partir da soma dos valores normalizados para ambas as rotas usando os métodos TRACI e EF, ilustrado na Figura 37.

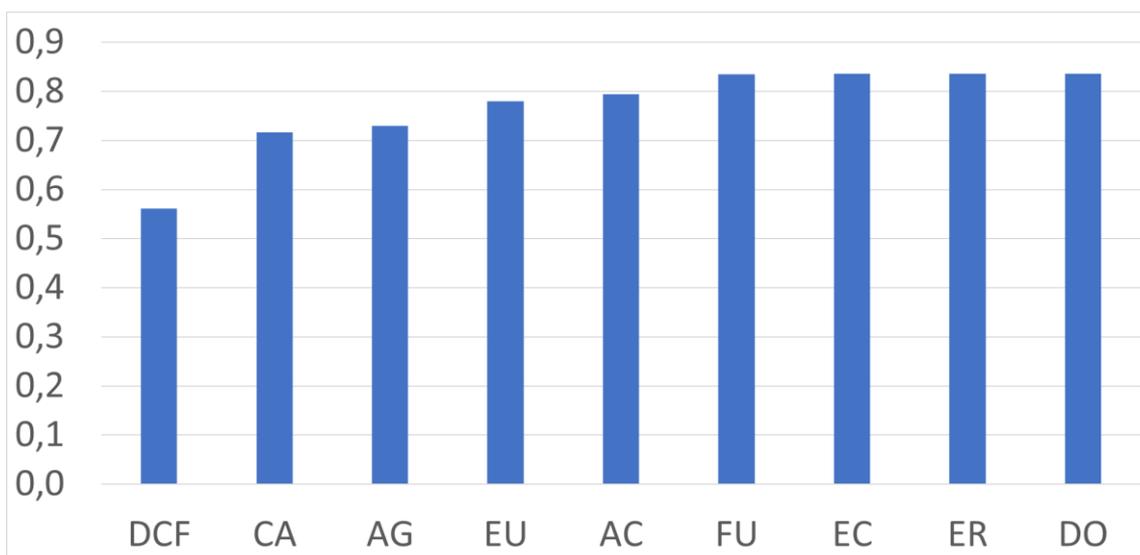
Verifica-se que o *single score* da rota proposta é o mais baixo, o que a define como a melhor alternativa do ponto de vista ambiental. Embora os dois métodos concordem que a rota proposta gera menor impacto ambiental (ou seja, *single score*), a diferença relativa entre as duas rotas não é igual entre os métodos. Entretanto, o método TRACI identificou impactos ambientais menores do que o EF, o que se pode definir, partindo de um contexto de localização, que a implantação da rota proposta nos EUA gera menos impactos ambientais do que a implantação na Europa.

Figura 37: Single scores calculados por cada método avaliado - Traci e EF



A diferença entre os impactos ambientais totais de ambas as rotas mostrada na Figura 37 pode ser mais destrinchada por categoria de impacto seguindo as etapas 2-5 da abordagem REIR, que resulta na Figura 38 e Figura 39. Estas figuras foram geradas a partir dos valores do desvio relativo da single score parcial (RDPSS) entre ambas as rotas. A ferramenta evidencia as categorias de impacto que mais diferenciam entre as rotas.

Figura 38: Curva cumulativa do desvio relativo calculado usando a abordagem REIR para o método do TRACI

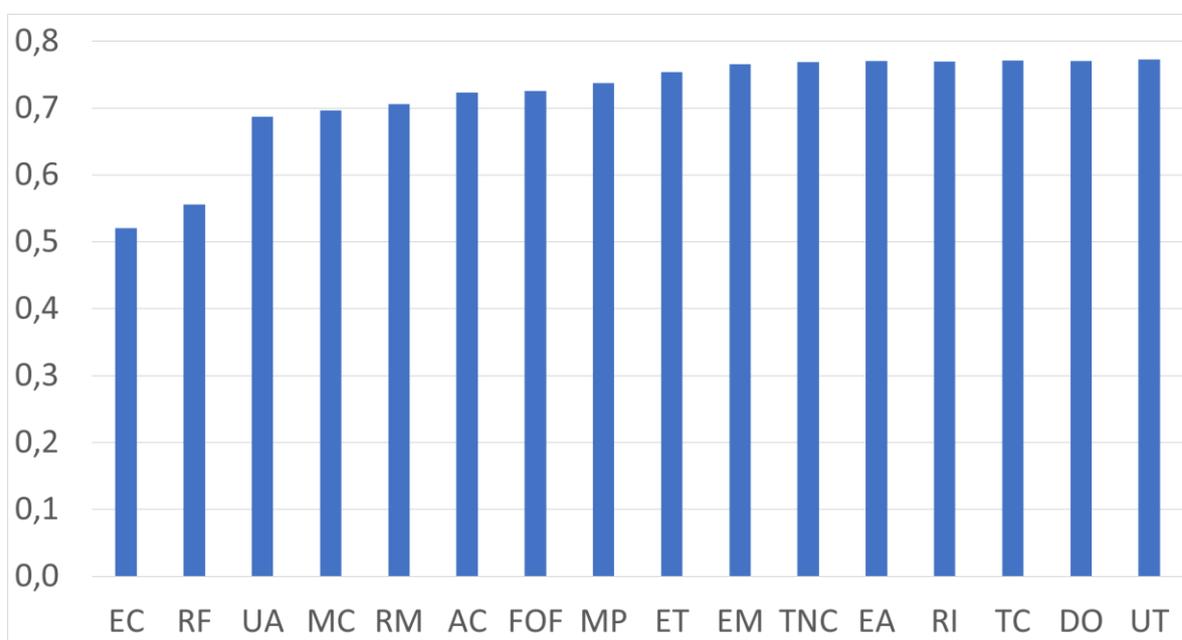


**Legenda:**

DCF: Depleção de combustível fóssil; CA: Cancerígenos; AG: Aquecimento global; EU: Eutrofização; AC: Acidificação; FU: Fumaça; EC: Ecotoxicidade; ER: Efeitos respiratórios; DO: Depleção do ozônio

Conforme a Figura 38, é possível notar que a sensibilidade do método TRACI é influenciada principalmente por três categorias de impacto: Depleção de combustível fóssil (FFD); Cancerígenos (CA); e, Aquecimento Global (AG) (as três primeiras categorias de impacto). À medida que as categorias remanescentes (a partir de EU) vão sendo adicionadas ao cálculo, o desvio relativo permanece constante. Logo, isso significa que as outras seis categorias não são significativas para a sensibilidade do método e que contribuem pouco para a diferença entre os impactos ambientais totais das rotas. De forma análoga, conforme a Figura 39, a sensibilidade do método EF são influenciadas principalmente pelas categorias de impacto Ecotoxicidade (FE), Recursos Fósseis (RF) e Uso da água (UA).

Figura 39: Curva cumulativa do desvio relativo calculado usando a abordagem REIR para o método do Environment Footprint



**Legenda:**

EC: Ecotoxicidade; RF: Recursos fósseis; UA: Uso da água; MC: Mudanças climáticas; RM: Recursos minerais e metais; AC: Acidificação; FOF: Formação de ozônio fotoquímico; MP: Matéria particulada; ET: Eutrofização, terrestre; EM: Eutrofização, marinha; TNC: Toxicidade humana, não cancerígena; EA: Eutrofização, água doce; RI: Radiação ionizante; TC: Toxicidade humana, cancerígena; DO: Depleção do ozônio; UT: Uso da terra

As categorias de impacto mais relevantes de ambos os métodos são evidenciadas na Tabela 17, e representam as categorias que mais contribuiriam para a redução dos impactos ambientais totais caso a rota biotecnológica fosse substituída pela rota proposta.

Tabela 17: Categorias que mais contribuem para a diferença dos impactos ambientais entre as rotas

<b>Métodos utilizados</b>	<b>Categorias de impacto</b>
Traci2	Depleção de Combustível Fóssil
	Cancerígenos
	Aquecimento Global
EF 3.0	Ecotoxicidade
	Recursos Fósseis
	Uso da água
	Mudanças climáticas
	Recursos minerais e metais

Conforme Tabela 17, nota-se que algumas categorias de impacto são semelhantes e são passíveis de comparação, como as de Depleção de Combustível Fóssil (TRACI) e Recursos Fósseis (EF). O mesmo se observa para as categorias de Aquecimento Global (TRACI) e Mudanças climáticas (EF). Alternativamente, o método EF representa bem o sistema de comparação entre as rotas estudadas, tendo a Ecotoxicidade, Recursos Fósseis e Uso da água como as principais categorias que mais diferenciam.

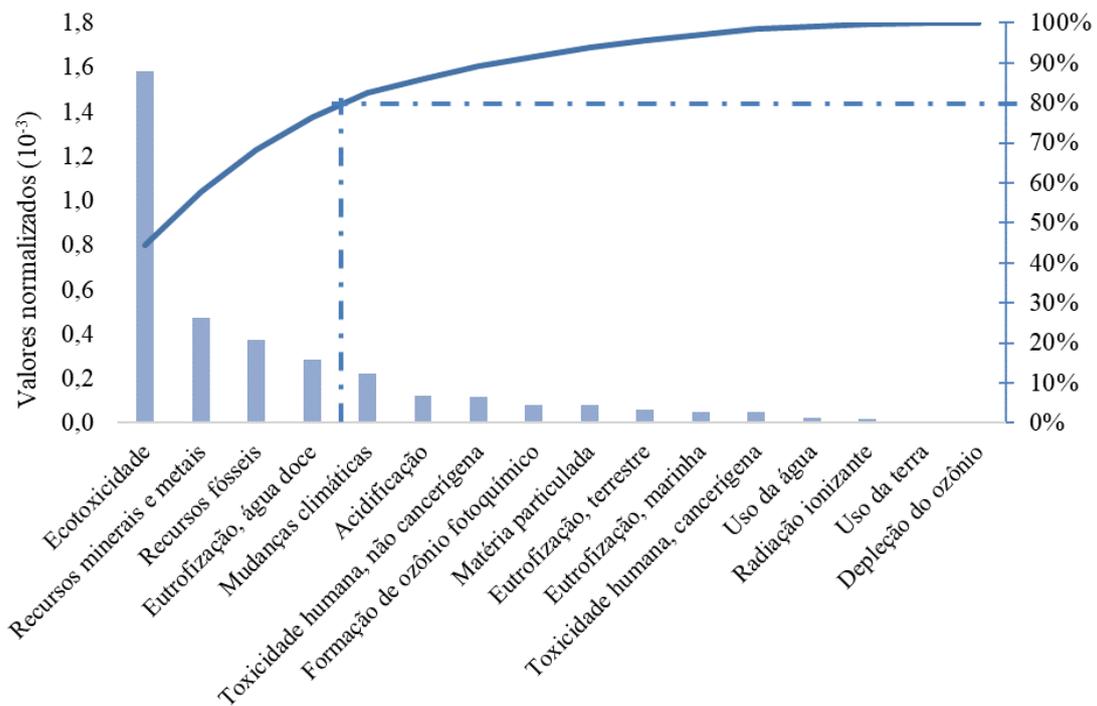
A Ecotoxicidade é a categoria de impacto que mais diferencia entre as rotas. Essa diferença está associada ao uso do gás natural como insumo para a queima e fornecimento de energia térmica nos processos de ambas as rotas. Na produção do gás natural, grande quantidade de efluentes líquidos são produzidos e seu descarte promove impactos no ecossistema de água doce (GETZINGER et al., 2015). A energia demandada pela rota biotecnológica é maior que a da rota proposta, 9 MJ/kg-1,3-PDO e 3 MJ/kg-1,3-PDO, respectivamente, o que requer maior uso do gás natural. O uso desse insumo como combustível também contribui para a escassez de fontes fósseis, que representa a segunda maior categoria de impacto em relação aos impactos ambientais totais nesse método.

A terceira diferença de impactos ambientais entre as rotas está associada ao uso da água. A rota biotecnológica requer grande quantidade de água de processo para operar a planta, pois os produtos da reação devem estar diluídos para aumentar o rendimento da fermentação dos microrganismos. A rota proposta, por outro lado, produz grande quantidade de água na reação de hidrogenólise. Isso é uma vantagem, pois essa água pode ser reutilizada no processo como AGR ou água de caldeira com um tratamento adequado.

Uma vez identificado que a rota proposta gera menos impactos ambientais comparados à rota biotecnológica, a rota proposta foi analisada detalhadamente como

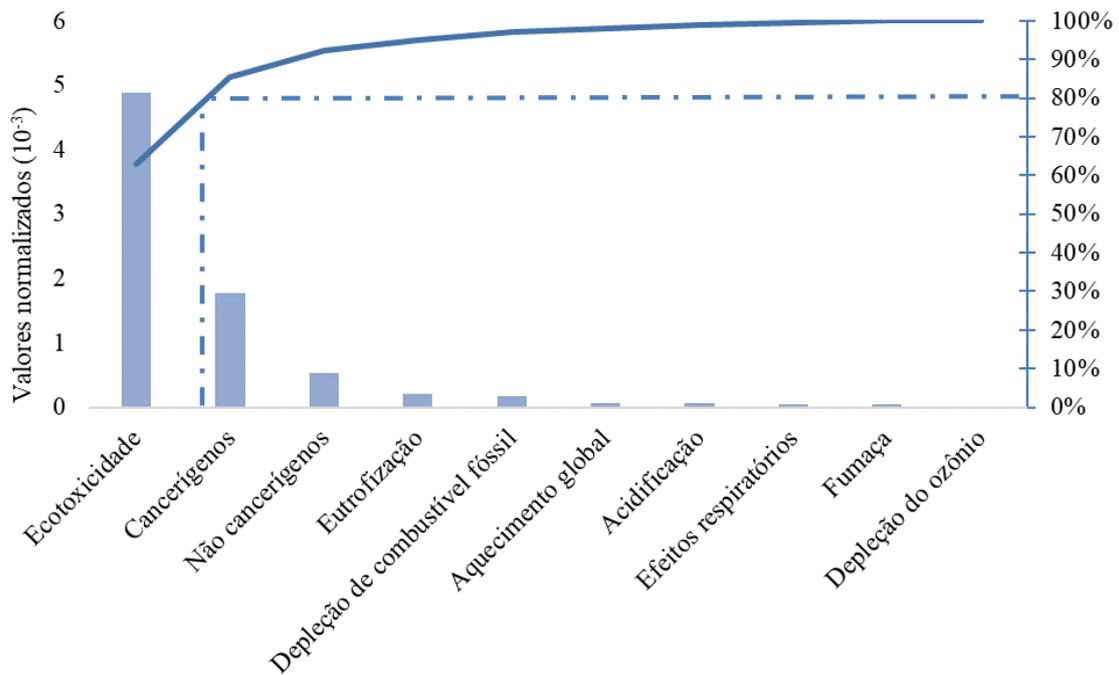
forma de melhorar ainda mais o processo. A análise de Pareto foi a ferramenta utilizada para tal finalidade, de modo a identificar as categorias mais críticas que contribuem para o processo da rota proposta. A Figura 40 mostra a análise de Pareto aplicada aos resultados obtidos usando o método EF.

Figura 40: Análise de Pareto aplicada aos resultados obtidos pelo método da Environmental Footprint para a rota proposta



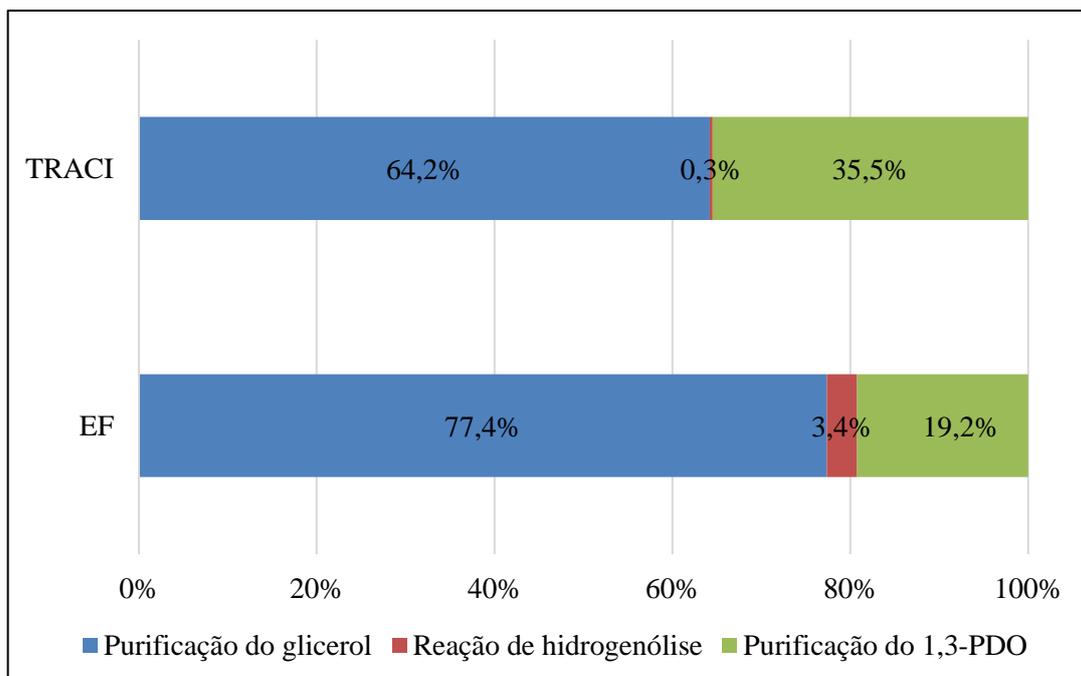
As categorias de impacto que mais contribuem para o *single score* obtido para a rota proposta são “Ecotoxicidade”, “Recursos minerais e metais”, “Recursos Fósseis”, “Eutrofização, água doce” e “Mudanças climáticas”. Uma análise semelhante foi realizada considerando os resultados obtidos usando o método TRACI, mostrado na Figura 41. De acordo com essa figura, as categorias de impacto que mais contribuem para o *single score* obtido para a rota proposta são “Ecotoxicidade” e “Cancerígenos”. Assim, ambos os métodos concordaram que a “Ecotoxicidade” é a categoria mais impacta na rota proposta.

Figura 41: Análise de Pareto aplicada aos resultados obtidos pelo método do TRACI para a rota proposta



De acordo com a Figura 42, ambos os métodos também concordaram que a etapa que mais contribuiu para a geração da “Ecotoxicidade” como a categoria mais impactante para a rota proposta é etapa da “Purificação de glicerol”.

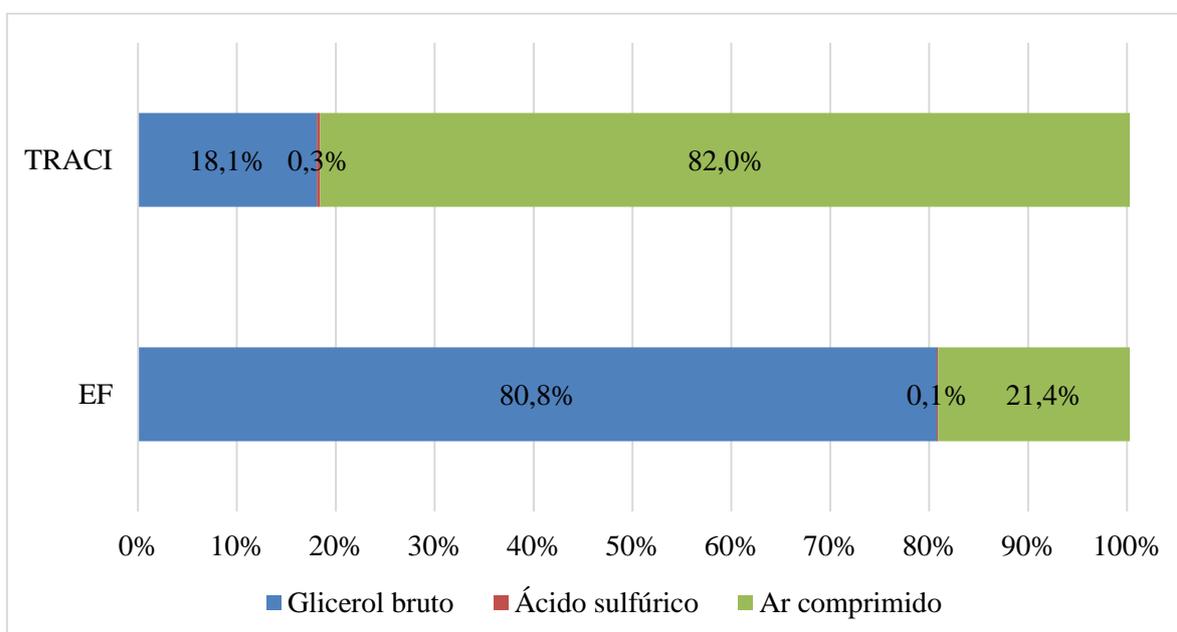
Figura 42: Contribuição de cada etapa para o resultado de “Ecotoxicidade” obtido para a rota proposta em ambos os métodos



Entretanto, os dois métodos não concordam em identificar qual material mais contribui para a “Ecotoxicidade” no estágio de “Purificação de Glicerol”. De acordo com o método EF, a implementação da rota proposta na Europa evidencia o “Glicerol bruto” como o material que mais contribui para os resultados de “Ecotoxicidade” no estágio de “Purificação de Glicerol”, enquanto o método TRACI indica que “Ar Comprimido” é o material mais relevante caso a planta fosse implementada nos EUA, como mostrado na Figura 43. No método TRACI, o ar comprimido é o material que mais contribui para a “Ecotoxicidade” devido aos rejeitos de cobre resultantes da mineração de cobre para fabricação do compressor de ar.

Embora os métodos descrevam que os impactos ambientais da rota proposta sejam provenientes de fontes diferentes, o uso do glicerol bruto como matéria-prima representa uma contribuição maior para os impactos ambientais totais do que o ar comprimido. Isso porque o glicerol bruto é a principal matéria-prima e é adquirido em quantidade muito maior do que o ar comprimido. Além disso, a rota proposta requer apenas um compressor para a operação, e esses equipamentos apresentam um tempo de vida útil longo em uma indústria química.

Figura 43: Contribuição de cada etapa para o resultado de “Ecotoxicidade” obtido para a etapa da “Purificação de Glicerol” em ambos os métodos.



