

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CAMPUS LONDRINA**

**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VINICIUS ZANKIN BUENO**

**PROPOSIÇÃO DE PROCESSO OTIMIZADO PARA A  
PRODUÇÃO DE SOLKETAL A PARTIR DE GLICEROL**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2023**

**VINICIUS ZANKIN BUENO**

**PROPOSIÇÃO DE PROCESSO OTIMIZADO PARA A  
PRODUÇÃO DE SOLKETAL A PARTIR DE GLICEROL**

**OPTIMIZED PROCESS PROPOSITION FOR THE PRODUCTION  
OF SOLKETAL FROM GLYCEROL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR), Campus Londrina  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Duenhas  
Machado

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Patricia Hissae  
Yassue Cordeiro

**LONDRINA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

# VINICIUS ZANKIN BUENO

## PROPOSIÇÃO DE PROCESSO OTIMIZADO PARA A PRODUÇÃO DE SOLKETAL A PARTIR DE GLICEROL

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR), Campus Londrina  
como requisito parcial para obtenção do  
título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Duenhas  
Machado

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Patricia Hissae  
Yassue Cordeiro

Data de aprovação: 22/06/2023

---

Larissa Maria Fernandes

Doutorado em Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá

---

Guilherme Duenhas Machado

Doutorado em Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá

---

Patricia Hissae Yassue Cordeiro

Doutorado em Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá

---

Fábio Eiji Nishiyama

Graduado em Engenharia Química Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**LONDRINA**

**2023**

## RESUMO

O objetivo central deste trabalho foi aumentar o valor agregado do glicerol proveniente do processo de produção de biodiesel, do qual é coproduto, a partir da reação química da cetalização, visando a produção de solketal em uma coluna de destilação reativa. Como base em dados experimentais para análise computacional, foi escolhido o estudo de Nanda et al. (2014b), a partir dos quais aplicou-se um algoritmo em linguagem Python para obtenção das constantes cinéticas da reação. Como ferramenta computacional, o software Aspen Plus foi empregado nas simulações, análises de sensibilidade e otimização. Como forma de validar a metodologia deste trabalho, fez-se inicialmente uma comparação com os resultados obtidos pelo estudo de Nanda et al. (2014b).

Os resultados das simulações realizadas como forma de validar a metodologia deste trabalho mostram similaridade com os de Nanda et al. (2014b), validando o procedimento deste estudo. Assim, fazendo uso do conceito de intensificação de processos, simulou-se a operação de uma coluna de destilação reativa.

As constantes cinéticas calculadas foram então inseridas no simulador e aplicadas em uma coluna de destilação reativa, que tem como objetivo tornar este processo ainda mais atrativo pois nela a reação química e a separação acontecem num mesmo equipamento integrado. Com uma configuração base, foram realizadas algumas análises de sensibilidade variando a razão de destilado/alimentação, pressão do condensador, razão de refluxo e vazão de acetona na corrente de fundo da coluna para determinar as melhores faixas de operação do equipamento.

As faixas determinadas pela análise de sensibilidade foram posteriormente utilizadas na etapa de otimização do processo.

Depois que os limites foram definidos a etapa de otimização teve início, nessa etapa foi utilizado o Matlab para variar todos os 4 parâmetros escolhidos. Ao final foram encontrados os valores ótimos para cada parâmetro resultado em uma conversão do glicerol de aproximadamente 98%.

**Palavras-chave:** cetalização. glicerol. solketal. simulação.

## ABSTRACT

The main objective of this work was to increase the added value of glycerol from the biodiesel production process, of which it is a co-product, from the chemical reaction of ketalization, aiming at the production of solketal in a reactive distillation column. As a basis in experimental data for computational analysis, the study by Nanda et al. (2014b) was chosen, from which an algorithm in Python language was applied to obtain the kinetic constants of the reaction. As a computational tool, the Aspen Plus software was used in simulations, sensitivity analysis and optimization. As a way to validate the methodology of this work, a comparison was initially made with the results obtained by the study by Nanda et al. (2014b).