Os resultados do método EF parecem ser mais condizentes com o processo da rota proposta. Sendo assim, o glicerol bruto é o material que mais contribui para o resultado de Ecotoxicidade no estágio de Purificação de Glicerol, devido ao uso do

hidróxido de potássio como catalisador na reação de transesterificação, conforme a base de dados da *Ecoinvent*. Uma forma de tornar a produção de biodiesel mais sustentável é substituir o catalisador básico homogêneo por um catalisador heterogêneo ácido. O catalisador ácido sólido baseado em zeólita Y tem sido utilizado em plantas industriais de biodiesel (ARANDA; ANTUNES, 2004) e é objeto de estudos na literatura que exploram métodos alternativos e mais sustentáveis para a produção de biodiesel (DU et al., 2018; ISTADI et al., 2021; LI et al., 2019b). Os catalisadores heterogêneos geram menos resíduos, reduzindo significativamente tanto o volume de águas residuais quanto a geração de resíduos sólidos que são formados durante a separação. Esses resíduos podem ser prejudiciais à vida marinha e humana, uma vez que frequentemente contêm componentes químicos nocivos (CHUA et al., 2020) e precisam ser tratados para atender as leis ambientais. Utilizar glicerol mais limpo proveniente da produção de biodiesel é uma excelente maneira de reduzir ainda mais o impacto ambiental da rota proposta.

#### 4.7. ANÁLISE ECONÔMICA

Neste item, a análise econômica aborda a etapa conceitual de definição dos equipamentos principais necessários e suas respectivas dimensões. Dessa forma, os custos de investimento (CAPEX) e os custos operacionais (OPEX) foram estimados para a rota proposta no estudo. Em seguida, o fluxo de caixa, o cálculo dos parâmetros econômicos e a análise de sensibilidade foram discutidos.

A análise econômica da rota biotecnológica foi realizada por SRI Consulting (1999) e atualizada neste trabalho para fins de comparação com a rota proposta. A comparação foi realizada em termos de parâmetros econômicos (VPL/INV e TIR) e da estrutura geral dos custos.

##### **4.7.1. Custos de Capital (CAPEX)**

###### 4.7.1.1. Trocadores de Calor

As características dos trocadores de calor utilizados no processo são apresentadas na Tabela 18. Os trocadores que possuem a denominação de C e R (exemplo: HX-C1 e HX-R1) são os nos condensadores e refeedores das colunas de destilação, respectivamente. Os demais trocadores são utilizados para aproveitamento de energia das correntes quentes e frias do processo.

Tabela 18: Características e preço dos trocadores de calor

Trocadores de calor	Área de troca térmica (m <sup>2</sup> )	Tipo	Material	Preço (US\$)
HX-C1	447,8	Espelho fixo	Aço carbono	258.997,1
HX-R1	17,5	Refervedor Kettle	Aço carbono	150.792,1
HX-C2	87,9	Espelho fixo	Aço carbono	124.900,7
HX-R2	32,3	Refervedor Kettle	Aço carbono	212.801,8
HX-C3	33,7	Teto flutuante	Aço carbono	104.196,7
HX-R3	53,4	Refervedor Kettle	Aço carbono	310.665,9
HX-C4	10,7	Espelho fixo	Aço carbono	84.995,2
HX-R4	5,7	Refervedor Kettle	Aço carbono	112.483,5
HX2	10,6	Teto flutuante	Aço carbono	108.816,4
HX3	198,3	Teto flutuante	Aço inox 316	200.121,9
HX4	164,3	Teto flutuante	Aço carbono	179.196,7
HX5	94,4	Espelho fixo	Aço carbono	127.958,2
HX6	23,8	Espelho fixo	Aço carbono	91.346,1
HX7	16,2	Espelho fixo	Aço carbono	87.259,2
HX8	1,9	Espelho fixo	Aço carbono	98.913,2
HX9	9,9	Espelho fixo	Aço carbono	84.817,0
HX10	2,0	Espelho fixo	Aço carbono	97.810,4

A escolha dos tipos dos trocadores utilizados no processo foi baseada nas temperaturas médias do lado do casco e do lado do tubo. A diferença entre essas temperaturas naturalmente causa a diferença da expansão térmica dos tubos e do casco, o que pode promover tensões mecânicas nos pontos onde os tubos e os cascos são conectados ou ancorados. Para pequenas diferenças entre as temperaturas médias, o trocador do tipo Espelho fixo foi utilizado, pois a tensão mecânica não é excessiva e menor probabilidade de ocorrer dano. À medida que a diferença média de temperatura entre os dois fluidos no trocador se torna maior, a expansão diferencial torna-se excessiva e pode causar flambagem e falha em um trocador tubular fixo. Para evitar esse problema, os trocadores do tipo teto flutuante foram usados.

O uso de tubos em U (Tipo U) elimina o uso de um segundo espelho e, por conseguinte, quaisquer problemas associados à expansão térmica diferencial. No entanto, é difícil limpar mecanicamente a “curva em U” nesses tubos, e por isso, o seu uso foi evitado pois o glicerol possui potencial de polimerização e consequente depósito nos cantos dos cascos e tubos.

Equipamentos que trabalham a temperaturas entre 300-500°C e/ou com fluidos corrosivos foram construídos com aço inox 316. Apenas um trocador de calor utilizado apresentou uma temperatura que excede os 300 °C, o HX3, que recebe o vapor gerado pelo forno para vaporizar o glicerol.

#### 4.7.1.2. Colunas de destilação e absorção

A Tabela 19 mostra as colunas de destilação e absorção consideradas no processo. As colunas CL1 e CL2 possuem maiores custos pois operam a vácuo (0,05 bar). Entre essas duas colunas, a CL2 é a coluna mais cara, porque, além do vácuo, possui maior dimensão (166 m<sup>3</sup>) e maior espessura (58,7 mm).

Tabela 19: Características e preço das colunas de destilação e absorção

<b>Colunas</b>	<b>CL1</b>	<b>CL2</b>	<b>CL3</b>	<b>CL4</b>	<b>ABS</b>
Tipo de Coluna	Destilação	Destilação	Destilação	Destilação	Absorção
Número de Estágios reais	10,0	18,0	30,0	14,0	10,0
Pressão (bar)	0,05	0,05	1,0	1,0	1,0
Diâmetro interno padronizado da coluna (m)	2,4	4,4	1,5	0,6	1,2
Altura da coluna (m)	6,1	11,0	18,3	8,5	6,1
Espessura (m)	0,0345	0,0587	0,0072	0,0067	0,0070
Material da coluna	Aço carbono				
Preço (Incluindo os pratos e os acionadores) (US\$)	273.194,7	1.311.725,9	230.112,5	55.589,3	86.183,9

A coluna CL3, que purifica o 1,3-PDO a suas especificações técnicas, é a coluna mais alta, com maior quantidade de pratos (30 estágios). Todas as colunas são fabricadas com aço carbono. A absorvedora ABS possui maior custo que a CL4, pois suas dimensões são grandes devido à presença de grande quantidade de gases leves, principalmente hidrogênio.

#### 4.7.1.3. Bombas

As bombas usadas no processo são mostradas na Tabela 20. Nenhuma das bombas apresenta potência elevada, não sendo necessário usar mais de um estágio. Além disso, todas estão na faixa de vazão para bombas do tipo centrífuga, e não requerem pressões altas, sendo este tipo o selecionado.

Tabela 20: Características e preço das bombas

<b>Bombas</b>	<b>BM1 (2X)</b>	<b>BM2 (2X)</b>	<b>BM3 (2X)</b>	<b>BM4 (2X)</b>	<b>BM5 (2X)</b>	<b>BM6 (2X)</b>	<b>BM7 (2X)</b>
Vazão volumétrica (gpm)	69,9	8,4	9,1	78,0	15,1	113,4	3.345,0
Pressão (bar)	2,0	1,0	1,5	2,0	1,5	22,0	2,0
Potência total (kW)	1,3	0,2	0,3	1,9	0,1	33,8	25,0
Tipo de Bomba	Centrífuga						
Material da bomba	Aço carbono						
Preço Total (Bomba+Motor) (US\$)	47.838,4	52.404,0	48.886,4	49.786,9	53.943,6	155.341,8	111.427,9

#### 4.7.1.4. Compressores

O compressor utilizado no processo visou apenas suprir a diferença de pressão para o deslocamento de gases, principalmente no reciclo do hidrogênio. Nessa etapa, a absorvedora ABS tem alta vazão de alimentação e uma perda de carga considerável. O material considerado foi o aço carbono e o acionador foi do tipo elétrico, como mostra a Tabela 21.

Tabela 21: Características e preço dos compressores

<b>Compressores</b>	<b>CP1</b>
Potência do Compressor (kW)	698,2
Material do Compressor	Aço carbono comercial
Tipo do acionador	Elétrico
Tipo de Compressor	Centrifugo
Preço Total (Compressor + Acionador) (US\$)	1.239.305,9

#### 4.7.1.5. Vasos

A Tabela 22 mostra os tipos de vasos utilizados no processo, tais como: decantação, flash e de refluxo. O vaso de decantação (DEC1) é o mais caro, pois apresenta maior volume e material. Além disso, foram construídos de ácido inox 316 devido ao contato com soluções ácidas. Os demais vasos operam com materiais de aço carbono simples e possuem preços similares, como os flashes e vasos de refluxo.

Tabela 22: Características e preço dos vasos

Vasos	DEC1	FLH1	FLH2	FLH3	RV1	RV2
Diâmetro interno padronizado do vaso (m)	2,8203	1,9720	1,2264	0,8687	1,9961	0,7633
Altura do Vaso (m)	9,87	5,92	3,68	2,61	5,99	2,29
Espessura padronizada (m)	0,0048	0,0032	0,0039	0,0037	0,0043	0,0032
Tipo de Vaso	Horizontal	Vertical	Vertical	Vertical	Vaso de refluxo	Vaso de refluxo
Material do Vaso	Aço carbono comercial					
Preço (US\$)	13.546,1	8.391,0	7.465,7	8.340,4	7.568,1	9.918,4

O separador SPT1 representa o filtro para separar o sulfato de sódio, enquanto o SPT2, uma coluna de adsorção para separação dos ácidos graxos residuais não separados no decantador (DEC1).

Tabela 23: Características e preço dos vasos

Vasos	RV3	RV4	SPT1	SPT2	SPT3
Diâmetro interno padronizado do vaso (m)	0,9989	1,4681	1,2532	1,2169	1,1898
Altura do Vaso (m)	3,00	4,40	3,76	3,65	3,57
Espessura padronizada (m)	0,0037	0,0040	0,0039	0,0039	0,0039
Tipo de Vaso	Vaso de refluxo	Vaso de refluxo	Vertical	Vertical	Vertical
Material do Vaso	Aço carbono comercial				
Preço (US\$)	7.878,9	7.331,3	7.438,7	7.476,1	7.508,6

#### 4.7.1.6. Forno

Como visto na Tabela 24, o material de construção dos tubos do forno deve ser de aço inox 316, pois a temperatura real do forno chega próximo a 320°C dificultando o uso do aço carbono.

Tabela 24: Detalhes do forno utilizado no processo

<b>Forno</b>	<b>Características</b>
Carga Térmica (kJ/h)	53.383.230,7
Material dos tubos	Aço Inox 316
Preço (US\$)	3.568.060,7

#### 4.7.1.7. Reator

O reator consiste em um trocador de calor do tipo casco e tubo onde os catalisadores são distribuídos nos tubos para converter o glicerol e o hidrogênio e a AGR passa no casco para controlar a temperatura da reação aos 200 °C.

Conforme Samudrala; Kandasamy; Bhattacharya (2018), o tempo de contato dos reagentes com o catalisador foi de 1 segundo. Além disso, considerando que a velocidade média dos gases foi de 10 m/s, foram obtidos 527 tubos, com 10 m de comprimento cada um e diâmetros de 2 polegadas cada, necessários para acomodar a vazão volumétrica dos gases a 1 atm.

Tabela 25: Configurações e custo do reator de hidrogenólise do glicerol

<b>Reator</b>	<b>R1</b>
Tipo de Reator	Tipo trocador de calor
Tempo de contato (s)	1
Número de tubos	526,8
Comprimento do tubo (m)	10
Area total (m <sup>2</sup> )	840,7
Material do reator	Aço carbono comercial
Preço (US\$)	678.380,2

A área de troca térmica calculada foi de 840 m<sup>2</sup>, cujos custos foram calculados conforme um trocador de calor do tipo Espelho fixo. Suas características são mostradas

na Tabela 25. O material do reator foi o aço carbono simples, pois o fluido não é corrosivo e a temperatura de reação é 200 °C.

#### 4.7.1.8. Cálculo do custo dos equipamentos principais

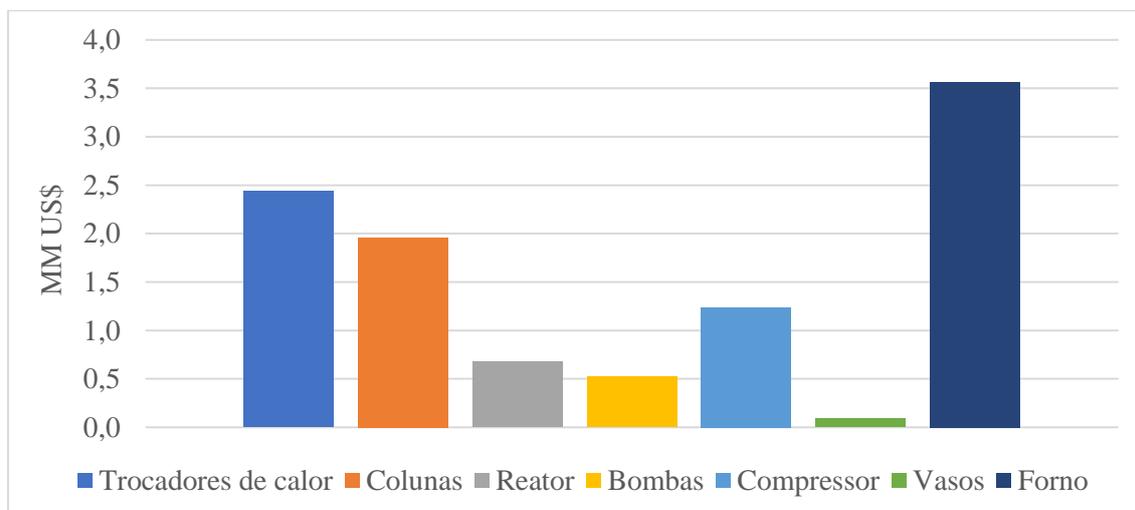
O custo de todos os equipamentos principais necessários à planta foi de US\$ 10,5 milhões, como mostrado na Tabela 26.

Tabela 26: Equipamentos principais e seus respectivos custos

Equipamentos principais	Quantidade	Custo (10 <sup>6</sup> US\$)
Trocadores de calor	17	2,4
Colunas	5	2,0
Reator	1	0,7
Bombas	7	0,5
Compressor	4	1,2
Vasos	11	0,1
Forno	1	3,6
<b>Total</b>	<b>46</b>	<b>10,5</b>

Desse montante, a maior parte é gasta com as colunas e os trocadores de calor. Esses dois tipos de equipamentos estão intimamente relacionados com o fornecimento de energia térmica para planta, às etapas de separação e às condições de temperatura e integração energética simplificada, respectivamente. O compressor também representa uma proporção relevante do gasto com equipamentos. Os dados da Tabela 26 são ilustrados na Figura 44.

Figura 44: Participação de cada tipo de equipamento no custo fixo total



Segundo Turton et al. (2018), uma estimativa inicial dos custos dos equipamentos auxiliares (OSBL) representa 50% dos equipamentos principais (ISBL),

como mostrado na Tabela 27. O OSBL então representou US\$ 5,24 milhões. Aplicando o Fator de Lang, o investimento fixo obtido foi de US\$ 74,6 milhões, que inclui todos os custos da estrutura física da planta.

Tabela 27: Cálculo do investimento fixo

ISBL (MM US\$)	10,5
OSBL (MM US\$)	5,24
Fator de Lang	4,74
Investimento fixo	74,6
Capital de giro	12,7
Investimento total (MM US\$)	87,3

O capital de giro (CG) foi obtido como 17% do investimento fixo, conforme explanado no item A.2.4. Entretanto, o CG é totalmente recuperável, e por essa razão não pode ser depreciado.

#### 4.7.2. Custos operacionais (OPEX)

A Tabela 28 mostra a quantidade de cada matéria-prima e utilidades consumidas na produção de 94 kta de 1,3-PDO, bem como o preço (por unidade) de cada uma.

Tabela 28: Consumo e preço das matérias-primas e utilidades

<b>Matérias-primas/ Utilidades</b>	<b>Consumo</b>	<b>Preços de mercado considerados</b>	<b>Referência</b>
Glicerol bruto	22,8 ton/h	561 US\$/ton	ITC (2023)
Hidrogênio	0,400 ton/h	1.245 US\$/ton	ITC (2023)
Ácido sulfúrico	0,064 ton/h	146 US\$/ton	ITC (2023)
Make-up da AGR	16,2 m <sup>3</sup> /h	1,63 ¢/m <sup>3</sup>	Turton et al. (2018) e atualizado por BLS (2023)
Make-up da BFW	2,5 m <sup>3</sup> /h	157,94 ¢/m <sup>3</sup>	Turton et al. (2018) e atualizado por BLS (2023)
Energia Elétrica	1.322,9 kW	6,74 ¢/KWH	IHS Markit (2022)
Gás Natural	5.319,1 Mmc/h	2,27 ¢/MMCAL	IHS Markit (2022)
Ar comprimido	16.638,4 m <sup>3</sup> /h	5,81 ¢/m <sup>3</sup>	Turton et al. (2018) e atualizado por BLS (2023)

Os preços das matérias primas foram obtidos a partir da plataforma DataWeb dos EUA, conforme metodologia aplicada no item 3.1. O preço dos insumos foram obtidos de Turton et al. (2018) para o ano de 2016 e atualizados com a inflação encontrada em BLS Data Series para 2021. Os preços da energia elétrica e do gás natural foram obtidos a partir do IHS Markit atualizados para 2022.

O make-up da AGR foi de 16,2 m<sup>3</sup>/h, o que representa toda a água perdida no processo por: evaporação na torre de resfriamento, *blow-down* e vento ou pulverização da torre. Na torre de resfriamento, a AGR é resfriada a céu aberto e cerca de 1,73% da água é evaporada. Como a água essencialmente pura é evaporada, há uma tendência ao acúmulo de material inorgânico no circuito circulante, que também é compensada pela adição de produtos químicos. Para isso, uma purga de água do sistema (*blow-down*) é necessária, aproximadamente 0,13%. O make-up da água também é realizada para compensar as perdas pelo vento ou pulverização da torre, que representa 0,3%. Logo, 2,16% do total de AGR demandada pelo processo foi reposta (TURTON et al., 2018).

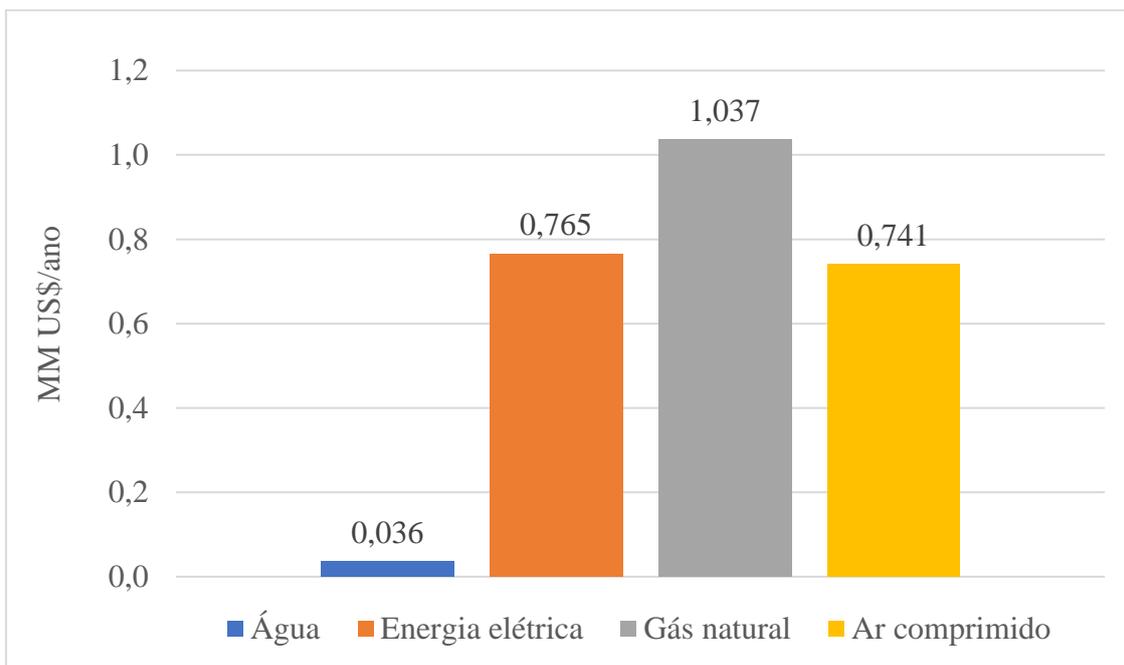
Segundo Turton et al. (2018), foi considerado que 10% de reposição da água de caldeira (*boiled feed water* – BFW) é necessária para compensar a perda por *blow-down*. Sendo assim, o make-up de BFW foi de 2,5 m<sup>3</sup>/h (Tabela 28). A pressão de vapor gerado no processo foi de 28 bar, calculado na Equação 23 a partir da temperatura de saturação de 250 °C, e foi estimada com uma folga de 36 °C acima da maior temperatura demandada na planta, 214 °C, a da coluna de destilação CL3.

As fontes de energia demandadas na planta são a elétrica e gás natural. A energia elétrica requerida na planta é basicamente para atender a operação das bombas e do compressor (1.322,9 kW), enquanto que a demanda de gás natural necessária para atender o balanço de energia da planta. A quantidade de gás natural obtida da simulação foi acrescida para compensar a eficiência do forno, assumida como 90%, resultando em 5.319,1 MMcal/h.

O ar comprimido é usado no processo como fonte de oxigênio para queimar os combustíveis (ácidos graxos e gás natural) no forno. A quantidade demandada desse insumo foi calculada para que o excesso de oxigênio no gás de combustão fosse de 2%, em base seca, visando aumentar o rendimento da queima (evitar combustão incompleta). Essa quantidade foi de 16.638,4 m<sup>3</sup>/h a uma pressão de 1,2 bar.

O gasto total com as utilidades no processo soma aproximadamente 2,56 milhões de dólares por ano. A participação de cada utilidade nesses custos é mostrada na Figura 45.

Figura 45: Participação de cada utilidade nos seus custos totais



Os custos do gás natural para fornecer energia térmica ao processo representam quase a metade dos custos totais, com 40,2%, seguida da eletricidade (29,7%) e ar comprimido (28,7%). Outros 1,4% dos custos com utilidades vão para as águas AGR e BFW. Os custos com gás natural foram reduzidos com o uso dos ácidos graxos como complemento da energia.

#### 4.7.3. Fluxo de Caixa

Conforme mostrado na Tabela 29, a planta começa a operar no ano 3, pois os dois primeiros anos são voltados para o investimento, montagem e pré-operação da planta.

Tabela 29: Fluxo de caixa

10 <sup>6</sup> US\$	Ano 3	Ano 4	Ano 5	...	Ano 15	Ano 16	Ano 17
Receita	207,0	207,0	207,0		207,0	207,0	207,0
Custos diretos	137,0	137,0	137,0		137,0	137,0	137,0
Custos fixos	6,9	6,9	6,9		6,9	6,9	6,9
Custos gerais	28,8	28,8	28,8		28,8	28,8	28,8
Lucro bruto	41,1	41,1	41,1		41,1	41,1	41,1
Depreciação	7,5	7,5	7,5		7,5	7,5	7,5
Lucro Tributável	33,7	33,7	33,7		33,7	33,7	33,7
Impostos	7,07	7,07	7,07		7,07	7,07	7,07
Lucro Líquido	34,05	34,05	34,05		34,05	34,05	34,05
Valor Residual	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	11,2
Fluxo de caixa	34,05	34,05	34,05		34,05	34,05	45,23

A planta consome 22 ton/h de glicerol para produzir 11 ton/h de 1,3-PDO, 1,9 ton/h de 1,2-PDO e 0,8 ton/h de sulfato de sódio, resultando em uma receita de US\$ 214 milhões (Tabela 30). Foi admitido um ano de 8.585 horas de operação da planta, isto é, um fator de projeto de 98%.

Tabela 30: Cálculo da receita anual

<b>Produto</b>	<b>Vazão (ton/h)</b>	<b>Preço (US\$/ton)</b>	<b>MM US\$/ano</b>
1,3-PDO	11	1.995	188,4
1,2-PDO	1,9	1.440	23,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8	249	1,7
<b>Total</b>			<b>213,7</b>

Os valores obtidos de receita anual e lucro líquido anual, detalhados na Tabela 29, não são suficientes para indicar a viabilidade ou a inviabilidade da implementação da planta de produção do 1,3-PDO. Como refere-se a um investimento de 15 anos, um fluxo de caixa ao longo do tempo é fundamental para comprovar sua vantagem em relação a um outro investimento que teria retorno garantido. Dessa forma, é necessária a definição da taxa mínima de atratividade (TMA), ou seja, estabelecer o mínimo de retorno esperado para o projeto. A partir dessa taxa, é possível calcular o valor presente líquido (VPL) do fluxo de caixa da planta, isto é, determinar o valor presente de cada entrada e saída, descontada a taxa de juros (TMA) ao longo do tempo. Esses critérios são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31: Critérios econômicos do projeto para a rota proposta

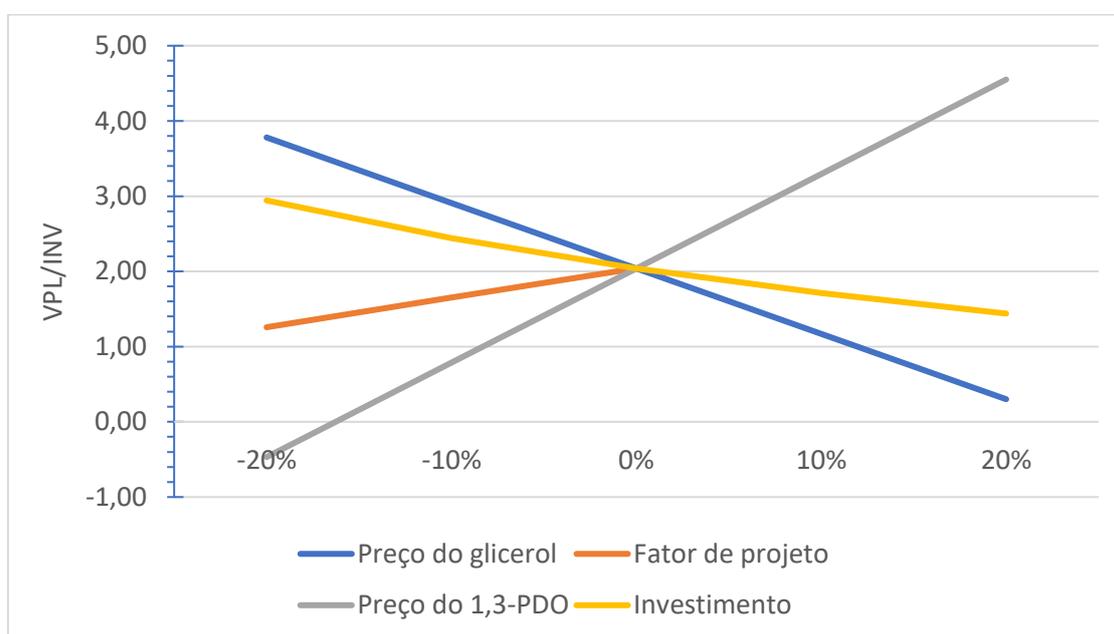
<b>Parâmetros</b>	<b>Rota proposta</b>
Tempo de Operação	15 anos
VPL (US\$)	151.505.547,7
VPL/Investimento total	2,03
TIR (% a.a.)	38%

Os parâmetros indicam satisfatoriamente uma boa viabilidade econômica para o processo pois a razão VPL/Investimento total atingiu um valor superior ao do critério utilizado ( $2,03 \geq 2$ ), bem como a taxa interna de retorno é cerca de 2,5 vezes maior do que a utilizada como critério ( $38\% \text{ a.a.} \geq 15\% \text{ a.a.}$ ), o que mostra que o processo apresenta elevada rentabilidade e, conseqüentemente, bom potencial econômico.

#### 4.7.4. Análise de sensibilidade da rota proposta

Quatro cenários foram considerados para a análise de sensibilidade, nos quais se variaram o preço do glicerol (matéria-prima principal), o preço do 1,3-PDO (produto principal), o investimento fixo e o fator de projeto. Cinco pontos foram gerados com base nas variações de preço para mais e para menos: -20%, -10%, 0%, 10% e 20% de modo a avaliar o comportamento do parâmetro VPL/INV. Esse parâmetro é utilizado para verificar a viabilidade econômica a partir das instabilidades dos preços do glicerol e do 1,3-PDO, bem como erros de estimativa do IF.

Figura 46: Análise de sensibilidade da viabilidade do projeto



Como notado na Figura 46, essa análise mostrou que a variação do preço do 1,3-PDO é o cenário que apresenta maior influência na viabilidade do projeto (VPL/INV). Isso pode ser verificado pela inclinação da reta cinza, que é a mais íngreme comparada às demais. Verifica-se que o pior cenário para o preço do 1,3-PDO, isto é, seu preço de mercado cair em -20%, o projeto se torna inviável, com  $VPL/INV = -0,47$ . Entretanto, o processo ainda é viável com redução do preço do produto em até 10% ( $VPL/INV = 0,79$ ).

Para a variação do preço do glicerol, mesmo considerando um cenário em que o preço do glicerol bruto aumente consideravelmente (+20%), o processo pode ser considerado como um negócio arriscado, mas ainda possui viabilidade econômica com VPL/INV positivo de 0,30. Vale ressaltar que com o aumento do número de indústrias de biodiesel purificadoras do glicerol no mercado, e com regularização do seu preço em

2023 e 2024, após a pandemia do COVID-19, a lucratividade do projeto tenderá a aumentar nos próximos anos.

Uma análise de sensibilidade também foi realizada em função da variação conjunta do preço do glicerol bruto e do 1,3-PDO. O objetivo desta análise foi verificar o comportamento dos critérios econômicos em função da variação simultânea dos preços do 1,3-PDO e do glicerol bruto. O aumento de 10% do preço do glicerol juntamente com a redução de -10% do 1,3-PDO já torna o processo inviável economicamente, com  $VPL/INV = -0,08$ .

Os erros de estimativa do IF do projeto apresentam menor sensibilidade do que as variações de preço do glicerol bruto e do 1,3-PDO. Conforme mostrado na Figura 46 (linha amarela), o  $VPL/INV$  permanece acima de 1 em todas as variações (de -20% a +20%). Logo, erros de 20% não altera a viabilidade do projeto.

#### 4.7.5. Comparação da análise econômica entre as rotas estudadas

A estrutura geral dos custos calculados pela aplicação da análise econômica de ambas as rotas é mostrada na Tabela 32. A análise econômica da rota proposta foi calculada segundo a metodologia de Turton et al. (2018) e a da rota biotecnológica, conforme reportado por SRI Consulting (1999).

Tabela 32: Estrutura geral dos custos das rotas proposta e biotecnológica

ESTRUTURA GERAL DOS CUSTOS	PROPOSTO	BIOTECNOLÓGICA
	Capacidade (mil toneladas/ano)	
	94,48	94,48
<b>CAPEX (MM US\$)</b>		
ISBL	52,16	89,86
OSBL	26,08	64,89
<b>INVESTIMENTO FIXO, MM US\$</b>	<b>78,23</b>	<b>154,75</b>
<b>OPEX (US ¢/KG)</b>		
MATÉRIAS PRIMAS	133,28	129,41
CRÉDITOS DOS SUB-PRODUTOS	-26,71	-15,18
UTILIDADES	2,86	14,94
<b>CUSTOS VARIÁVEIS</b>	<b>109,43</b>	<b>129,16</b>
MANUTENÇÃO E REPAROS	4,97	1,90
MÃO DE OBRA OPERACIONAL (8.0/SHIFT)	2,66	4,00
SUPRIMENTOS OPERACIONAIS	0,75	0,40
SUPERVISÃO DIRETA E ESCRITÓRIO	0,48	1,90
DESPESAS COM LABORATÓRIO	0,40	0,80

ESTRUTURA GERAL DOS CUSTOS	PROPOSTO	BIOTECNOLÓGICA
	Capacidade (mil toneladas/ano)	
	94,48	94,48
<b>CUSTOS DIRETOS TOTAIS</b>	<b>118,68</b>	<b>138,16</b>
CUSTOS EMPREGATÍCIOS	4,87	5,36
IMPOSTOS E SEGUROS	2,65	3,28
<b>CUSTOS DE PRODUÇÃO (CASH)</b>	<b>126,20</b>	<b>146,80</b>
DEPRECIÇÃO	8,28	16,38
<b>CUSTOS DE PRODUÇÃO (CASH) + DEPRECIÇÃO</b>	<b>134,48</b>	<b>163,18</b>
ADMINISTRAÇÕES GERAIS, VENDAS, PESQUISA	4,54	5,81
<b>CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO</b>	<b>139,02</b>	<b>168,99</b>

A rota proposta produz 94 mil toneladas por ano (kta) de 1,3-PDO. SRI Consulting (1999) reportaram uma planta cuja capacidade de 1,3-PDO foi de 27 kta. Entretanto, diferentemente da ACV (que utiliza o balanço de massa e energia por kg de 1,3-PDO), para fins de comparação, a ampliação de escala da rota biotecnológica de 27 para 94 kta de 1,3-PDO foi necessária. Para isso, os coeficientes de custos (n) de ampliação de escala foram utilizados para recalculiar os novos valores de investimentos para a nova capacidade, como calculado na Equação 29 no apêndice A.3.1 .

Para ampliação de escala, o expoente de custo para o ISBL e o OSBL foi 0,41 e 0,59, respectivamente (SRI CONSULTING, 1999). Usando a Equação 29, os valores do ISBL e OSBL atingiram US\$ 95,7 e US\$ 58,9 milhões, respectivamente.

Como ilustrado na Tabela 32, pode-se concluir que a produção de 1,3-PDO a partir da rota proposta exige um CAPEX e um OPEX menores do que as da rota biotecnológica. No que se refere ao CAPEX, a rota biotecnológica possui maiores custos, principalmente, com o reator, vasos e trocadores de calor, comparada com a rota proposta. Além disso, o uso equipamentos especiais como ultrafiltros, centrífugas e secadores contribuem também com o aumento dos custos.

No que se refere ao OPEX, a maior despesa associada aos custos anuais de operação e, portanto, com o custo final do produto, foi o preço das matérias-primas e insumos, o que correspondeu a aproximadamente 80-90% desses custos. Entretanto, o efeito positivo da comercialização dos subprodutos, no custo final do produto fica também evidente. Para ambas as rotas, a venda dos subprodutos representa aproximadamente uma redução de mais de 11% no custo de produção do 1,3-PDO.

Na Tabela 32, o custo de produção do 1,3-PDO na rota proposta foi de 1.256,7 US\$/ton, enquanto que o da rota biotecnológica foi de 1.468,0 US\$/ton. Assim, é possível observar que o menor custo de produção do 1,3-PDO na rota proposta é devido não somente às menores despesas das utilidades, mas também à maior receita com a venda do 1,2-PDO e do sulfato de sódio comparados com a venda do acetato de sódio na rota biotecnológica. Além da geração de lucros, a utilização de subprodutos levou a processos mais sustentáveis no que diz respeito à redução na geração de efluentes líquidos.

Realizou-se também o cálculo do VPL e da TIR para ambas as rotas. A Tabela 33 mostra a comparação desses parâmetros econômicos para o tempo de operação de 15 anos.

Tabela 33: Critérios econômicos do projeto para ambas as rotas

<b>Parâmetros</b>	<b>Rota proposta</b>	<b>Rota biotecnológica</b>
Tempo de Operação	15 anos	15 anos
VPL (US\$)	151.505.547,7	164.641.750,3
VPL/Investimento total	2,03	1,06
TIR (% a.a.)	38%	36%

Conforme a Tabela 33, a rota proposta tem maior viabilidade de implantação atualmente em comparação com a rota biotecnológica, visto que o VPL/INV é quase o dobro. Isso é justificado, principalmente, pelo montante do investimento total e os custos operacionais de ambas as rotas. Como visto na Tabela 32, o investimento total é um pouco mais que o dobro para a rota biotecnológica, comparado à rota proposta, o que torna o TIR também mais rentável.

#### 4.8. ANÁLISE COMPARATIVA ECONÔMICA E AMBIENTAL ENTRE AS DUAS ROTAS: PROPOSTA E BIOTECNOLÓGICA

Conforme a análise do ciclo de vida e a avaliação técnico-econômica aplicadas às rotas estudadas, foi visto que a rota proposta é economicamente e ambientalmente mais favorável do que a rota biotecnológica. Isso evidencia que a rota proposta possui grande potencial para competir frente a rota biotecnológica comercial existente e operada pela DuPont.

Com base na ACV, os dois métodos aplicados, o TRACI (método estadunidense) e o EF (método europeu), apresentaram diferenças significativas nos valores normalizados (*single score*). O menor *single score* do TRACI, comparado ao EF, favorece a implantação dessa fábrica nos EUA, onde geraria menos impactos ambientais do que na Europa. Com base nisso, a análise econômica foi realizada considerando a implantação da planta nos EUA, o que, com base na análise de mercado realizada no ITC, há grande demanda por diálcoois nesse local, comparado aos países da Europa avaliados. Além disso, a DuPont produz 100 mil toneladas por ano de 1,3-PDO, e uma nova fábrica nesse país poderia levar a uma maior competitividade econômica desse mercado.

Comparando a ACV entre as rotas (Tabela 16), a ecotoxicidade, a escassez de fontes fósseis e o uso de água foram as categorias que mais representaram a redução de impactos ambientais da rota proposta em relação à rota biotecnológica. As duas primeiras categorias estão relacionadas ao uso do gás natural como fonte de energia para a planta. A rota de produção de gás natural gera a ecotoxicidade como a categoria mais impactante ao meio ambiente devido aos efluentes líquidos rejeitados (GETZINGER et al., 2015).

Devido à utilização de energia térmica oriunda da queima do óleo de ácido graxo, cuja fonte é renovável, a rota proposta depende de menores quantidades de gás natural de origens fósseis, e por isso, gera impactos significativamente menores do que a rota biotecnológica. Com a recuperação de energia no processo, a demanda de energia da rota proposta foi reduzida de 7,54 para 3 MJ/kg-1,3-PDO, em comparação aos 9 MJ/kg-1,3-PDO necessários para o processo biotecnológico. Para o caso de reduzir ainda mais o consumo de gás natural na rota proposta, reduzindo, por conseguinte, os seus impactos associados à ecotoxicidade e a escassez de fontes fósseis, o uso de biogás ou resíduos de biomassa na produção de soja podem ser utilizados como fonte de energia térmica, pois o carbono emitido para a atmosfera não é de origem fóssil. O uso da água foi a terceira categoria que mais diferenciou entre as rotas. A rota biotecnológica possui maior demanda de água de processo pois a fermentação deve ocorrer em concentrações diluídas de 1,3-PDO para não comprometer a eficiência do microrganismo. A água de processo, que é descartada nas duas rotas analisadas e encaminhada para tratamento, é maior na rota biotecnológica do que a rota proposta, 3,05 e 0,79 kg/kg-1,3-PDO, respectivamente. Outro fator que a rota catalítica proposta tem vantagem em relação à rota biotecnológica é no aproveitamento de água de

processo, visto que a rota proposta produz água na reação de hidrogenólise. O tratamento interno de água de descarte para uso na própria planta, como em água de caldeira e em AGR, pode gerar alto custo para o processo. Para diminuir esse custo, o uso de tecnologias como membranas ou microalgas poderiam ser implementadas na recuperação desse insumo, além de também trazer benefícios econômicos.

Analisando a ACV da rota proposta em cada método, o principal fator responsável pelos impactos causados pela ecotoxicidade foi o uso de glicerol bruto e do ar comprimido como principais contribuintes, levantados pelos métodos EF e TRACI, respectivamente. Segundo o método TRACI, o ar comprimido é o insumo de maior impacto, pois o seu uso leva em consideração os rejeitos de cobre resultantes da mineração de cobre para fabricação do compressor de ar, e esses rejeitos geram ecotoxicidade como impacto ambiental. Por outro lado, o método EF identificou o glicerol bruto como principal fonte da ecotoxicidade é devido ao uso do NaOH na produção do glicerol pela rota do biodiesel.

Embora os métodos descrevam diferentes impactos ambientais na rota proposta em áreas geográficas diferentes, o uso do NaOH parece ser mais crítico do que os rejeitos de cobre gerados na fabricação de compressores em qualquer local geográfico. Além da rota proposta requerer apenas um compressor, esses equipamentos apresentam um tempo de vida útil longo em uma indústria química. Além disso, a aquisição de compressores é muito menor comparado à aquisição do NaOH.

Nesse contexto, uma maneira de reduzir os impactos associados ao uso do NaOH, oriundo da fabricação do biodiesel, é substituir o catalisador básico homogêneo por um catalisador heterogêneo ácido. O catalisador sólido zeólita Y tem sido utilizado com sucesso em plantas industriais de biodiesel e é objeto de numerosos estudos na literatura que exploram métodos alternativos e mais sustentáveis para a produção de biodiesel. Além disso, catalisadores heterogêneos geram menos resíduos, reduzindo significativamente tanto o volume de águas residuais quanto a geração de resíduos sólidos, o que reduz os custos associados à purificação do 1,3-PDO e aos custos de tratamento desses efluentes.

## 5. CONCLUSÕES

O mercado do glicerol tem sido ampliado para uso como matéria-prima para produção de moléculas de alto valor agregado, que pode melhorar a viabilidade econômica das empresas produtoras de biodiesel. O processo catalítico proposto para a produção de 1,3-PDO a partir do glicerol tem economicidade e competitividade para competir com o processo comercial biotecnológico existente, o que permite a ampliação das aplicações existentes e maior comercialização como uma nova *commodity*. O 1,3-PDO pode ocupar lacunas produzindo polímeros de qualidade que têm potencial de competir com o PET, como o PTT.

A rota catalítica proposta apresenta como vantagens a disponibilização e recuperação da energia liberada na reação exotérmica de hidrogenólise do glicerol, bem como a produção de energia a partir da combustão de ácidos graxos produzidos no processo. Houve uma redução de custos de produção do 1,3-PDO em 18% comparadas à rota biotecnológica comercial, gerando um VPL/INV de 2,03 e uma TIR de 38%.

A rota proposta também apresentou superioridade do ponto de vista ambiental. A ecotoxicidade, a escassez de fontes fósseis e o uso da água foram as categorias de impacto que mais representaram a diferença comparada à rota biotecnológica. Essa diferença está associada ao uso de gás natural e de água, que representam os insumos que mais evidenciam a diferença entre os impactos ambientais gerados pelas rotas analisadas. A menor demanda energética da rota proposta promoveu menores impactos ambientais representados pelas duas categorias: a ecotoxicidade e a escassez de fontes fósseis. Além de demandar menor consumo de água, a rota proposta também é produtora de água. O tratamento interno de água de descarte para uso na própria planta, como água de caldeira e em AGR pode diminuir os custos de insumos para o processo. Além disso, pode-se reaproveitar os coprodutos presentes na água de descarte e gerar mais receitas. As membranas e microalgas, por exemplo, que são tecnologias promissoras e de menor custo, poderiam ser implementadas para tal finalidade.

A ACV identificou a etapa da Purificação do Glicerol como a de maior contribuição nos impactos ambientais totais do processo devido ao uso de NaOH como catalisador na etapa de produção do biodiesel e glicerol. Um biodiesel mais limpo pode ser produzido usando um catalisador heterogêneo, como a zeólita Y, que tornaria o processo de produção do biocombustível mais sustentável ambientalmente. Como resultado, o processo de produção do 1,3-PDO ganha mais economicidade, pois simplifica a purificação do glicerol e reduz a demanda de energia para sua separação.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o processo de produção do biodiesel e glicerol, considerando catalisadores heterogêneos mais ativos e seletivos e com menores impactos ambientais do que os catalisadores heterogêneos básicos utilizados nas plantas atuais;
- Avaliar o uso de novos catalisadores para produção do 1,3-PDO a partir do glicerol que sejam mais eficientes, sendo mais ativo para a reação de desidratação do glicerol;
- Verificar o aproveitamento de subprodutos presentes na água residual tais como 1-propanol e hidroxí-acetona, utilizando novas tecnologias de purificação e tratamento;
- Aplicar métodos de integração energética a fim de otimizar o consumo de energia do processo;
- Realizar a ACV considerando outras matérias-primas para produção de biodiesel e glicerol, tais como óleo de soja e de palma.
- Realizar a análise de incerteza dos dados coletados no Inventário de Ciclo de Vida obtidos a partir de diferentes fontes.

## REFERÊNCIAS

- AAMIR, Muhammad; WU, Sarah; ZHU, Jun; KROSURI, Anilkumar; USMAN, Muhammad; JUNIOR, Robinson; AKA, Ndeddy. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production : A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 227, n. October 2021, p. 107120, 2022. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107120. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120>.
- ADAMS, Thomas A.; SEIDER, Warren D. Semicontinuous reactive extraction and reactive distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 3, p. 245–262, 2009. DOI: 10.1016/j.cherd.2008.08.005.
- AIHARA, Takeshi; KOBAYASHI, Hayato; FENG, Shixiang; MIURA, Hiroki; SHISHIDO, Tetsuya. Effect of WO<sub>3</sub> loading on the activity of Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Chemistry Letters**, v. 46, n. 10, p. 1497–1500, 2017. DOI: 10.1246/cl.170601.
- AL-MALAH, Kamal i. m. **ASPEN PLUS® Chemical Engineering Applications**. John Wiley & Sons, Inc., 2017.
- ALLIED MARKET RESEARCH. **Glycerol Market by Source (Biodiesel, Fatty Alcohol, Fatty Acid, and Others), Product (Refined Glycerin and Crude Glycerin), and End-use Industry (Personal Care, Food & Beverages, Pharmaceuticals, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Fore**. 2022. Disponível em: <https://www.alliedmarketresearch.com/glycerol-market-A16434>. Acesso em: 13 jun. 2023.
- ALMEIDA, Hamilton. **Glicerina Oferta restrita e demanda aquecida elevam preços**. 2021. Disponível em: <https://www.quimica.com.br/glicerina-oferta-restrita-e-demanda-aquecida-elevam-precos/>. Acesso em: 29 maio. 2023.
- AMADA, Yasushi; SHINMI, Yasunori; KOSO, Shuichi; KUBOTA, Takeshi; NAKAGAWA, Yoshinao; TOMISHIGE, Keiichi. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 117–127, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.04.001.
- AN, Zhe et al. Pt<sub>1</sub> enhanced C-H activation synergistic with Pt<sub>n</sub> catalysis for glycerol cascade oxidation to glyceric acid. **Nature Communications**, v. 13, n. 1, p. 5467, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-33038-w.
- ANAND, Shreya; MUKHERJEE, Koel; PADMANABHAN, Padmini. Pollution to Product—a Novel Two-Stage Single-Pot Fermentative Production of 1,3-Propanediol. **BioEnergy Research**, 2023.
- ANEX, Robert P.; OGLETREE, Alison L. Life Cycle Assessment of Energy-based Impacts of a Biobased Process for Producing 1,3-Propanediol. n. January 2006, 2006. DOI: 10.1021/bk-2006-0921.ch017.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021**. 2021.
- ARANDA, Donato Alexandre Gomes; ANTUNES, Octávio Augusto Ceva. **Catalytic process to the esterification of fatty acids present in the acid grounds of the palm using acid solid catalysts**, WO2004096962A1, 2004.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. Awanis. Progress, prospect and challenges

- in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1164–1173, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.091.
- ARUNDHATHI, Racha; MIZUGAKI, Tomoo; MITSUDOME, Takato; JITSUKAWA, Koichiro; KANEDA, Kiyotomi. Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst. **ChemSusChem**, v. 6, n. 8, p. 1345–1347, 2013. DOI: 10.1002/cssc.201300196.
- ATTARBACHI, Taha; KINGSLEY, Martin D.; SPALLINA, Vincenzo. New trends on crude glycerol purification: A review. **Fuel**, v. 340, p. 127485, 2023. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127485. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127485>.
- AYDOĞAN, Özlem; BAYRAKTAR, Emine; MEHMETOĞLU, Ülkü; KAEDING, Thomas; ZENG, An Ping. Selection and optimization of an aqueous two-phase system for the recovery of 1,3-propanediol from fermentation broth. **Engineering in Life Sciences**, v. 10, n. 2, p. 121–129, 2010. DOI: 10.1002/elsc.200900084.
- AYOUB, Muhammad; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.054.
- BABADI, Arman Amani; RAHMATI, Shahrooz; FAKHLAEI, Rafieh; BARATI, Bahram; WANG, Shuang; DOHERTY, William; OSTRIKOV, Kostya. Emerging technologies for biodiesel production: Processes, challenges, and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 163, n. May, p. 106521, 2022. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.106521. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>.
- BAGHERI, Samira; MUHD, Nurhidayatullaili; YEHYE, Wageeh A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113–127, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.08.031.
- BARTHOLOMEW, Calvin H.; FARRAUTO, Robert J. **FUNDAMENTALS OF INDUSTRIAL CATALYTIC PROCESSES**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- BEN, Zhu Ying; SAMSUDIN, Hayati; YHAYA, Mohd Firdaus. Glycerol: Its properties, polymer synthesis, and applications in starch based films. **European Polymer Journal**, v. 175, p. 111377, 2022. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111377. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111377>.
- BHOWMIK, Susmita; DARBHA, Srinivas. Advances in solid catalysts for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Catalysis Reviews**, v. 63, n. 4, p. 639–703, 2021. DOI: 10.1080/01614940.2020.1794737. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1794737>.
- BIOETON. **Product specification glycerin (80%)**. 2013. Disponível em: [http://bioeton.de/wp-content/uploads/2015/12/Productspecification\\_glycerin\\_80.pdf](http://bioeton.de/wp-content/uploads/2015/12/Productspecification_glycerin_80.pdf). Acesso em: 6 fev. 2022.
- BIOTECHNOLOGY INNOVATION ORGANIZATION. Renewable Chemical Platforms Building the Biobased Economy. **Industrial Biotechnology**, Washington, v. 14, n. 3, p. 109–111, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1089/ind.2018.29135.bio>.
- BLS. **Databases, Tables & Calculators by Subject**. 2023. Disponível em:

<https://www.bls.gov/data/>. Acesso em: 27 maio. 2023.

BOONNOUN, P.; MUANGNAPOH, C.; PRASITCHOKE, P.; TANTAYAKOM, V.; SHOTIPRUK, A. Reactive Extraction of 1,3-Propanediol from Model Mixture of Fermentation Broth Using Novel Carbon Based Catalyst. **Journal of Sustainable Energy & Environment**, v. 1, p. 1–4, 2010.

BOONOUN, Panatpong; LAOSIRIPOJANA, Navadol; MUANGNAPOH, Chirakarn; JONGSOMJIT, Bunjerd; PANPRANOT, Joongjai; MEKASUWANDUMRONG, Okorn; SHOTIPRUK, Artiwan. Application of sulfonated carbon-based catalyst for reactive extraction of 1,3-propanediol from model fermentation mixture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12352–12357, 2010. DOI: 10.1021/ie1019003.

BOONSONGSAWAT, Thapagorn; SHOTIPRUK, Artiwan; TANTAYAKOM, Veerapat; PRASITCHOKE, Phatthanon; CHANDAVASU, Chaya; BOONNOUN, Panatpong; MUANGNAPOH, Chirakarn. Solvent extraction of biologically derived 1,3-propanediol with ethyl acetate and ethanol cosolvent. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 541–547, 2010. DOI: 10.1080/01496390903526303.

BRAR, Satinder Kaur; SARMA, SauraBh Jyoti; PAKSHIRAJAN, Kannan. **Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry**. The Netherlands: Elsevier Inc., 2016.

BUSINESS ANALYTIQ. **Glycerol price June 2023 and forecast**. 2023. Disponível em: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/glycerol-price-index/>. Acesso em: 1 jun. 2023.

BUSINESS WIRE. **COVID-19 Impacts: 1,3-Propanediol (PDO) Market Will Accelerate at a CAGR of Over 11% Through 2020-2024 | Growing Polyester Applications Across Various Industries to Boost Growth | Technavio**. 2020.

Disponível em:

<https://www.businesswire.com/news/home/20200814005012/en/COVID-19-Impacts-13-Propanediol-PDO-Market-Accelerate-CAGR>. Acesso em: 15 ago. 2020.

CARLSON, Eric C. Don't Gamble With Physical Properties. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, n. 10, p. 35–46, 1996.

CARVALHO, Ana; FILIPA, Ana; NOBRE, Acácio; MATOS, Henrique A. From a literature review to a framework for environmental process impact assessment index. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 36–62, 2014. DOI:

10.1016/j.jclepro.2013.08.010. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.010>.

CAVANI, Fabrizio; ALBONETTI, Stefania; BASILE, Francesco; GANDINI, Alessandro. **Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2016.

CHANKLANG, Sarun; MONDACH, Wongsaphat; SOMCHUEA, Pooripong; WITOON, Thongthai. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over H-ZSM-5-supported iridium and rhenium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 397–399, p. 356–364, 2022. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.08.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.014>.

CHEN, Jinghu; XIA, Qineng; WANG, Yangang; HUANG, Yuandong. Progress in Production of 1,3-propanediol From Selective Hydrogenolysis of Glycerol. **Frontiers in**

**Chemical Engineering**, v. 2, n. December, p. 1–7, 2020. DOI: 10.3389/fceng.2020.604624.

CHEN, Yan; ZENG, Yang; HUNG, Chin-Te; ZHANG, Zhenghao; LV, Zirui; HUANG, Senchuan; YANG, Yi; LIU, Yupu; LI, Wei. Interfacial synergism of hollow mesoporous Pt/WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts enable highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Nano Research**, 2023. DOI: 10.1007/s12274-023-5712-0.

CHENG, Shijie; FAN, Yiqiu; ZHANG, Xiaoxin; ZENG, Yang; XIE, Songhai; PEI, Yan; ZENG, Gaofeng; QIAO, Minghua; ZONG, Baoning. Tungsten-doped siliceous mesocellular foams-supported platinum catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 297, n. June, p. 120428, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120428. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120428>.

CHILAKAMARRY, Chaitanya Reddy; SAKINAH, A. M. Mim.; ZULARISAM, A. W.; PANDEY, Ashok. Glycerol waste to value added products and its potential applications. **Systems Microbiology and Biomanufacturing**, v. 1, n. 4, p. 378–396, 2021. DOI: 10.1007/s43393-021-00036-w. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43393-021-00036-w>.

CHUA, Song Yuan; PERIASAMY, Loshinie A/P; GOH, Celine Ming Hui; TAN, Yie Hua; MUBARAK, Nabisab Mujawar; KANSEDO, Jibrail; KHALID, Mohammad; WALVEKAR, Rashmi; ABDULLAH, E. C. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 41–60, 2020.

COIMBRA CHARÃO, Ruy; PISKE, Alessandra; IKEHATA, Ryo. A dissipative logarithmic type evolution equation: **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, p. 125587, 2021. DOI: 10.1016/J.JMAA.2021.125587. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022247X21006661>. Acesso em: 28 ago. 2021.

COMEX STAT. **Comex Stat**. 2020. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>.

DAM, Jeroen; DJANASHVILI, Kristina; KAPTEIJN, Freek; HANEFELD, Ulf. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyzed 1,3-Propanediol Formation from Glycerol using Tungsten Additives. **ChemCatChem**, v. 5, n. 2, p. 497–505, 2013. DOI: 10.1002/cctc.201200469.

DATA WEB. **No Title**. 2023. Disponível em: <https://dataweb.usitc.gov/>. Acesso em: 15 maio. 2023.

DATABRIDGE MARKET RESEARCH. **Global Diols and Polyhydric Alcohols Market – Industry Trends and Forecast to 2029**. 2022. Disponível em: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-diols-and-polyhydric-alcohols-market>. Acesso em: 5 jun. 2023.

DE HEMPTINNE, Jean-Charles; LEDANOIS, Jean-Marie; MOUGIN, Pascal; BARREAU, Alain. **Select Thermodynamic Models for Process Simulation: A Practical Guide using a Three Steps Methodology**. DOI: 10.2516/ifpen/2011001.

DE JONG, Ed; STICHNOTHE, Heinz; BELL, Geoff; JORGENSEN, Henning. **Bio-Based Chemicals: A 2020 Update**. Disponível em: <https://task42.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/10/2020/02/Bio-based->

chemicals-a-2020-update-final-200213.pdf.

DE SMET. **Recently commissioned – METEX NØØVISTA Propanediol & Butyric Acid production plant, France.** 2020. Disponível em:

<https://www.dsengineers.com/en/references/metex-noovista-propanediol-butyric-acid-production-plant-france/>. Acesso em: 7 maio. 2023.

DENG, Chenghao; DUAN, Xuezhi; ZHOU, Jinghong; ZHOU, Xinggui; YUAN, Weikang; SCOTT, Susannah L. Ir-Re alloy as a highly active catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 1540–1547, 2015. a. DOI: 10.1039/c4cy01285b. Disponível em: 10.1039/C4CY01285B.

DENG, Chenghao; LENG, Li; DUAN, Xuezhi; ZHOU, Jinghong; ZHOU, Xinggui; YUAN, Weikang. Support effect on the bimetallic structure of Ir-Re catalysts and their performances in glycerol hydrogenolysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 81–88, 2015. b. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.09.009. Disponível em: 10.1016/j.molcata.2015.09.009.

DU, Lixiong; DING, Shaoxuan; LI, Zhuang; LV, Enmin; LU, Jie; DING, Jincheng. Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 173, n. July, p. 728–734, 2018. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.07.053. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.053>.

EDAKE, Mahesh; DALIL, Marjan; DARABI MAHBOUB, Mohammad Jaber; DUBOIS, Jean Luc; PATIENCE, Gregory S. Catalytic glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol in a gas-solid fluidized bed. **RSC Advances**, v. 7, n. 7, p. 3853–3860, 2017. DOI: 10.1039/c6ra27248g. Disponível em: 10.1039/C6RA27248G.

ENERGY SAVER. **Understanding the Efficiency Rating of Furnaces and Boilers.** 2018. Disponível em: <https://www.energy.gov/energysaver/furnaces-and-boilers>. Acesso em: 15 jun. 2022.

ETCN. **No Title.** 2023. Disponível em: <http://www.e-to-china.com>. Acesso em: 15 maio. 2023.

FAN, Yiqiu; CHENG, Shijie; WANG, Hao; TIAN, Jing; XIE, Songhai; PEI, Yan; QIAO, Minghua; ZONG, Baoning. Pt–WO<sub>x</sub> on monoclinic or tetrahedral ZrO<sub>2</sub>: Crystal phase effect of zirconia on glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 331–341, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.06.011. Disponível em: 10.1016/j.apcatb.2017.06.011.

FANG, Yun Jin; ZHOU, Peng. Study on reactive extraction kinetics of 1,3-propanediol in dilute aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 329–340, 2006. DOI: 10.1080/01496390500460666.

FANG, Zhen; SMITH JR., Richard L.; QI, Xinhua. **Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources.** Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2017.

FENG, Jian; XU, Bin; LIU, De Rong; XIONG, Wei; WANG, Jin Bo. Production of 1,3-Propanediol by Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol. **Advanced Materials Research**, v. 791–793, p. 16–19, 2013. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.791-793.16.

FENG, Shanghua; ZHAO, Binbin; LIANG, Yu; LIU, Lei; DONG, Jinxiang. Improving Selectivity to 1,3-Propanediol for Glycerol Hydrogenolysis Using W- and Al-Incorporated SBA-15 as Support for Pt Nanoparticles. **Industrial and Engineering**

**Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 2661–2671, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03982.

FENG, Shanghua; ZHAO, Binbin; LIU, Lei; DONG, Jinxiang. Platinum Supported on WO<sub>3</sub> - Doped Aluminosilicate: A Highly Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 39, p. 11065–11074, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02951.

FIREBRIDGE. **Understanding the Impact of Excess Air**. 2019. Disponível em: <https://www.firebridgeinc.com/blog/understanding-the-impact-of-excess-air/>. Acesso em: 5 ago. 2022.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Glycerine Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Grade (USP Grade, and Technical Grade), By Application (Personal Care, Food & Beverages, Pharmaceuticals, Polyether Polyols, Chemical Intermediate, Tobacco, and Others), and Regional Forecast, 20**. 2020. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/glycerine-market-102168>. Acesso em: 25 abr. 2023.

FU, Hongxin; SUN, Yaqin; XIU, Zhilong. Continuous countercurrent salting-out extraction of 1,3-propanediol from fermentation broth in a packed column. **Process Biochemistry**, v. 48, n. 9, p. 1381–1386, 2013. DOI: 10.1016/j.procbio.2013.06.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2013.06.017>.

GAO, Sujun; ZHANG, Daijia; SUN, Yaqin; XIU, Zhilong. Separation of 1,3-propanediol from glycerol-based fermentations of *Klebsiella pneumoniae* by alcohol precipitation and dilution crystallization. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 1, n. 2, p. 202–207, 2007. DOI: 10.1007/s11705-007-0037-1.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, S.; GANDARIAS, I.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M. B.; BENNICI, S.; AUROUX, A.; ARIAS, P. L. New approaches to the Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system behavior for the selective glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 65–75, 2015. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.12.028.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, Sara; GANDARIAS, Inaki; REQUIES, Jesús; SOULIMANI, Fouad; ARIAS, Pedro L.; WECKHUYSSEN, Bert M. The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 260–272, 2017. a. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.11.016. Disponível em: 10.1016/j.apcatb.2016.11.016.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, Sara; GANDARIAS, Inaki; TEJIDO-NÚÑEZ, Yaiza; REQUIES, Jesus; ARIAS, Pedro Luis. Influence of the support of bimetallic Pt-WO<sub>x</sub> catalysts on the 1,3-propanediol formation from glycerol. **ChemCatChem**, v. 9, n. 24, p. 4508–4519, 2017. b. DOI: 10.1002/cctc.201701067.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74–84, 2018. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.05.002.

GEBRETSADIK, Fiseha Bogale; LLORCA, Jordi; CESTEROS, Yolanda; SALAGRE CARNEIRO, Maria Pilar. Hydrogenolysis of glycidol as alternative route to obtain selectively 1,3-propanediol using MO<sub>x</sub> modified Ni-Cu catalysts supported on acid mesoporous saponite. **Chemcatchem**, v. 9, n. 19, p. 3670–3680, 2017. DOI: 10.1002/cctc.201700536.

GETZINGER, Gordon J.; O'CONNOR, Megan P.; HOELZER, Kathrin; DROLLETTE, Brian D.; KARATUM, Osman; DESHUSSES, Marc A.; FERGUSON, P. Lee;

ELSNER, Martin; PLATA, Desiree L. Natural Gas Residual Fluids: Sources, Endpoints, and Organic Chemical Composition after Centralized Waste Treatment in Pennsylvania. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 14, p. 8347–8355, 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b00471.

GLORY. **ABOUT 1,3- PDO**. 2023. Disponível em: <http://www.bioglory.net/en/product1.php>. Acesso em: 7 maio. 2023.

GONG, Leifeng; LU, Yuan; DING, Yunjie; LIN, Ronghe; LI, Jingwei; DONG, Wenda; WANG, Tao; CHEN, Weimiao. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in aqueous media. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1–2, p. 119–126, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.10.002.

GONG, Leifeng; LÜ, Yuan; DING, Yunjie; LIN, Ronghe; LI, Jingwei; DONG, Wenda; WANG, Tao; CHEN, Weimiao. Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, n. 12, p. 1189–1191, 2009. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60142-4. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60142-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60142-4).

GRAND VIEW RESEARCH. **Glycerol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Biodiesel, Fatty Acids, Fatty Alcohols, Soap), By Type (Crude, Refined) By End Use (Food & Beverage, Pharmaceutical), By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027**. 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glycerol-market>. Acesso em: 26 jul. 2020.

GRAND VIEW RESEARCH. **Glycerol Derivatives Market Size, Share & Trends Analysis By Grade (Bio-based), By Product (4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolane-2-one, Polyglycerol) By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030**. 2022. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glycerol-derivatives-market-report>. Acesso em: 27 abr. 2023.

GU, Minyan; SHEN, Zheng; YANG, Long; PENG, Boyu; DONG, Wenjie; ZHANG, Wei; ZHANG, Yalei. The Effect of Catalytic Structure Modification on Hydrogenolysis of Glycerol into 1,3-Propanediol over Platinum Nanoparticles and Ordered Mesoporous Alumina Assembled Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 46, p. 13572–13581, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02899.

GUO, Yali; DAI, Lu; XIN, Bo; TAO, Fei; TANG, Hongzhi; SHEN, Yaling; XU, Ping. 1,3-Propanediol production by a newly isolated strain, *Clostridium perfringens* GYL. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 406–412, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.02.116. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.116>.

GUPTA, Pragma; KUMAR, Manoj; GUPTA, Ravi Prakash; PURI, Suresh Kumar; RAMAKUMAR, S. S. V. Fermentative reforming of crude glycerol to 1,3-propanediol using *Clostridium butyricum* strain L4. **Chemosphere**, v. 292, n. December 2021, p. 133426, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133426. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133426>.

HAO, Jian; LIU, Hongjuan; LIU, Dehua. Novel route of reactive extraction to recover 1,3-propanediol from a dilute aqueous solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4380–4385, 2005. DOI: 10.1021/ie049346z.

HAO, Jian; XU, Feng; LIU, Hongjuan; LIU, Dehua. Downstream processing of 1,3-propanediol fermentation broth. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**,

v. 81, n. 1, p. 102–108, 2006. DOI: 10.1002/jctb.1369.

HEJNA, Aleksander; KOSMELA, Paulina; FORMELA, Krzysztof; PISZCZYK, Łukasz; HAPONIUK, Józef T. Potential applications of crude glycerol in polymer technology – Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 449–475, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.08.020.

HUANG, Long; ZHU, Yulei; ZHENG, Hongyan; DING, Guoqiang; LI, Yongwang. Direct conversion of glycerol into 1,3-propanediol over Cu-H 4SiW12O40/SiO<sub>2</sub> in vapor phase. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1–2, p. 312–320, 2009. DOI: 10.1007/s10562-009-9914-1.

ICIS. **Shell decides to permanently close Montreal refinery**. 2010. Disponível em: [icis.com/resources/news/2010/06/04/9365335/shell-decides-to-permanently-close-montreal-refinery/](https://www.icis.com/resources/news/2010/06/04/9365335/shell-decides-to-permanently-close-montreal-refinery/). Acesso em: 18 fev. 2022.

IMARC. **Glycerol Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2023-2028**. 2022. Disponível em: <https://www.imarcgroup.com/glycerol-market>. Acesso em: 1 jun. 2023.

INTERNATIONAL BIOFUELS. **Indonesian B40 biodiesel plan back on track as palm oil prices improve**. 2020. Disponível em: <https://biofuels-news.com/news/indonesian-b40-biodiesel-plan-back-on-track-as-palm-oil-prices-improve/>. Acesso em: 8 ago. 2020.

ISAHAK, Wan Nor Roslam Wan; RAMLI, Zatil Amali Che; ISMAIL, Manal; JAHIM, Jamaliah Mohd; YARMO, Mohd Ambar. Recovery and Purification of Crude Glycerol from Vegetable Oil Transesterification. **Separation & Purification Reviews**, v. 44, n. 3, p. 250–267, 2015. DOI: 10.1080/15422119.2013.851696. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2013.851696>.

ISO. **ISO 14040:2006 - Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework**. 2023. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/37456.html>. Acesso em: 5 maio. 2023.

ISTADI, I.; RIYANTO, Teguh; BUCHORI, Luqman; ANGGORO, Didi D.; PAKPAHAN, Andre W. S.; PAKPAHAN, Agnes J. Biofuels Production from Catalytic Cracking of Palm Oil Using Modified HY Zeolite Catalysts over A Continuous Fixed Bed Catalytic Reactor. v. 10, n. 1, p. 149–156, 2021. DOI: 10.14170/ijred.2021.33281.

ITC. **International Trade Centre (ITC)**. 2020. Disponível em: <https://www.tfafacility.org/international-trade-centre>.

ITC. **International Trade Centre - Trade Map**. 2023. Disponível em: <https://www.trademap.org/>.

JAKOBSSON, Kaj; AITTAMAA, Juhani; KESKINEN, Kari I.; ILME, Jarno. Plate efficiencies of industrial scale dehexaniser. *In*: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON DISTILLATION & ABSORPTION 2002, **Anais**

JARAUTA-CÓRDOBA, Clara; BENGOCHEA, Mikel Oregui; AGIRREZABAL-TELLERIA, Iker; ARIAS, Pedro-Luis; GANDARIAS, Iñaki. Insights into the Nature of the Active Sites of Pt-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis into 1,3-Propanediol. **Catalysts**, v. 11, p. 1171, 2021. DOI: 10.3390/catal11101171.

JARIAH, Nurhani Fatimah; HASSAN, Mohd Ali; TAUFIQ-YAP, Yun Hin; ROSLAN, Ahmad Muhaimin. Technological Advancement for Efficiency Enhancement of

Biodiesel and Residual Glycerol Refining : A Mini Review. p. 1–15, 2021.

JIANG, Yijun; WANG, Xicheng; CAO, Quan; DONG, Linlin; GUAN, Jing; MU, Xindong. Chemical Conversion of Biomass to Green Chemicals. *In*: XIAN, Mo (org.). **Sustainable Production of Bulk Chemicals**. Springer, 2016. p. 32. DOI: 10.1007/978-94-017-7475-8.

KALISA, Ndayambaje Yvan; GAO, Xiao-dong. Current Trends in Efficient Production of 1,3-Propanediol. **Journal of Academia and Industrial Research**, v. 6, n. 8, p. 137–148, 2018.

KANT, Amit. **Mixed metal oxide catalysts supported on H-Beta for hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol**. 2016. Missouri University of Science and Technology, 2016.

KANT, Amit; HE, Yingxin; JAWAD, Abbas; LI, Xin; REZAEI, Fateme; SMITH, Joseph D.; ROWNAGHI, Ali A. Hydrogenolysis of glycerol over Ni, Cu, Zn, and Zr supported on H-beta. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 1–8, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.064. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.064>.

KAUR, Guneet; SRIVASTAVA, A. K.; CHAND, Subhash. Debottlenecking product inhibition in 1,3-propanediol fermentation by In-Situ Product Recovery. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 451–457, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.101. Disponível em: 10.1016/j.biortech.2015.08.101.

KIRICHENKO, Olga; NISSENBAUM, Vera; KAPUSTIN, Gennady; REDINA, Elena; VIKANNOVA, Ksenia; DAVSHAN, Nikolai; KUSTOV, Leonid. Thermal analysis of intermediates formed during preparation of a Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for 1,3-propanediol synthesis from glycerol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 3, p. 2205–2218, 2019. DOI: 10.1007/s10973-019-08322-5. Disponível em: 10.1007/s10973-019-08322-5.

KLM TECHNOLOGY. **EQUIPMENT DESIGN SPECIFICATION (PROJECT STANDARDS AND SPECIFICATIONS)**. 2011. Disponível em: [https://www.klmtechgroup.com/PDF/ess/PROJECT\\_STANDARDS\\_AND\\_SPECIFICATIONS\\_equipment\\_design\\_specification\\_Rev01.pdf](https://www.klmtechgroup.com/PDF/ess/PROJECT_STANDARDS_AND_SPECIFICATIONS_equipment_design_specification_Rev01.pdf). Acesso em: 20 jun. 2021.

KÖCK, Bianca; FRIEDL, Anton; WUKOVITS, Walter. Automation of Life Cycle Assessment — A Critical Review of Developments in the Field of Life Cycle Inventory Analysis. 2023.

KOSAMIA, Niravkumar Mahendrasinh; SAMAVI, Mahdieh; UPRETY, Bijaya Kumar; RAKSHIT, Sudip Kumar. Valorization of Biodiesel Byproduct Crude Glycerol for the Production of Bioenergy and Biochemicals. p. 1–20, 2020.

KRAFT, Johannes. **Heterogeneously catalysed hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol**. 2017. Technical University of Darmstadt, 2017.

KUROSAKA, Tadahiro; MARUYAMA, Hideyuki; NARIBAYASHI, Ikuya; SASAKI, Yoshiyuki. Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1360–1363, 2008. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.11.034.

LAIRD, Karen. **Taiwan plastics machinery performs increasingly well in the world market**. 2023. Disponível em: <https://www.sustainableplastics.com/news/robust-growth-taiwan-plastics-and-rubber-machinery-world-market>. Acesso em: 15 ago. 2023.

LEE, C. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W.; COGNET, P.; PÉRÈS-

- LUCCHESI, Y.; FABRE, P. L.; REYNES, O.; LATAPIE, L. A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 963–972, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.033>.
- LEE, Woo Yun; KIM, Ki Sub; YOU, Jong Kyun; HONG, Yeon Ki. Effect of Cations in Ionic Liquids on the Extraction Characteristics of 1,3-Propanediol by Ionic Liquid-based Aqueous Biphasic Systems. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 2, p. 572–576, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00893.
- LEI, Nian; MIAO, Zhili; LIU, Fei; WANG, Hua; PAN, Xiaoli; WANG, Aiqin; ZHANG, Tao. Understanding the deactivation behavior of Pt/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the glycerol hydrogenolysis reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 8, p. 1261–1267, 2020. DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63549-5. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63549-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63549-5).
- LEI, Nian; ZHAO, Xiaochen; HOU, Baolin; YANG, Man; ZHOU, Maoxiang; LIU, Fei. Effective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Metal-Acid Concerted Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **ChemCatChem**, v. 11, n. 16, p. 3903–3912, 2019. DOI: 10.1002/cctc.201900689.
- LI, Dong; ZHOU, Zhiwei; QIN, Juan; LI, Yang; LIU, Zhirui; WU, Wenliang. Cu-WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts by Modified Evaporation-Induced Self-Assembly Method for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 8, p. 2479–2486, 2018. DOI: 10.1002/slct.201703090.
- LI, Zhen; YAN, Ling; ZHOU, Jinjie; WANG, Xiaoli; SUN, Yaqin; XIU, Zhi Long. Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol, butyric acid and acetic acid from fermentation broths. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. 2, p. 246–253, 2019. a. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.07.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.021>.
- LI, Zhi Gang; SUN, Ya Qin; ZHENG, Wei Long; TENG, Hu; XIU, Zhi Long. A novel and environment-friendly bioprocess of 1,3-propanediol fermentation integrated with aqueous two-phase extraction by ethanol/sodium carbonate system. **Biochemical Engineering Journal**, v. 80, p. 68–75, 2013. DOI: 10.1016/j.bej.2013.09.014. Disponível em: 10.1016/j.bej.2013.09.014.
- LI, Zhigang; TENG, Hu; XIU, Zhilong. Extraction of 1,3-propanediol from glycerol-based fermentation broths with methanol/phosphate aqueous two-phase system. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 2, p. 586–591, 2011. DOI: 10.1016/j.procbio.2010.10.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.10.014>.
- LI, Zhuang; DING, Shaoxuan; CHEN, Chao; QU, Shaokang; DU, Lixiong; LU, Jie; DING, Jincheng. Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. **Energy Conversion and Management**, v. 192, p. 335–345, 2019. b. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.04.053. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.053>.
- LI, Zihua; DONG, Yufei; LIU, Yu; CEN, Xuecong; LIU, Dehua; CHEN, Zhen. Systems metabolic engineering of *Corynebacterium glutamicum* for high-level production of 1,3-propanediol from glucose and xylose. **Metabolic Engineering**, v. 70, n. January, p. 79–88, 2022. DOI: 10.1016/j.ymben.2022.01.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2022.01.006>.

- LIANG, Yuxin; SHI, Guojun; JIN, Kai. Promotion Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Pt–WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Selective Hydrogenolysis of Bioglycerol to 1,3-Propanediol in Liquid Phase. **Catalysis Letters**, v. 150, n. 8, p. 2365–2376, 2020. DOI: 10.1007/s10562-020-03140-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03140-z>.
- LIETTI, Luca. **Glycerol valorization towards a biorefinery**. 2017. POLITECNICO DI MILANO, 2017.
- LIMA, Paula Jéssyca Morais; DA SILVA, Rhonyele Maciel; NETO, Carlos Alberto Chaves Girão; GOMES E SILVA, Natan Câmara; SOUZA, José Erick da Silva; NUNES, Yale Luck; SOUSA DOS SANTOS, José Cleiton. An overview on the conversion of glycerol to value-added industrial products via chemical and biochemical routes. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 69, n. 6, p. 2794–2818, 2022. DOI: 10.1002/bab.2098.
- LIU, Longjie; ZHANG, Yanhua; WANG, Aiqin; ZHANG, Tao. Mesoporous WO<sub>3</sub> supported Pt catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 7–8, p. 1257–1261, 2012. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60425-7.
- LIU, Lujie; ASANO, Takehiro; NAKAGAWA, Yoshinao; TAMURA, Masazumi; OKUMURA, Kazu; TOMISHIGE, Keiichi. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Rhenium-Oxide-Modified Iridium Nanoparticles Coating Rutile Titania Support. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 12, p. 10913–10930, 2019. a. DOI: 10.1021/acscatal.9b03824.
- LIU, Lujie; KAWAKAMI, Shota; NAKAGAWA, Yoshinao; TAMURA, Masazumi; TOMISHIGE, Keiichi. Highly active iridium–rhenium catalyst condensed on silica support for hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, n. February, p. 117775, 2019. b. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117775. Disponível em: 10.1016/j.apcatb.2019.117775.
- LUO, Wenting; LYU, Yuan; GONG, Leifeng; DU, Hong. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over egg-shell type Ir–ReO<sub>x</sub> catalysts. **RSC Advances**, v. 6, n. 17, p. 13600–13608, 2016. DOI: 10.1039/c5ra24808f.
- LUO, Zhicheng; ZHU, Zhiguo; XIAO, Rui; CHU, Dawang. Selective Production of 1,2-Propanediol or 1,3-Propanediol from Glycerol Hydrogenolysis over Transition Metal Doped Pt/TiO<sub>2</sub>. **Chemistry–An Asian Journal**, v. 18, n. 3, p. e202201046, 2023. DOI: 10.1002/asia.202201046.
- MALINOWSKI, Janusz J. Evaluation of liquid extraction potentials for downstream separation of 1,3-propanediol. **Biotechnology Techniques**, v. 13, n. 2, p. 127–130, 1999. DOI: 10.1023/A:1008858903613.
- MALINOWSKI, Janusz J. Reactive extraction for downstream separation of 1,3-propanediol. **Biotechnology Progress**, v. 16, n. 1, p. 76–79, 2000. DOI: 10.1021/bp990140g.
- MANOSAK, Rudemas; LIMPATTAYANATE, Siripong; HUNSOM, Mali. 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, n. 1, p. 92–99, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.09.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.002>.
- MARKET RESEARCH FUTURE. **1,3-Propanediol Market Research Report -**

**Forecast to 2023.** 2020. Disponível em:

<https://www.marketresearchfuture.com/reports/1-3-propanediol-market-5722>. Acesso em: 20 set. 2019.

MARKET RESEARCH FUTURE. **1,3-Propanediol Market Research Report by the application.** 2023. Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/1-3-propanediol-market-5722>. Acesso em: 7 maio. 2023.

MARKETS AND MARKETS. **1,3-Propanediol (PDO) Market worth \$870 million by 2024.** 2019. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/1-3-propanediol-pdo-market-760.html>. Acesso em: 8 out. 2019.

MATHEW, Gincy Marina; RAINA, Diksha; NARISSETTY, Vivek; KUMAR, Vinod; SARAN, Saurabh; PUGAZHENDI, Arivalagan; SINDHU, Raveendran; PANDEY, Ashok; BINOD, Parameswaran. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of the Total Environment**, v. 794, p. 148751, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148751. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>.

MATSUMOTO, Michiaki; NAGAI, Katsuya; KONDO, Kazuo. Reactive extraction of 1,3-propanediol with aldehydes in the presence of a hydrophobic acidic ionic liquid as a catalyst. **Solvent Extraction Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 209–213, 2015. DOI: 10.15261/serdj.22.209.

MATUSTÍK, Jan; HNÁTKOVÁ, Tereza; KOCÍ, Vladimír. Life cycle assessment of biochar-to-soil systems: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120998 Contents, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120998.

MD RADZI, Mohamad Razlan; MANOGARAN, M. Devendran; YUSOFF, Mohd Hizami Mohd; ZULQARNAIN; ANUAR, Mohd Razealy; SHOPARWE, Noor Fazliani; RAHMAN, Mohd Fikri Ab. Production of Propanediols through In Situ Glycerol Hydrogenolysis via Aqueous Phase Reforming: A Review. **Catalysts**, v. 12, n. 9, 2022. DOI: 10.3390/catal12090945.

MELERO, Juan A.; VICENTE, Gemma; PANIAGUA, Marta; MORALES, Gabriel; MUÑOZ, Patricia. Bioresource Technology Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 142–151, 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.105. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.105>.

METABOLIC EXPLORER. **Metabolic Explorer in the 1st half of 2019.** 2019. Disponível em: <https://www.metabolic-explorer.com/2019/09/27/first-half-2019/>. Acesso em: 10 out. 2019.

METEX. **Sale of the first PDO batches produced at the METEX NØØVISTA plant in Moselle.** 2021. Disponível em: <https://www.metabolic-explorer.com/2021/06/18/production-pdo-batches-noovista/>. Acesso em: 7 maio. 2022.

MIMOSO, Ana Filipa; CARVALHO, Ana; MENDES, Acácio Nobre; MATOS, Henrique A. Roadmap for Environmental Impact Retrofit in chemical processes through the application of Life Cycle Assessment methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 128–141, 2015. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.057.

MIZUGAKI, Tomoo; KANEDA, Kiyotomi. Development of High Performance Heterogeneous Catalysts for Selective Cleavage of C-O and C-C Bonds of Biomass-Derived Oxygenates. **The Chemical Record**, v. 19, n. 7, p. 1179–1198, 2019. DOI:

10.1002/tcr.201800075.

MIZUGAKI, Tomoo; YAMAKAWA, Takayuki; ARUNDHATHI, Racha; MITSUDOME, Takato; JITSUKAWA, Koichiro; KANEDA, Kiyotomi. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol Catalyzed by Pt Nanoparticles–AlO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>. **Chemistry Letters**, v. 41, n. 12, p. 1720–1722, 2012. DOI: 10.1246/cl.2012.1720.

MME. **Ministério de Minas em Energia - Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. 2021. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3). Acesso em: 1 maio. 2023.

MOKLIS, Muhammad Harussani; CHENG, Shou; CROSS, Jeffrey S. Current and Future Trends for Crude Glycerol Upgrading to High Value-Added Products. 2023.

MOLEL, Evans; PHILLIPS, Hannah; SMITH, Alexander. **1,3-Propanediol from Crude Glycerol**.

MONTEIRO, Marcos Roberto; KUGELMEIER, Cristie Luis; PINHEIRO, Rafael Saniotte; BATALHA, Mario Otávio; CÉSAR, Aldara da Silva. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109–122, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.019.

MOSS, Dennis R.; BASIC, Michael. **Pressure Vessel Design Manual**. Amsterdam: Elsevier, 2013.

MÜLLER, Anja; GÓRAK, Andrzej. Extraction of 1,3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 97, p. 130–136, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.02.039. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.039>.

MUNKAJOHNPOONG, Pobthum; KESORNUN, Chatchai; BUTTRANON, Supacha; JAROENSUK, Juthamas. Fatty alcohol production: an opportunity of bioprocess. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 5, p. 986–1009, 2020. DOI: 10.1002/bbb.2112.

MUSTAFA, George De Souza. Avaliação Econômica de Projetos Industriais. 2010.

NAKAGAWA, Yoshinao; NING, Xuanhe; AMADA, Yasushi; TOMISHIGE, Keiichi. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A : General**, v. 434, p. 128–134, 2012. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.009.

NAKAGAWA, Yoshinao; SHINMI, Yasunori; KOSO, Shuichi; TOMISHIGE, Keiichi. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 272, n. 2, p. 191–194, 2010. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.04.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.009>.

NAKAGAWA, Yoshinao; TAMURA, Masazumi; TOMISHIGE, Keiichi. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 19, p. 6688–6702, 2014. DOI: 10.1039/c3ta15384c.

NEGISHI, Koji; TIRUTA-BARNA, Ligia; SCHIOPU, Nicoleta; LEBERT, Alexandra; CHEVALIER, Jacques. An operational methodology for applying dynamic Life Cycle Assessment to buildings. **Building and Environment**, v. 144, n. August, p. 611–621,

2018. DOI: 10.1016/j.buildenv.2018.09.005. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.09.005>.

NIU, Yufeng; ZHAO, Binbin; LIANG, Yu; LIU, Lei; DONG, Jinxiang. Promoting Role of Oxygen Deficiency on a WO<sub>3</sub>-Supported Pt Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 16, p. 7389–7397, 2020. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b07067.

NUMPILAI, Thanapha; KUI, Chin; SEUBSAI, Anusorn. Sustainable utilization of waste glycerol for 1,3-propanediol production over Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of catalyst pore sizes and optimization of synthesis conditions. **Environmental Pollution**, v. 272, p. 116029, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116029. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116029>.

NWODO, Martin N.; ANUMBA, Chimay J. A review of life cycle assessment of buildings using a systematic approach. **Building and Environment**, v. 162, n. March, p. 106290, 2019. DOI: 10.1016/j.buildenv.2019.106290. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106290>.

OECD. **Organisation for Economic Co-operation and Development**. 2023.

Disponível em:

[https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=HIGH\\_AGLINK\\_2022&lang=en#](https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=HIGH_AGLINK_2022&lang=en#).  
Acesso em: 20 jun. 2023.

OH, Jinho; DASH, Saswati; LEE, Hyunjoo. Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2004–2007, 2011. DOI: 10.1039/c1gc15263g.

PANDEY, Ashok; NEGI, Sangeeta; SOCCOL, Carlos Ricardo. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products**. Netherlands: Elsevier, 2017.

PEP. **Cerenol™—DuPont Polyether Glycol Made from 1,3-Propanediol (PDO)**. 2013.

PITT, Fernando D.; DOMINGOS, Anabela M.; BARROS, A. A. Chivang. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. June, p. 42–51, 2019. DOI: 10.1016/j.sajce.2019.06.001. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.06.001>.

PONNALA, Bhanuchander; BALLA, Putrakumar; HUSSAIN, S. K.; GINJUPALLI, Srinivasa Rao; KOPPADI, Kumaraswamy; NEKKALA, Nagaraju; PERUPOGU, Vijayanand; LASSI, Ulla; SEELAM, Prem Kumar. Selective Hydrogenolysis of Biodiesel Waste Bioglycerol Over Titanium Phosphate (TiP) Catalysts: The Effect of Pt & WO<sub>3</sub> Loadings. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 11, p. 4389–4402, 2022. DOI: 10.1007/s12649-022-01909-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01909-4>.

POSADA, J. A.; CARDONA, C. A.; HIGUITA, J. C.; TAMAYO, J. A.; PISARENKO, Yu A. Design and Economic Analysis of the Technological Scheme for 1,3-Propanediol Production from Raw Glycerol. **Theoretical foundations of chemical engineering**, v. 47, n. 3, p. 239–253, 2013. DOI: 10.1134/S0040579513030093.

POTHU, Ramyakrishna; MAMEDA, Naresh; BODDULA, Rajender; MITTA, Harisekhar; PERUGOPU, Vijayanand; AL-QAHTANI, Noora. Sustainable conversion

of biodiesel-waste glycerol to acrolein over Pd-modified mesoporous catalysts Ramyakrishna. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 6, p. 226–236, 2023. DOI: 10.1016/j.mset.2022.12.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.012>.

PRIYA, Samudrala Shanthi; BHANUCHANDER, Ponnala; KUMAR, Vanama Pavan; BHARGAVA, Suresh K.; CHARY, Komandur V. R. Activity and Selectivity of Platinum – Copper Bimetallic Catalysts Supported on Mordenite for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4461–4472, 2016. a. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00161.

PRIYA, Samudrala Shanthi; BHANUCHANDER, Ponnala; KUMAR, Vanama Pavan; DUMBRE, Deepa K.; PERIASAMY, Selvakannan R.; BHARGAVA, Suresh K.; KANTAM, Mannepalli Lakshmi; CHARY, Komandur V. R. Platinum Supported on H-Mordenite: A Highly Efficient Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1212–1222, 2016. b. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01272.

PRIYA, Samudrala Shanthi; KUMAR, Pavan; KANTAM, Lakshmi; BHARGAVA, Suresh K.; CHARY, Komandur V. R. Catalytic performance of Pt/AlPO<sub>4</sub> catalysts for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol in the vapour phase. **RSC Advances**, v. 4, p. 51893–51903, 2014. a. DOI: 10.1039/C4RA09357G. Disponível em: 10.1039/C4RA09357G.

PRIYA, Samudrala Shanthi; KUMAR, Vanama Pavan; KANTAM, Mannepalli Lakshmi; BHARGAVA, Suresh K.; CHARY, Komandur V. R. Vapour-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over supported Pt catalysts: The effect of supports on the catalytic functionalities. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 12, p. 2129–2143, 2014. b. DOI: 10.1007/s10562-014-1395-1.

PRIYA, Samudrala Shanthi; KUMAR, Vanama Pavan; KANTAM, Mannepalli Lakshmi; BHARGAVA, Suresh K.; SRIKANTH, Amirineni; CHARY, Komandur V. R. High Efficiency Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol Using a Novel Platinum-Tungsten Catalyst Supported on SBA-15. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 37, p. 9104–9115, 2015. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01814.

QI, Yiwen; XU, Xingjun; LI, Ning; FANG, Yunjin. Hydrolysis Kinetics of 2-Propyl-1,3-Dioxane for Downstream Separation of 1,3-Propanediol. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 584–590, 2012. DOI: 10.1080/01496395.2011.627906.

QIN, Li Zhen; SONG, Min Jie; CHEN, Chang Lin. Aqueous-phase deoxygenation of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts in a fixed-bed reactor. **Green Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 1466–1472, 2010. DOI: 10.1039/c0gc00005a.

RAMESH, Arumugam; ALI, Badusha Mohamad; MANIGANDAN, R.; DA, Chau Thi; NGUYEN-LE, TriMinh-Tri. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on MgO/Ni<sub>3</sub>C catalysts fabricated by a solid-state thermal synthesis Arumugam. **Molecular Catalysis**, v. 525, p. 112358, 2022. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112358. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112358>.

RAZA, Mohsin; INAYAT, Abrar. Crude Glycerol as a Potential Feedstock for Future Energy via Thermochemical Conversion Processes : A Review. p. 1–27, 2021.

RINALDI, Roberto. **Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.

RUKOWICZ, Beata; ALEJSKI, Krzysztof; MIESIĄC, Ireneusz. Salting-out extraction of 1,3-propanediol from fermentation broth. **PhD Interdisciplinary Journal**, v. 1, p. 101–107, 2014.

RUY, Alisson Dias da Silva; ALVES, Rita Maria de Brito; HEWER, Thiago Lewis Reis; PONTES, Danilo de Aguiar; TEIXEIRA, Leonardo Sena Gomes; PONTES, Luiz Antônio Magalhães. Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol: A review of chemical routes and market. **Catalysis Today**, v. 381, p. 243–253, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.035.

RUY, Alisson Dias da Silva; FERREIRA, Ana Luíza Freitas; BRESCIANI, Antônio Ésio; ALVES, Rita Maria de Brito; PONTES, Luiz Antônio Magalhães. Market Prospecting and Assessment of the Economic Potential of Glycerol from Biodiesel. *In: Biomass*. Intech Open, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.93965. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/trends-in-telecommunications-technologies/gps-total-electron-content-tec-prediction-at-ionosphere-layer-over-the-equatorial-region%0AInTec%0Ahttp://www.asociatiamhc.ro/wp-content/uploads/2013/11/Guide-to-Hydropower.pdf>.

SAMUDRALA, Shanthi Priya. Glycerol Transformation to Value-Added 1,3-Propanediol Production: A Paradigm for a Sustainable Biorefinery Process. *In: Glycerine Production and Transformation-An Innovative Platform for Sustainable Biorefinery and Energy*. IntechOpen, 2019. p. 24. DOI: 10.5772/intechopen.83694.

SAMUDRALA, Shanthi Priya; KANDASAMY, Shalini; BHATTACHARYA, Sankar. Turning Biodiesel Waste Glycerol into 1,3-Propanediol: Catalytic Performance of Sulphuric acid-Activated Montmorillonite Supported Platinum Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-25787-w.

SANTANA, Juliana Silva De; SILVA, Juliana Lunada; DUTRA, Emmanuel Damilano; MENEZES, Rômulo Simões Cezar; SOUZA, Rafael Barros De; PINHEIRO, Irapuan Oliveira. Production of 1,3-propanediol by *Lactobacillus diolivorans* from agro-industrial residues and cactus cladode acid hydrolyzate. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 193, p. 1585–1601, 2021.

SANTOS, Andreia; BARBOSA-PÓVOA, Ana; CARVALHO, Ana. Life cycle assessment in chemical industry – a review. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 26, p. 139–147, 2019. DOI: 10.1016/j.coche.2019.09.009.

SANTOS, Andreia; CARVALHO, Ana; BARBOSA-PÓVOA, Ana. An economic and environmental comparison between forest wood products – Uncoated woodfree paper, natural cork stoppers and particle boards. **Journal of Cleaner Production**, p. 126469, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126469. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126469>.

SEIDER, Warren D.; SEADER, J. D.; LEWIN, Daniel R. **Process Design Principles - Synthesis, Analysis & Evaluation**. Disponível em: [http://www.amazon.com/Product-Process-Design-Principles-Synthesis/dp/0470414413/ref=sr\\_1\\_3?s=books&ie=UTF8&qid=1341213870&sr=1-3&keywords=Product+and+Process+Design+Principles](http://www.amazon.com/Product-Process-Design-Principles-Synthesis/dp/0470414413/ref=sr_1_3?s=books&ie=UTF8&qid=1341213870&sr=1-3&keywords=Product+and+Process+Design+Principles).

SEPARATION TECHNOLOGIES. **Distillation Column Tray Selection & Sizing – 1**. 2012. Disponível em: <http://separationtechnology.com/distillationcolumn-%0Atray-selection-1/>. Acesso em: 2 maio. 2021.

- SHI, Guojun; CAO, Zhen; XU, Jinyang; JIN, Kai; BAO, Yan; XU, Sihao. Effect of WO<sub>x</sub> Doping into Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol in Liquid Phase. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 8, p. 2304–2314, 2018. a. DOI: 10.1007/s10562-018-2464-7. Disponível em: 10.1007/s10562-018-2464-7.
- SHI, Guojun; XU, Jinyang; SONG, Zhigang; CAO, Zhen; JIN, Kai; XU, Sihao; YAN, Xiaotian. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-WO<sub>x</sub>/SAPO-34 catalysts. **Molecular Catalysis**, v. 456, n. June, p. 22–30, 2018. b. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.06.018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.06.018>.
- SILVA, Laio Damasceno Da; SANTOS, Ronaldo Costa; SILVA, Jordan Gonzaga Andrade Batista; ALVES, Edson de Paiva; FRÉTY, Roger Thomas François; PONTES, Luiz Antônio Magalhães. Direct ammoxidation of glycerol to nitriles using Mo/alumina catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 271–285, 2022. DOI: 10.1007/s11144-021-02111-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02111-8>.
- SINGH, Digambar; SHARMA, Dilip; SONI, S. L.; SHARMA, Sumit; SHARMA, Pushendra Kumar. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116553. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>.
- SONG, Zhiyuan; SUN, Yaqin; WEI, Bochao; XIU, Zhilong. Two-step salting-out extraction of 1,3-propanediol and lactic acid from the fermentation broth of *Klebsiella pneumoniae* on biodiesel-derived crude glycerol. **Engineering in Life Sciences**, v. 13, n. 5, p. 487–495, 2013. DOI: 10.1002/elsc.201200154.
- SONI, V.; ABILDSKOV, J.; JONSSON, G.; GANI, R. A general model for membrane-based separation processes. **Computers and Chemical Engineering journal**, v. 33, p. 644–659, 2009. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2008.08.004.
- SRI CONSULTING. **1,3-propanediol and Polytrimethylene Terephthalate**. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-propanediol-1999.html>.
- STAT CAN. **No Title**. 2023. Disponível em: <https://www5.statcan.gc.ca/cimtcicm/home-accueil?lang=eng>. Acesso em: 15 maio. 2023.
- SUN, Daolai; YAMADA, Yasuhiro; SATO, Satoshi; UEDA, Wataru. Glycerol hydrogenolysis into useful C<sub>3</sub> chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75–92, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.04.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.013>.
- SUN, Ya Qin; SHEN, Jun Tao; YAN, Ling; ZHOU, Jin Jie; JIANG, Li Li; CHEN, Yang; YUAN, Jin Long; FENG, En Min; XIU, Zhi Long. Advances in bioconversion of glycerol to 1,3-propanediol: Prospects and challenges. **Process Biochemistry**, v. 71, p. 134–146, 2018. DOI: 10.1016/j.procbio.2018.05.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.05.009>.
- SYUHADA, Ain; AMEEN, Mariam; TAZLI, Mohammad; AQSHA, Aqsha; HIZAMI, Mohd; YUSOFF, Mohd; RAMLI, Anita; SAHBAN, Mohamad; SHER, Farooq. In-situ hydrogenolysis of glycerol using hydrogen produced via aqueous phase reforming of glycerol over sonochemically synthesized nickel-based. **Molecular Catalysis**, v. 514, p. 111860, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111860. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111860>.

- TAMBUNAN, Monika Lumongga Putri; ABDULLAH, Iman; KRISNANDI, Yuni Krisyuningsih. One-Pot Glycerol Conversion to Acrylic Acid Catalyzed by Cu Modified HY Zeolite Synthesized from Natural Resources and Pro-Analytical Precursor. **Carbon Resources Conversion**, 2023. DOI: 10.1016/j.crcon.2023.05.007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.05.007>.
- TAMURA, Masazumi; AMADA, Yasushi; LIU, Sibao; YUAN, Zhenle; NAKAGAWA, Yoshinao; TOMISHIGE, Keiichi. Promoting effect of Ru on Ir-ReOx/SiO<sub>2</sub> catalyst in hydrogenolysis of glycerol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388–389, p. 177–187, 2014. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.09.015.
- TAN, H. W.; AZIZ, A. R. Abdul; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.06.035.
- THIRUNAVUKARASU, Narayani; PANDA, Rames C. Performance analysis using economic model predictive control for hydrolysis of tallow fat. **Asian Journal of Control**, v. 24, n. 4, p. 1965–1985, 2022. DOI: 10.1002/asjc.2665.
- TOWLER, Gavin; SINNOTT, Ray. **CHEMICAL ENGINEERING DESIGN: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 4th. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- TURBO MACHINERY. **Centrifugal vs reciprocating compressor**. 2016. Disponível em: <https://www.turbomachinerymag.com/view/centrifugal-vs-reciprocating-compressor>. Acesso em: 27 maio. 2022.
- TURTON, Richard; SHAEIWITZ, Joseph A.; BHATTACHARYYA, Debangsu; WHITING, Wallace B. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5th. ed. Pearson Education, Inc., 2018.
- URBAN, Robert A.; BAKSHI, Bhavik R. 1,3-Propanediol from Fossils versus Biomass: A Life Cycle Evaluation of Emissions and Ecological Resources. **Ind. Eng. Chem. Res.**, p. 8068–8082, 2009. DOI: 10.1021/ie801612p.
- UTTRAPORN, P.; PRASERTHDAM, P. Effect of Calcination Temperature and Support Type of Pt/WO<sub>x</sub>/boehmite Catalyst on 1,3-propanediol Production from Hydrogenolysis of Glycerol. *In*: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING 2019, **Anais** p. 012012. DOI: 10.1088/1757-899X/559/1/012012.
- VARGHESE, Jithin John; CAO, Liwei; ROBERTSON, Christopher; YANG, Yanhui; GLADDEN, Lynn F.; LAPKIN, Alexei A.; MUSHRIF, Samir H. Synergistic Contribution of the Acidic Metal Oxide-Metal Couple and Solvent Environment in the Selective Hydrogenolysis of Glycerol: A Combined Experimental and Computational Study Using ReO<sub>x</sub>-Ir as the Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 1, p. 485–503, 2019. DOI: 10.1021/acscatal.8b03079.
- VELUTURLA, Sravanthi; ARCHNA, Narula; RAO, D. Subba; HEZIL, N.; INDRAJA, I. S.; SPOORTHI, S. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. **Biofuels**, v. 9, n. 3, p. 305–314, 2016. DOI: 10.1080/17597269.2016.1266234.
- VERIFIED MARKET RESEARCH. **Global Triacetin Market Size By Type (Food, Industrial), By Application (Humectant, Plasticizer), By End-Use Industry (Cosmetic, Tobacco), By Geographic Scope And Forecast**. 2021. Disponível em: <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/triacetin-market/#:~:text=Triacetin>

Market size was valued, 5.1% from 2023 to 2030. Acesso em: 27 abr. 2023.

VIVEK, Narisetty; PANDEY, Ashok; BINOD, Parameswaran. An efficient aqueous two phase systems using dual inorganic electrolytes to separate 1,3-propanediol from the fermented broth. **Bioresource Technology**, v. 254, n. January, p. 239–246, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.01.076. Disponível em: 10.1016/j.biortech.2018.01.076.

WAN, Xiaoyue; ZHANG, Qi; ZHU, Mingming; ZHAO, Yi; LIU, Yongmei; ZHOU, Chunmei; YANG, Yanhui. Interface synergy between IrO<sub>x</sub> and H-ZSM-5 in selective C–O hydrogenolysis of glycerol toward 1,3-propanediol. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 339–350, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.025>.

WANG, Ben; LIU, Fei; GUAN, Weixiang; WANG, Aiqin; ZHANG, Tao. Promoting the Effect of Au on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over the Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 16, p. 5705–5715, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c00880.

WANG, Chao; CHEN, Changlin. Stabilized hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Mg modified Pt/WO<sub>x</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 128, n. 1, p. 461–477, 2019. DOI: 10.1007/s11144-019-01650-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01650-5>.

WANG, Jia et al. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-propanediol under Low Hydrogen Pressure over WO<sub>x</sub>-Supported Single/Pseudo-Single Atom Pt Catalyst. **ChemSusChem**, v. 9, n. 8, p. 784–790, 2016. a. DOI: 10.1002/cssc.201501506.

WANG, Jia; LEI, Nian; YANG, Chaojun; SU, Yang; ZHAO, Xiaochen; WANG, Aiqin. Effect of promoters on the selective hydrogenolysis of glycerol over Pt/W-containing catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 9, p. 1513–1519, 2016. b. DOI: 10.1016/S1872.

WANG, Jia; YANG, Man; WANG, Aiqin. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-W based catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 41, n. 9, p. 1311–1319, 2020. DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63586-0. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63586-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63586-0).

WANG, Shizhen; QIU, Longhui; DAI, Hongfei; ZENG, Xiaofei; FANG, Baishan. Highly pure 1,3-propanediol: Separation and purification from crude glycerol-based fermentation. **Engineering in Life Sciences**, v. 15, n. 8, p. 788–796, 2015. DOI: 10.1002/elsc.201500004.

WANG, Yanxia; WAN, Zijian; ZHU, Yueting; HU, Haibo; JIANG, Yujia; JIANG, Wankui; ZHANG, Wenming; XIN, Fengxue. Enhanced 1,3-propanediol production with high yield from glycerol through a novel *Klebsiella*–*Shewanella* co-culture. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, p. 1–9, 2023. DOI: 10.1186/s13068-023-02304-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s13068-023-02304-4>.

WEN-FENG, X. U.; PENG-YU, N. I. U.; HE-QIN, G. U. O.; LI-TAO, J. I. A.; DE-BAO, L. I. Study on the performance of platinum and tungsten bifunctional catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 9, p. 1270–1280, 2021. DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60101-9. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60101-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60101-9).

WEN, Yinglin; SHEN, Weihua; LI, Yang; FANG, Yunjin. Promoting effect of Ru in

the Pt-Ru/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, n. 1, p. 219–233, 2021. DOI: 10.1007/s11144-020-01908-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01908-3>.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US). DOI: 10.2172/15008859. Disponível em: <http://www.osti.gov/scitech//servlets/purl/15008859-s6ri0N/native/>.

WISCHRAL, Daiana; FU, Hongxin; PELLEGRINI PESSOA, Fernando L.; PEREIRA, Nei; YANG, Shang Tian. Effective and simple recovery of 1,3-propanediol from a fermented medium by liquid–liquid extraction system with ethanol and K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 104–108, 2018. DOI: 10.1016/j.cjche.2017.06.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.005>.

WU, Ho Shing; WANG, Yan Jie. Salting-out effect on recovery of 1,3-propanediol from fermentation broth. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 33, p. 10930–10935, 2012. DOI: 10.1021/ie300404t.

WU, Zhijie; ZHANG, Min; YAO, Yirong; WANG, Jingtuo; WANG, Danhong; ZHANG, Minghui; LI, Yongfeng. One-pot catalytic production of 1,3-propanediol and  $\gamma$ -valerolactone from glycerol and levulinic acid. **Catalysis Today**, v. 302, p. 217–226, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.035. Disponível em: [10.1016/j.cattod.2017.02.035](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.035).

XIAO, Yang; XIAO, Guomin; VARMA, Arvind. 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. DOI: 10.1021/ie402003u.

XIE, Qinglong; ZHOU, Yuqiang; WANG, Yilei; PAN, Tongbo; DUAN, Ying; YU, Shangzhi; JI, Weirong; NIE, Yong. Microwave enhanced catalytic hydration of acrolein to 3-hydroxypropionaldehyde using simultaneous cooling : Experimental and theoretical studies. **Chemical Engineering Science**, v. 269, p. 118493, 2023. DOI: 10.1016/j.ces.2023.118493. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118493>.

XIE, Shaoqu; QIU, Xueqing; JI, Weini; YI, Conghua. Salting-out of 1,3-propanediol from aqueous solutions by inorganic electrolytes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 11, p. 2793–2801, 2016. DOI: 10.1002/jctb.4886.

XU, Wenfeng; NIU, Pengyu; GUO, Heqin; JIA, Litao; LI, Debao. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported platinum tungsten catalyst with two-dimensional open structure. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 173–189, 2021. DOI: 10.1007/s11144-021-01988-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-021-01988-9>.

YANG, Chaojun; ZHANG, Fan; LEI, Nian; YANG, Man; LIU, Fei; MIAO, Zhili; SUN, Yongnan; ZHAO, Xiaochen; WANG, Aiqin. Understanding the promotional effect of Au on Pt/WO<sub>3</sub> in hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 8, p. 1366–1372, 2018. a. DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63103-1. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63103-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63103-1).

YANG, Man; WU, Keying; SUN, Shaodong; REN, Yujing. Regulating oxygen defects

via atomically dispersed alumina on Pt/WO<sub>x</sub> catalyst for enhanced hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 307, p. 121207, 2022. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121207. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121207>.

YANG, Man; ZHAO, Xiaochen; REN, Yujing; WANG, Jia; LEI, Nian; WANG, Aiqin; ZHANG, Tao. Pt/Nb-WO<sub>x</sub> for the chemoselective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol: Nb dopant pacifying the over-reduction of WO<sub>x</sub> supports. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 6, p. 1027–1037, 2018. b. DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63074-8. Disponível em: 10.1016/S1872-2067(18)63074-8.

YANG, Xiaoguang; SUP, Dong; SUK, Han; KYUM, Chan; PRASAD, Laxmi; PARK, Chulhwan; WOOK, Seung. Repeated batch production of 1, 3-propanediol from biodiesel derived waste glycerol by *Klebsiella pneumoniae*. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 660–669, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.029>.

YINGLIN, Wen; SHIYU, Liu; WEIHUA, Shen; YUNJIN, Fang. Study on activity and stability of Pt-Ru/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the glycerol selective hydrogenolysis to 1,3-propanediol. **Chemical Engineering Communications**, v. 210, n. 8, p. 1291–1304, 2023. DOI: 10.1080/00986445.2022.2084390. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2084390>.

ZENG, Yang et al. Effect of Titania Polymorphs on the Structure and Catalytic Performance of the Pt–WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 29, p. 9532–9545, 2022. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c02205.

ZHANG, Chijian; SHARMA, Shubhang; WANG, Wei; ZENG, An Ping. A novel downstream process for highly pure 1,3-propanediol from an efficient fed-batch fermentation of raw glycerol by *Clostridium pasteurianum*. **Engineering in Life Sciences**, v. 21, n. 6, p. 351–363, 2021. DOI: 10.1002/elsc.202100012.

ZHANG, Jianan; WANG, Yuesen; MULDOON, Valerie L.; DENG, Sili. Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, n. January, p. 112206, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112206. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112206>.

ZHAO, Binbin; LIANG, Yu; LIU, Lei; HE, Qian; DONG, Jin Xiang. Facilitating Pt–WO<sub>x</sub> Species Interaction for Efficient Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. **ChemCatChem**, v. 13, n. 16, p. 3695–3705, 2021. DOI: 10.1002/cctc.202100773.

ZHAO, Binbin; LIANG, Yu; LIU, Lei; HE, Qian; DONG, Jinxiang. Discovering positively charged Pt for enhanced hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Green Chemistry**, v. 22, n. 23, p. 8254–8259, 2020. DOI: 10.1039/d0gc03364b.

ZHAO, Junxiu; HOU, Bo; GUO, Heqin; JIA, Litao; NIU, Pengyu; CHEN, Congbiao; XI, Hongjuan; LI, Debao; ZHANG, Jianli. Insight into the Influence of WO<sub>x</sub> -Support Interaction over Pt/W/SiZr Catalysts on 1,3-Propanediol Synthesis from Glycerol. **ChemCatChem**, v. 14, n. 14, p. e202200341, 2022. DOI: 10.1002/cctc.202200341.

ZHAO, Xiaochen et al. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol: Manipulating the Frustrated Lewis Pairs by Introducing Gold to Pt/WO<sub>x</sub>. **ChemSusChem**, v. 10, n. 5, p. 819–824, 2017. DOI: 10.1002/cssc.201601503.

ZHOU, Wei et al. Insight into the nature of Brønsted acidity of Pt-(WO<sub>x</sub>)<sub>n</sub>-H model

catalysts in glycerol hydrogenolysis. **Journal of Catalysis**, v. 388, p. 154–163, 2020. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.05.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.05.019>.

ZHOU, Wei; LUO, Juan; WANG, Yue; LIU, Jianfeng; ZHAO, Yujun; WANG, Shengping; MA, Xinbin. WO<sub>x</sub> domain size, acid properties and mechanistic aspects of glycerol hydrogenolysis over Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 410–421, 2019. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.10.006. Disponível em: 10.1016/j.apcatb.2018.10.006.

ZHOU, Wei; ZHAO, Yujun; WANG, Shengping; MA, Xinbin. The effect of metal properties on the reaction routes of glycerol hydrogenolysis over platinum and ruthenium catalysts. **Catalysis Today**, v. 298, p. 2–8, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.07.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.021>.

ZHU, Min; CHEN, Changlin. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-modified tungsten–zirconium composite oxides supported platinum catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 124, n. 2, p. 683–699, 2018. DOI: 10.1007/s11144-018-1379-z. Disponível em: 10.1007/s11144-018-1379-z.

ZHU, Shanhui; GAO, Xiaoqing; ZHU, Yulei; CUI, Jinglei; ZHENG, Hongyan; LI, Yongwang. SiO<sub>2</sub> promoted Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158–159, p. 391–399, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.04.049.

ZHU, Shanhui; GAO, Xiaoqing; ZHU, Yulei; LI, Yongwang. Promoting effect of WO<sub>x</sub> on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 391–398, 2015. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.12.021. Disponível em: 10.1016/j.molcata.2014.12.021.

ZHU, Shanhui; GAO, Xiaoqing; ZHU, Yulei; ZHU, Yifeng; XIANG, Xiaomin; HU, Caixia; LI, Yongwang. Alkaline metals modified Pt–H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 60–67, 2013. a. DOI: 10.1016/j.mcat.2018.01.029.

ZHU, Shanhui; QIU, Yanan; ZHU, Yulei; HAO, Shunli; ZHENG, Hongyan; LI, Yongwang. Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. **Catalysis Today**, v. 212, p. 120–126, 2013. b. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.09.011. Disponível em: 10.1016/j.cattod.2012.09.011.

ZHU, Shanhui; ZHU, Yulei; HAO, Shunli; CHEN, Lungang; ZHANG, Bin; LI, Yongwang. Aqueous-phase hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 2, p. 267–274, 2012. DOI: 10.1007/s10562-011-0757-1.

ZHU, Yueting; WANG, Yanxia; GAO, Hao; WANG, Hanxiao; WAN, Zijian; JIANG, Yujia; XIN, Fengxue; ZHANG, Wenming; JIANG, Min. Current advances in microbial production of 1,3-propanediol. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 5, p. 1566–1583, 2021. DOI: 10.1002/bbb.2254.

ZOUPING. **About us**. 2023. Disponível em: <http://www.hxchem.net/English/companydetailchengcheng302xu.html>. Acesso em: 7 maio. 2023.

## APÊNDICE A – METODOLOGIA DO EVTE

### A.1. OUTROS CONCEITOS

#### A.1.1 Fluxo de Caixa

- Receitas líquidas

A receita anual é o valor gerado na venda dos produtos, isto é, é o preço de venda vezes a quantidade, conforme equação:

$$R = \sum_{j=0}^n P_j Q_j$$

- Custos variáveis

São os custos que dependem do volume e quantidade de produção. Para a determinação deste custo, leva-se em consideração os custos com a aquisição das matérias-primas, produtos químicos, catalisadores e utilidades industriais, como também os custos com o tratamento e disposição dos rejeitos industriais. As principais utilidades são o vapor, AGR, energia elétrica e gás natural (combustível). Os custos variáveis são calculados através do produto vezes o preço de cada uma dessas despesas.

- Custos fixos com depreciação

Custos fixos são os custos que independem do volume e quantidade de produção. Incluem despesas de contabilidade geral, como mãos de obra, materiais de manutenção e laboratório, seguros e taxas.

- Lucro bruto, impostos e lucro líquido

O lucro bruto se refere à diferença entre a receita líquida das vendas e serviços e o custo dos bens e serviços vendidos, ou seja, o quanto se gasta para produzir o produto ou para realizar um serviço. Já o lucro líquido é o lucro bruto menos as deduções de imposto de renda e de outras taxas que a empresa ou o profissional precisam pagar.

- Custos fixos com depreciação

O valor da depreciação é uma despesa que depende do valor do investimento, porém não é saída de caixa. É contabilmente definida como a despesa equivalente à perda de valor de determinado bem, por deterioração ou obsolência. Como é uma despesa, a depreciação é abatida das receitas, com diminuição do lucro tributável, isto é,

o imposto de renda, que é saída de caixa. Para equipamentos, o tempo de depreciação varia linearmente com o ano, normalmente em 10 anos, conforme equação.

$$\text{Depreciação linear} = \frac{\text{investimento total} - \text{valor residual}}{\text{vida útil (anos)}}$$

O valor residual é o montante de recursos financeiros que representa cada um dos bens que a empresa possui ao final da sua vida. É utilizado para especificar o valor líquido de uma propriedade/equipamento descontando o valor do serviço.

### **A.1.2 Premissas de projeto**

As premissas são todas as limitações de planejamento e execução do projeto que precisam ser bem identificadas e definidas. As premissas devem ser identificadas em cada etapa: modelagem, simulação, dimensionamento dos equipamentos e análise econômica.

### **A.1.3 Análise de sensibilidade**

Com a análise econômica definida, serão feitas as análises de sensibilidade, que buscam verificar o tempo para se atingir os critérios econômicos do projeto considerando a variação dos preços do glicerol bruto, do 1,3-PDO, do fator de projeto (dias de operação no ano da planta) e do investimento. As variações conjuntas no aumento preço do glicerol bruto e diminuição do preço do 1,3-PDO no mercado também foram consideradas.

## **A.2. CUSTOS DE CAPITAL (CAPEX)**

### **A.2.1 Custos dos equipamentos principais (ISBL)**

Os custos dos equipamentos principais foram calculados com base na técnica de custo modular apresentado por Turton et al. (2018). Essa técnica de custeio considera os custos de aquisição do equipamento em suas condições básicas (equipamentos feitos do material mais comum, geralmente aço carbono, e operando em pressões próximas à ambiente) multiplicado pelos desvios dessas condições básicas representados por fatores de multiplicação ( $F_{BM}$ ), que dependem: do tipo de equipamento específico, da pressão específica do sistema e dos materiais específicos usados. Logo, o custo do equipamento se resume à Equação 3.

Equação 3: 
$$C_{BM} = C_p^{\circ} F_{BM}$$

O custo modular padrão ( $C_{BM}$ ) representa a soma dos custos diretos e indiretos de cada equipamento, isto é, o  $C_p^{\circ}$ , vezes os valores dos fatores de multiplicação,  $F_{BM}$ . Os custos diretos compreendem os custos do equipamento em si, do seu material e da sua instalação. Os custos indiretos englobam o frete e os custos de serviço de engenharia.

- Custo dos equipamentos ( $C_p^{\circ}$ )

Os custos de aquisição para cada equipamento, em pressão ambiente de operação e construção em aço carbono, foram ajustados à Equação 4.

Equação 4: 
$$\log_{10} C_p^{\circ} = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2$$

Onde A é o parâmetro de capacidade do equipamento (m<sup>2</sup> ou m<sup>3</sup>)

A Tabela 34 apresenta os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  inerentes a cada equipamento, cuja capacidade é limitada aos valores máximo e mínimo usados na correlação.

Tabela 34: Obtenção das constantes  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  para a Equação 4

Tipo do equipamento	Descrição do equipamento	K1	K2	K3	Capacidade (unidade)	Capacidade (mínimo)	Capacidade (máximo)
Vaso de processo	Horizontal	3,5565	0,3776	0,0905	Volume, m <sup>3</sup>	0,1	628
Vaso de processo	Vertical (incluindo colunas)	3,4974	0,4485	0,1074	Volume, m <sup>3</sup>	0,3	520
Pratos de coluna	Peneira	2,9949	0,4485	0,3961	Área, m <sup>2</sup>	0,07	12,3
Bomba	Centrífuga	3,3892	0,0536	0,1538	Potência do eixo, kW	1	300
Trocador de calor	Espelho fixo	4,3247	-0,303	0,1634	Área, m <sup>2</sup>	10	1.000
Trocador de calor	Cabeça flutuante	4,8306	-0,8509	0,3187	Área, m <sup>2</sup>	10	1.000
Trocador de calor	Refervedor tipo Kettle	4,4646	-0,5277	0,3955	Área, m <sup>2</sup>	10	100
Compressor	Centrífugo	2,2897	1,3604	-0,1027	Potência, kW	450	3.000
Acionador para compressor	Elétrico - totalmente fechado	1,9560	1,7142	-0,2282	Potência do eixo, kW	75	2.600
Forno	Forno	6,9617	-1,48	0,3161	Carga térmica, kW	1.200	9.400

- Fatores de multiplicação ( $F_{BM}$ )

Os custos dos fatores de multiplicação também variam entre os tipos de equipamento e tem formula geral conforme Equação 5.

Equação 5: 
$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_P F_M$$

Os valores das constantes B<sub>1</sub> e B<sub>2</sub> são apresentadas na Tabela 35 para cada tipo de equipamento. Os trocadores de calor utilizados foram do tipo Espelho fixo, cabeça flutuante e refervedor do tipo kettle. Os vasos horizontais e verticais e as bombas do tipo centrífugas foram utilizadas na rota proposta.

Tabela 35: Obtenção das constantes B1 e B2 para a Equação 5

Tipo do equipamento	Descrição do equipamento	B1	B2
Trocador de calor	Espelho fixo, Cabeça flutuante e refervedor tipo kettle	1,63	1,66
Vaso de processo	Horizontal	1,49	1,52
Vaso de processo	Vertical (incluindo colunas)	2,25	1,82
Bombas	Centrífuga	1,89	1,35

Os fatores de pressão (F<sub>P</sub>) foram calculados a partir da Equação 6 e o de materiais (F<sub>M</sub>) foram calculados a partir da combinação da Tabela 37 e Figura 47. Seus valores são maiores que 1,0 para equipamentos feitos de outros materiais de construção que não o padrão e/ou operando em pressão não ambiente.

Equação 6: 
$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2$$

A Tabela 36 apresenta os valores das constantes C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, inerentes a cada equipamento. Para o caso em que a pressão de operação seja próxima à ambiente, as C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> devem ser 0, resultando em um F<sub>P</sub> igual a 1.

Tabela 36: Obtenção das constantes C1, C2 e C3 para a Equação 6 conforme pressão do sistema

Tipo do equipamento	Descrição do equipamento	C1	C2	C3	Faixa de pressão (barg)
Compressor	Centrífugo	0	0	0	-
Trocador de calor	Espelho fixo, Cabeça flutuante, Refervedor tipo kettle	0	0	0	P < 5
Trocador de calor	Espelho fixo, Cabeça flutuante, Refervedor kettle	0,03881	-0,11272	0,08183	5 < P < 140
Aquecedores	Forno	0	0	0	P < 20

Aquecedores	Forno	2,5941	-4,2348	1,7224	20 < P < 40
Bombas	Centrífuga	0	0	0	P < 10
Bombas	Centrífuga	-0,3935	0,3957	-0,00226	10 < P < 100

À medida que a pressão na qual um equipamento opera aumenta, a espessura das paredes do equipamento também aumenta. A relação entre a pressão de projeto e a espessura da parede necessária para suportar a pressão interna (ou pressão externa ao operar no vácuo) é dada na Equação 7.

Equação 7:

$$t = \frac{PD}{2SE - 1,2P} + CA$$

- t: espessura da parede (m)
- P: pressão de projeto (barg)
- D: diâmetro do vaso (m)
- S: tensão máxima permitida do material (bar)
- E: eficiência da solda
- CA: permissão de corrosão (m)

Já o  $F_M$  foi obtido a partir da leitura da Tabela 37 e Figura 47, nessa ordem. O material de construção do tipo de equipamento de interesse, mostrado na Tabela 37, possui seu número de identificação na Figura 47 no eixo das abcissas e o  $F_M$  característico é obtido no eixo das ordenadas.

Figura 47: Obtenção do fator de material dos equipamentos listados na Tabela 37

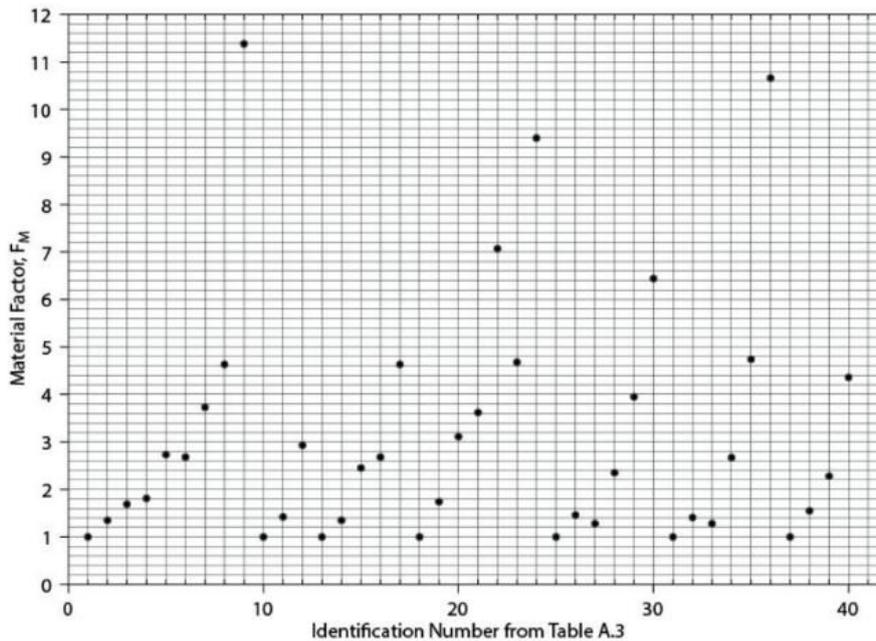


Tabela 37: Número de identificação para obter o  $F_M$  na Figura 47

Número de identificação	Tipo do equipamento	Descrição do equipamento	Material de construção
2	Trocador de calor	Espelho fixo, Cabeça flutuante	Carbon Steel-shell/Cu-tube
3	Trocador de calor	Refervedor tipo kettle	Cu-shell/ Cu-tube
18	Vaso de processo	Horizontal, vertical (incluindo colunas)	CS
20	Vaso de processo	Horizontal, vertical (incluindo colunas)	SS
38	Bombas	Centrífuga	CS
39	Bombas	Centrífuga	SS

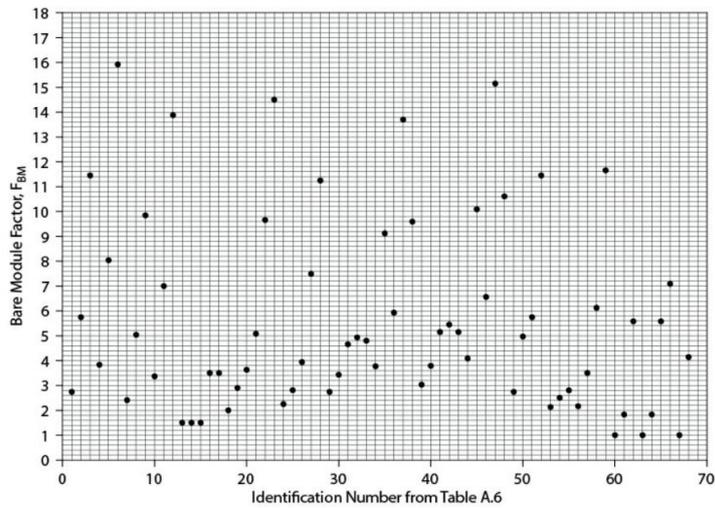
A escolha do material de construção dependeu dos produtos químicos em contato com as paredes do equipamento e a temperatura de operação do mesmo.

Para os compressores e seus acionadores, os fornos e os pratos de coluna de destilação, o  $F_{BM}$  não é calculado pela Equação 5, e sim, usando a combinação da Tabela 38 e a Figura 48. Nesse caso, o  $F_P$  e o  $F_M$  já estão incluídos no valor de  $F_{BM}$ , como mostrado na Equação 5.

Tabela 38: Identificação de fatores materiais para equipamentos para serem lidos na Figura 48.

Número de identificação	Tipo do equipamento	Descrição do equipamento	Material de construção
1	Compressor	Compressor centrífugo	CS
14	Acionadores para compressores	Elétrico - totalmente fechado	-
55	Aquecedores	Tubos para fornos e caldeiras	SS
60	Pratos de colunas de destilação	Peneiras e pratos	CS

Figura 48: Fatores de módulo padrão para equipamentos listados na Tabela 38



Os equipamentos principais utilizados no design desse processo são:

1. Trocadores de calor
  2. Colunas de destilação e absorção
  3. Reator
  4. Compressor
  5. Bombas
  6. Vasos verticais (flashes) e horizontais (decantador)
  7. Boiler
- Trocadores de calor

Os trocadores de calor do processo compreendem os condensadores e refeedores das colunas de destilação e os que visam aquecer ou resfriar uma corrente.

A área de troca térmica dos trocadores foi calculada com base na Equação 8:

Equação 8:

$$A = \frac{Q}{\Delta T * U * \varepsilon}$$

Q = Fluxo de calor (BTU/h);

$\Delta T$  = Média logarítmica de temperatura entre o fluido quente e o fluido frio (°F)

U = Coeficiente de transferência térmica [BTU/(h ft<sup>2</sup> °F)]

$\varepsilon$  = Eficiência

Os coeficientes de transferência térmica (U) foram obtidos para cada troca térmica de acordo com os fluidos em contato, conforme (TURTON et al., 2018) e mostrados na Tabela 39. A eficiência utilizada para a troca térmica foi de 0,85.

Tabela 39: Coeficientes de troca térmica utilizados para o cálculo dos trocadores de calor

Fluido 1	Fluido 2	Coeficientes de troca térmica (W/m <sup>2</sup> °C)
Água	Líquido	850
Condensador		850
Líquido	Líquido	280
Líquido	Gás	60
Água	Vapor condensado	30
Refervedor		1.140

A área térmica calculada para cada trocador de calor foi utilizada para o cálculo do custo a partir da Equação 8.

- Colunas de destilação

Os custos ( $C_p^\circ$ ) de colunas de destilação são calculados separadamente dos seus pratos. Logo, obtém-se dois valores de  $C_{BM}$ . O  $C_{BM}$  para pratos de colunas é mostrado na Equação 9, enquanto que, da Equação 11, obtém-se os custos da coluna.

Equação 9: 
$$C_{BM} = C_p^\circ N F_{BM} F_q$$

Onde,

N = número de pratos

F<sub>q</sub> = fator de quantidade para pratos (calculado na Equação 10) com base no número de pratos (N)

Equação 10: Para  $N \geq 20$   $\log_{10} F_q = 0,4771 + 0,08516 \log_{10} N + 0,3473(\log_{10} N)^2$   
 Para  $N < 20$   $F_q = 1$

Equação 11: 
$$C_{BM} = C_p^\circ (B_1 + B_2 F_P F_M)$$

A soma de ambos os custos modulares (Equação 9 e Equação 11) representa o custo total da coluna de destilação.

Para colunas de destilação e absorção, o fator de pressão foi obtido conforme as condições de pressão e espessura mostradas na Equação 12. Entretanto, o cálculo do custo dos pratos não é influenciado pelos fatores de pressão, já que estão rodeados por fluido de processo.

Equação 12:

$$F_{P,vasos} \left\{ \begin{array}{l} = 1 \text{ para } t < t_{min} \text{ e } P > -0,5 \text{ barg} \\ \frac{PD}{2SE - 1,2P} + CA \\ t_{min} \\ = 1,25 \text{ para } P < -0,5 \text{ barg} \end{array} \right.$$

Para espessura de projeto  $t < t_{MIN}$  e pressões maiores que  $-0,5$  barg, o  $F_P = 1$ . Para vasos, os valores de  $S = 944$  bar foi assumido para aço carbono a uma eficiência de  $E = 0,9$ .

A Equação 6 não considerou a regressão das constantes  $B_1$  e  $B_2$  para vasos, e sim, para equipamentos cujas partes internas interferem no cálculo do  $F_P$ . Ao contrário dos vasos de pressão, somente a estrutura externa é considerada nos custos. Como apenas a estrutura externa suporta a pressão interior do vaso, o  $F_P$  tende a ser maior. Logo, os valores preditos pela Equação 6 resultam em  $F_P$  muito menores do que aqueles previstos pela Equação 12.

- Reator

O reator da conversão do glicerol em 1,3-PDO possui estrutura de um trocador de calor do tipo casco e tubo. O glicerol e o hidrogênio entram nos tubos, que são revestidos internamente de catalisadores Pt/S-MMT, enquanto que a AGR passa no casco para controlar a exotermia da reação, mantendo a temperatura do reator aos 200 °C.

Segundo Samudrala et al. (2019), o tempo de contato do experimento foi de 1 segundo. Logo, o mesmo tempo foi definido para a mistura gasosa que entra e sai completamente dos tubos. As dimensões do reator-trocador de calor foram calculadas considerando uma velocidade média de 10 m/s e diâmetro de cada tubo de 2 in.

- Compressores

O compressor utilizado no processo foi do tipo centrífugo e possuiu a finalidade de transportar a massa gasosa na planta devido à perda de carga. Seus custos foram calculados com base no seu Head (kW).

Similar ao cálculo dos custos das colunas de destilação, o compressor foi calculado em duas partes: a carcaça e o acionador. A carcaça é calculada pela Equação 4 e o acionador, pela Equação 3. Da Equação 3, o  $F_{BM}$  foi obtido a partir da combinação da Tabela 38 e a Figura 48.

Os acionadores do compressor também não são significativamente afetados pela pressão operacional (isto é, pelo fator de pressão  $F_P$ ), pois não estão expostos ao fluido do processo. Logo, na Equação 6, as constantes  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são iguais a zero.

- Bombas

As bombas utilizadas no processo foram do tipo centrífuga e seus custos foram obtidos com base no *Head* (kW) de cada uma. Considerando que cada bomba possui uma outra reserva, o custo modular das bombas foi multiplicado por 2.

As bombas foram calculadas a partir da sequência das Equação 4 (constantes obtidas na Tabela 34), Equação 5 (constantes obtidas na Tabela 35) e Equação 6 (constantes obtidas na Tabela 36).

- Vasos horizontais e verticais

Na rota proposta, três tipos de vasos foram utilizados: flashes, vasos de refluxo e de decantação. As dimensões de cada vaso foram calculadas a partir de suas respectivas vazões mássicas, massas específicas e pressão, obtidas da simulação. Tanto a pressão quanto a vazão mássica de operação foram acrescidas de 10% do seu valor de operação de modo a se adequar às condições críticas para o vaso para prever qualquer variação anormal no processo. Entretanto, tipo de vaso é projetado de acordo com critérios e equações específicas.

Para projetar os vasos de refluxo (vasos horizontais), um tempo de residência de 10 a 20 minutos foi usado como critério de projeto. O tempo de residência utilizado para o projeto foi de 15 min para a fase líquida. Dessa forma, o volume requerido ( $V_{requerido}$ ) para o vaso utilizando as Equações Equação 13 e Equação 14.

Equação 13:

$$Q = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

Onde:

Q: vazão volumétrica

$\dot{m}$ : vazão mássica

$\rho$ : massa específica

Equação 14:

$$V_{requerido} = Q \cdot t_R$$

Onde:

$t_R$ : tempo de residência

Tendo o  $V_{requerido}$ , calcula-se o diâmetro e a comprimento do vaso a partir de outro critério de projeto de vasos, considerando a razão do comprimento e diâmetro igual a 3 ( $L/D=3$ ), com base na Tabela 40.

Equação 15:

$$V_{requerido} = \pi \frac{D^2}{4} L$$

Substituindo  $L = 3D$  na Equação 15, calcula-se o diâmetro e, em seguida, o valor de  $L$  (comprimento ou altura a depender da orientação do vaso).

Tabela 40: Critérios de projeto para cálculos de dimensões de vasos

Critério geral para vasos	$2,5 \leq L/D \leq 5,0$
Decantadores	$3,0 \leq L/D \leq 6,0$

Para o projeto de flashes, é necessário calcular a velocidade terminal. A velocidade terminal é a velocidade na qual a fase vapor começa a arrastar as partículas dos líquidos. Então como critério de projeto, a velocidade de projeto deve ser igual a cerca de 85% da terminal, para evitar arrastes de gotas em excesso. A velocidade terminal ( $v$ ) foi calculada conforme Equação 16.

Equação 16:

$$v = k \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L}}$$

$k$ : constante de proporcionalidade entre a velocidade da gota e a velocidade terminal (critério  $0,04 \leq k \leq 0,5$  ft/s)

$v$ : velocidade terminal

$\rho_L$ : massa específica do líquido

$\rho_V$ : massa específica do vapor

Para o projeto da rota proposta, o  $k$  considerado foi 0,27 ft/s. Com as massas específicas obtidas do líquido e do vapor da coluna obtidos da simulação, obteve-se a velocidade terminal do flash.

O diâmetro foi calculado a partir da velocidade de projeto (80% da velocidade terminal), conforme Equação 17.

Equação 17:

$$D = \sqrt{\frac{4 * \dot{m}}{\pi * v * \rho_V}}$$

A altura do flash também foi calculada a partir do critério L/D=3. O volume do vaso foi calculado em seguida conforme Equação 15.

Para o projeto de um vaso de decantação, que visa separar a fase orgânica contendo os ácidos graxos (fase leve) e a fase inorgânica contendo o glicerol (fase leve), o tempo de contato de uma partícula pesada deve ser maior que o de uma partícula leve e ambas as velocidades não podem ultrapassar 10 in/min para evitar a emulsão.

As vazões mássicas de ambas as fases também foram acrescidas de 10% para representar as condições mais severas. O diâmetro interno do vaso foi calculado pela Equação 18:

Equação 18:

$$D^4 - a.D^2 + b = 0$$

$$D_{1,2} = \pm \left[ \frac{a}{2} \pm \frac{\sqrt{(a^2 - 4b)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} [m]$$

Sendo que os coeficientes a e b são calculados a partir da Equação 19 e Equação 20:

Equação 19:

$$a = 1,1777 \left( \frac{u_P F_P Q_P + u_L F_L Q_L}{\left(\frac{L}{D}\right)^2 u_P u_L} \right) [m^2]$$

Equação 20:

$$b = 1,3617 \left( \frac{F_L Q_L F_P Q_P}{\left(\frac{L}{D}\right)^2 u_P u_L} \right) [m^4]$$

Onde:

$u_P$ : velocidade da partícula pesada

$F_p$ : fator de projeto para a partícula pesada

$Q_p$ : vazão volumétrica da partícula pesada

$u_L$ : velocidade da partícula pesada

$F_L$ : fator de projeto para a partícula pesada

$Q_L$ : vazão volumétrica da partícula pesada

Com os coeficientes encontrados, quatro valores para o diâmetro são encontrados, dois positivos e dois negativos. Dos valores positivos, o menor valor é o correto.

Conforme Tabela 40, para decantadores, a relação L/D varia de 3,0 a 6,0. Para este projeto, um L/D de 3,5 foi utilizado, com  $F_p$  e  $F_L$  iguais a 2.

Para o cálculo das velocidades das gotículas na fase leve e na fase pesada foram utilizadas as equações propostas por Abernathy (Equação 21 e Equação 22), sendo  $u_L$  a velocidade da partícula leve e  $u_p$  para a pesada.

Equação 21:

$$u_p = \frac{\rho_p - \rho_L}{\mu_L}$$

Equação 22:

$$u_L = \frac{\rho_p - \rho_L}{\mu_p}$$

Onde:

$\rho_L$ : massa específica da fase leve

$\rho_p$ : massa específica da fase pesada

$\mu_L$ : viscosidade cinemática da fase leve

$\mu_p$ : viscosidade cinemática da fase pesada

Utilizando as equações acima, os valores encontrados para a velocidade da fase pesada e da fase leve foram baseados na massa específica e viscosidade obtidos da simulação. Os valores das velocidades  $u_L$  e  $u_p$  são comparadas com o critério de velocidade máxima, pois não devem exceder os 10 in/min.

- Forno

O forno do processo tem a finalidade de vaporizar o glicerol e gerar vapor. Foi calculado na Equação 3 e derivadas, a partir da carga térmica de vaporização da água retirado da simulação.

A temperatura de saturação da água foi estipulada a partir da maior temperatura necessária no processo, acrescido de 35 °C. Tendo a temperatura de saturação, a pressão de saturação necessária para o vapor é calculada com base em heurísticas conforme Equação 23.

Equação 23:

$$PS = \left( \frac{TS}{100} \right)^4$$

Onde,

TS = Temperatura de saturação

### **A.2.2 Custos dos equipamentos auxiliares (OSBL)**

Os equipamentos auxiliares englobam as edificações, o sistema de geração de vapor, o sistema de distribuição (vapor, água e elétrica), a torre de resfriamento, o tratamento de água, o sistema de controle de incêndio, a subestação elétrica, o descarte de rejeito de processo e o descarte de rejeito sanitário.

Esses custos foram calculados conforme Equação 24. O OSBL representou 50% do ISBL, de acordo com Turton et al. (2018).

Equação 24:

$$OSBL = 0,5 * \sum_{i=1}^n C_{BM,i}$$

### **A.2.3 Cálculo do investimento fixo: Fator de Lang**

Para calcular o investimento fixo (IF), chamado por (TURTON et al., 2018) de Grassroots Cost,  $C_{GR}$ , o fator de Lang é utilizado para considerar os outros custos adicionais associados à construção da fábrica, tais como a contingência e taxas, o desenvolvimento do local, os edifícios auxiliares e as utilidades. O IF é então determinado pela multiplicação do custo total modular ( $C_{TM}$ ) adquirido para todos os principais itens de equipamento (ISBL e OSBL) por uma constante. Essa constante é chamada de Fator Lang e o IF é calculado conforme Equação 25.

Equação 25:  $C_{GR} = 4,74 * C_{TM}$

O custo modular total, o  $C_{TM}$ , é calculado conforme a Equação 26.

Equação 26:

$$C_{TM} = ISBL + OSBL$$

#### **A.2.4 Cálculo do investimento total: capital de giro**

O investimento total (IT) é a soma do IF e do capital de giro (CG) (Equação 27). O CG é a quantidade de capital necessária para iniciar a montagem da planta e financiar os primeiros meses de operação antes do início das receitas do processo.

Equação 27:

$$IT = IF + CG$$

Normalmente, o CG representa uma folga de dinheiro para iniciar o projeto e é usado para cobrir salários de funcionários, estoques de matérias-primas e quaisquer contingências. Após o recebimento das receitas, o capital de giro é recuperado ao final do projeto. O método usado para estimar o capital de giro é uma fração do IF, normalmente entre 15% e 20%. Neste trabalho, o CG calculado foi de 17% do IF.

#### **A.3. CUSTOS OPERACIONAIS (COM)**

Os custos operacionais totais da fabricação do 1,3-PDO foram calculados com base em três fatores que afetam esses custos, tais como: os custos diretos, os custos fixos e as despesas gerais.

Os custos diretos representam as despesas operacionais que variam diretamente com a capacidade de produção do produto principal. Esses custos incluem as matérias-primas, as utilidades, os custos de manutenção etc.

Os custos fixos são independentes de mudanças na capacidade de produção. Eles incluem impostos prediais, seguros e depreciação, que são cobrados a taxas constantes mesmo quando a usina não está em operação.

As despesas gerais representam uma sobrecarga necessária para realizar funções de negócios. Eles incluem funções de gerenciamento, vendas, financiamento e pesquisa. As despesas gerais raramente variam com a capacidade de produção. No entanto, itens como custos de pesquisa e desenvolvimento e distribuição e vendas podem diminuir se ocorrerem períodos prolongados de baixos níveis de produção.

Assim, os custos totais de fabricação (COM) representam a soma dos três custos citados: custos diretos (DMC) + custos fixos (FMC) + despesas gerais (GE), conforme Equação 28.

Equação 28:  $COM = DMC + FMC + GE$

### A.3.1 Ampliação de escala de um projeto

A relação simples entre o custo de aquisição de equipamentos (investimento) e a capacidade de produção é relacionado a partir de alguns valores típicos de expoentes de custo inerentes ao processo em estudo. Essa relação é apresentada na Equação 29.

Equação 29:

$$\frac{C_a}{C_b} = \left(\frac{A_a}{A_b}\right)^n$$

Onde:

C: custo de aquisição dos equipamentos

A: capacidade de produção

n: expoente de custo

### A.3.2 Custos diretos (DMC)

Os custos diretos foram calculados conforme Tabela 41. Os custos das matérias-primas foram obtidos a partir dos preços analisados na plataforma ITC, enquanto os custos das utilidades e tratamento de águas residuais foram obtidos pelo Turton et al. (2018) e reajustados para o ano de 2021, de acordo com os itens 1, 2 e 3 da Tabela 41.

O cálculo dos custos diretos é baseado em uma parcela do  $C_{OL}$ , do FCI e do COM. Onde:

$C_{OL}$ : custos de mão de obra operacional

FCI: investimento fixo (CAPEX)

COM: custos totais de fabricação (OPEX)

Tabela 41: Fatores de multiplicação para estimar os custos diretos

<b>Custos diretos</b>		
<b>Item</b>	<b>Faixa típica de fatores de multiplicação</b>	<b>Fatores de multiplicação</b>
1. Matérias-primas	$C_{RM}$	-
2. Tratamento de água	$C_{WT}$	-
3. Utilidades	$C_{UT}$	-

4. Mão de obra operacional	$C_{OL}$	$C_{OL}$
5. Supervisão direta e trabalho de escritório	$(0,1-0,25)*C_{OL}$	$0,18 C_{OL}$
6. Manutenção e reparos	$(0,02-0,1)*FCI$	$0,06 FCI$
7. Suprimentos operacionais	$(0,1-0,2)*Manutenção e reparos$	$0,009 FCI$
8. Custeio de laboratório	$(0,1-0,2)*C_{OL}$	$0,15 C_{OL}$
9. Patentes e royalties	$(0-0,06)*COM$	$0,03 COM$

Fonte: Turton et al. (2018)

O método de estimativa de custos de mão de obra operacional da planta ( $C_{OL}$ ), item 4 da Tabela 41, foi calculado conforme Equação 30, que representa o número de funcionários por turno ( $N_{OL}$ ) vezes o fator de multiplicação de funcionários por ano ( $N_T$ ) vezes o custo anual por funcionário ( $C_F$ ).

Equação 30:

$$C_{OL} = N_{OL} * N_T * C_F$$

Onde:

$N_{OL}$ : número de funcionários por turno

$N_T$ : fator de multiplicação (número admissional)

$C_F$ : custo anual por funcionário

O valor de  $N_{OL}$  na Equação 31 é o número de operadores necessários para executar a unidade de processo por turno.

Equação 31:

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

Onde:

$N_{OL}$  = número de operadores por turno

$P$  é o número de etapas de processamento envolvendo o manuseio de partículas sólidas - por exemplo, transporte e distribuição, controle de tamanho de partículas e remoção de partículas. Para a rota proposta, esse valor é zero, pois não há processamento para separar sólidos, bem como transportar ou distribuir.

$N_{NP}$  é o número de etapas de processamento não particulado e inclui todos os equipamentos que envolvem a compressão, o aquecimento e o resfriamento, a mistura e

a reação. Logo, o valor de  $N_{NP}$  é um número inteiro que representa a soma de todos os equipamentos utilizados na planta, conforme mostrado na Equação 32.

Equação 32:

$$N_{NP} = \sum_{\substack{\text{compressores} \\ \text{vasos e torres} \\ \text{reatores} \\ \text{trocadores de calor} \\ \text{aquecedores}}} \text{Equipamentos}$$

Para estimar o custo da mão de obra operacional total ( $C_F$ ), a média horária de salário de um operador foi considerada de \$32,17/h em 2016 (TURTON et al., 2018). Esse valor foi reajustado para \$ 50/h em 2021 com base no fator de reajuste obtido da (BLS, 2023).

O  $N_T$  da Equação 30 representa o fator de multiplicação (número adimensional) de operadores obtidos a partir de número de turnos contidos em um ano para cada operador necessário na planta a qualquer momento (unidade: operador/operador). Para calcular esse fator, supôs-se algumas considerações. Primeiro, um único operador trabalha em média 49 semanas por ano (descontando 3 semanas úteis de folga para férias e licença médica) e cinco turnos de 8 horas por semana. Isso equivale a (49 semanas/ano  $\times$  5 turnos/semana) 245 turnos por operador por ano. Segundo, uma planta normalmente opera 24 horas por dia. Isso requer 365 dias/ano  $\times$  3 turnos/dia, que equivale a 1.095 turnos de operação da planta por ano. O número de operadores necessários para fornecer este número de turnos é [(1.095 turnos/ano)/(245 turnos/operador/ano)] ou aproximadamente 4,5 operadores. Logo, quatro operadores e meio são contratados para cada operador necessário na planta a qualquer momento.

Para o cálculo dos itens 5-9 da Tabela 41, o valor do ponto médio para cada um desses intervalos foi usado para estimar os custos envolvidos. Deve-se notar que a melhor informação disponível deve sempre ser usada para estabelecer essas constantes, já que nenhuma outra informação sobre esses custos não estava disponível.

Equação 33: Supervisão direta e trabalho de escritório =  $0,18 * C_{OL}$  (item 5 da Tabela 41)

Equação 34: Manutenção e reparos =  $0,06 * FCI$  (item 6 da Tabela 41)

Equação 35: Suprimentos operacionais =  $0,009 * FCI$  (item 7 da Tabela 41)

Equação 36: Taxas de laboratório =  $0,15 * C_{OL}$  (item 8 da Tabela 41)

Equação 37: Patentes e royalties =  $0,03 * COM$  (item 9 da Tabela 41)

Entretanto, os custos relacionados à patentes e royalties (Equação 37) foram considerados zero para a rota proposta, pois o processo não usa nenhuma tecnologia patenteada.

### A.3.3 Custos fixos (FMC)

Os custos fixos foram calculados a partir de uma parcela do  $C_{OL}$  e do FCI, conforme Tabela 42. Representam os impostos da área da planta e juros e os custos operacionais. Turton et al. (2018) consideram a depreciação como um custo, entretanto, para a análise econômica deste trabalho, a depreciação não é um custo fixo, e sim, é utilizada obter o lucro tributável (igual ao lucro bruto menos a depreciação). Assim, os impostos são incididos sobre o lucro tributável, e não do lucro bruto. Isso é mostrado no item de 4.7.3 (Fluxo de Caixa). A depreciação considerada foi de 10% do FCI, que é uma aproximação grosseira do cálculo desse custo.

Os impostos da área da planta e os juros e custos operacionais são calculados conforme Equação 39 e Equação 40, respectivamente.

Equação 38: Depreciação =  $0,1 * FCI$  (item 1 da Tabela 42)

Equação 39: Impostos da área da planta e juros =  $0,032 * FCI$  (item 2 da Tabela 42)

Equação 40: Custos operacionais =  $0,708 * C_{OL} + 0,036 * FCI$  (item 3 da Tabela 42)

Tabela 42: Fatores de multiplicação para estimar os custos fixos

<b>Custos fixos</b>		
<b>Item</b>	<b>Faixa típica de fatores de multiplicação</b>	<b>Fatores de multiplicação</b>
1. Depreciação	$0,1 * FCI$	0,1 FCI
2. Impostos locais e juros	$(0,014-0,05) FCI$	0,032 FCI
3. Custos operacionais	$(0,5-0,7) * (\text{Mão de obra operacional} + \text{Supervisão direta e trabalho de escritório} + \text{Manutenção e reparos})$	$0,708 C_{OL} + 0,036 FCI$

### A.3.4 Despesas gerais (GE)

As despesas gerais foram calculadas a partir de uma parcela do  $C_{OL}$ , do FCI e d COM conforme Tabela 43. Representam os custos de administração, os custos de distribuição e venda e os custos com pesquisa e desenvolvimento.

Equação 41: Custos de administração =  $0,177 * C_{OL} + 0,009 * FCI$  (item 1 da Tabela 43)

Equação 42: Custos de distribuição e venda =  $0,11 * COM$  (item 2 da Tabela 43)

Equação 43: Pesquisa e desenvolvimento =  $0,05 * COM$  (item 3 da Tabela 43)

Tabela 43: Fatores de multiplicação para estimar as despesas gerais

<b>Despesas gerais</b>		
<b>Item</b>	<b>Faixa típica de fatores de multiplicação</b>	<b>Fatores de multiplicação</b>
1. Custos de administração	$0,15 * (\text{Mão de obra operacional} + \text{Supervisão direta e trabalho de escritório} + \text{Manutenção e reparos})$	$0,177 C_{OL} + 0,009 FCI$
2. Custos de vendas e distribuição	$(0,02-0,2) * COM$	$0,11 COM$
3. Pesquisa e Desenvolvimento	$0,05 * COM$	$0,05 COM$

Rearranjando as equações dos custos diretos, custos fixos e despesas gerais, obtêm-se as equações abaixo.

Equação 44:  $DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1,33 C_{OL} + 0,069 FCI + 0,03 COM$

Equação 45:  $FMC = 0,708 C_{OL} + 0,068 FCI$

Equação 46:  $GE = 0,177 C_{OL} + 0,009 FCI + 0,16 COM$

Substituindo as Equações Equação 44, Equação 45 e Equação 46 na Equação 28, obtêm-se a Equação 47, que representa os custos operacionais totais, isto é, o OPEX.

Equação 47:  $COM = 0,180 FCI + 2,73 C_{OL} + 1,23 (C_{RM} + C_{WT} + C_{UT})$

## APÊNDICE B – REFERÊNCIAS UTILIZADAS NO SIMAPRO PARA O ACV

Tabela 44: Referências utilizadas no SimaPro usadas para o método *Environment Footprint*

<b>Rota biotecnológica</b>
Glucose {RER}  glucose production   Cut-off, U
Nitrogen, liquid {RER}  market for   Cut-off, U
Ammonia, liquid {RER}  market for   Cut-off, U
Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RER}  chlor-alkali electrolysis, diaphragm cell   Cut-off, U
Nitrogen, liquid {RER}  market for   Cut-off, U
Water, completely softened {RER}  market for water, completely softened   Cut-off, U
Electricity, low voltage {RER}  market group for   Cut-off, U
Heat, from steam, in chemical industry {RER}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   Cut-off, U
Carbon dioxide, fossil
<b>Rota proposta</b>
Glycerine {RER}  treatment of waste cooking oil, purified, esterification   Cut-off, U
Sulfuric acid {RER}  market for sulfuric acid   Cut-off, U
Compressed air, 800 kPa gauge {RER}  market for compressed air, 800 kPa gauge   Cut-off, U
Water, completely softened {RER}  market for water, completely softened   Cut-off, U
Heat, from steam, in chemical industry {RER}  market for heat, from steam, in chemical industry   Cut-off, U
Electricity, low voltage {RER}  market group for   Cut-off, U
Hydrogen, gaseous {Europe without Switzerland}  hydrogen production, gaseous, petroleum refinery operation   Cut-off, U
Carbon dioxide, fossil

Legenda: RER - Europa

Tabela 45: Referências utilizadas no SimaPro usadas para o método TRACI

<b>Rota biotecnológica</b>
Glucose {RoW}  glucose production   Cut-off, S
Nitrogen, liquid {RoW}  market for   Cut-off, S
Ammonia, liquid {RoW}  market for   Cut-off, S
Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {RoW}  chlor-alkali electrolysis, diaphragm cell   Cut-off, S
Nitrogen, liquid {RoW}  market for   Cut-off, S
Water, completely softened {RoW}  market for water, completely softened   Cut-off, S
Electricity, low voltage {RoW}  heat and power co-generation, natural gas, 50kW electrical, lean burn   Cut-off, S
Heat, from steam, in chemical industry {RoW}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   Cut-off, S
Carbon dioxide, fossil
<b>Rota proposta</b>
Glycerine {RoW}  treatment of waste cooking oil, purified, esterification   Cut-off, S
Sulfuric acid {RoW}  market for sulfuric acid   Cut-off, S
Compressed air, 800 kPa gauge {RoW}  market for compressed air, 800 kPa gauge   Cut-

off, S
Water, completely softened {RoW}  water production, completely softened   Cut-off, S
Heat, from steam, in chemical industry {RoW}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   Cut-off, S
Electricity, low voltage {RoW}  heat and power co-generation, natural gas, 50kW electrical, lean burn   Cut-off, S
Hydrogen, gaseous {RoW}  hydrogen production, gaseous, petroleum refinery operation   Cut-off, S
Carbon dioxide, fossil

Legenda: ROW – *Rest of the World* (resto do mundo)