The results of the simulations performed as a way to validate the methodology of this study show similarity with those of Nanda et al. (2014b), validating the procedure of this study. Thus, making use of the concept of process intensification, the operation of a reactive distillation column was simulated.

The calculated kinetic constants were then inserted into the simulator and applied in a column of reactive distillation, which aims to make this process even more attractive because in it the chemical reaction and the separation happen in the same integrated equipment. With a base configuration, some sensitivity analyses were performed varying the distillate/feed ratio, condenser pressure, reflux ratio and acetone flow in the bottom stream of the column to determine the best operating ranges of the equipment.

The ranges determined by the sensitivity analysis were later used in the process optimization step.

After the limits were defined the optimization step began, in this step Matlab was used to vary all 4 parameters chosen. At the end, the optimal values for each parameter were found, resulting in a glycerol conversion of approximately 98%.

**Keywords:** ketalization. glycerol. solketal. simulation.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me dado saúde e forças para concluir essa etapa, aos meus pais, Eliete Aparecida Pena Bueno e Paulo Vinicius Zankin Bueno, pelo apoio de uma vida toda, por estar sempre ao meu lado me apoiando em cada decisão.

O meu orientador Prof. Dr Guilherme Duenhas Machado, pelas orientações, sugestões e por toda ajuda durante o curso. Ao meu supervisor do estágio e orientador de iniciação científica, Prof. Dr Guilherme Duenhas Machado e a Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Patricia Hissae Yassue Cordeiro, por todo conhecimento repassado e pela oportunidade de participar de um projeto de pesquisa grandioso. Ao pesquisador, Fábio Eiji Nishiyama, que me treinou e me capacitou para desenvolver este trabalho e por todo conhecimento compartilhado. Aos colegas do Vitória e Lincoln, que me auxiliaram nos últimos anos. A UTFPR Londrina pela estrutura que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento a todos o corpo docente de Engenharia Química que fizeram parte da minha formação.

Agradeço a Sinochem Petróleo Brasil pelo apoio financeiro. Agradeço também aos colegas de curso que me ajudaram a passar pelas etapas mais difíceis de forma leve e tranquila. Sem vocês, essa jornada teria sido muito mais dolorosa.

Enfim, agradeço a todos aqueles que fizeram parte desta conquista, direta ou indiretamente.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
1.1.1 Objetivos Gerais .....	10
1.1.2 Objetivos Específicos .....	10
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 BIODIESEL</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 GLICEROL</b> .....	<b>14</b>
<b>2.3 GLICEROQUÍMICA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4 CETALIZAÇÃO DO GLICEROL</b> .....	<b>18</b>
<b>2.5 SOFTWARES</b> .....	<b>26</b>
<b>3. MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2 SIMULAÇÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3 OTIMIZAÇÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>4. DISCUSSÃO E RESULTADOS</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1 CINÉTICA</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>4.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3 OTIMIZAÇÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>53</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Enquanto o planeta lida com a ameaça iminente do aquecimento global, a urgência em encontrar alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis convencionais nunca foi tão premente (Ipcc, 2023). O aquecimento global, impulsionado principalmente pelas emissões de gases de efeito estufa causados pelos combustíveis fósseis, derivados de fontes finitas como o carvão e o petróleo, resultou em uma miríade de desafios ambientais, incluindo o aumento das temperaturas, o derretimento das calotas polares e eventos climáticos extremos (Clientearth, 2023).

Os biocombustíveis, derivados de fontes renováveis de biomassa como culturas agrícolas, algas e resíduos orgânicos, têm surgido como uma solução promissora para reduzir as emissões líquidas de dióxido de carbono e outros poluentes (Alagumalai et al., 2021). Os biocombustíveis podem desempenhar um papel crucial na contenção das alterações climáticas e na criação de um panorama energético mais limpo e ecológico.

O biodiesel, por ser um biocombustível que pode substituir total ou parcialmente o diesel derivado do petróleo, emergiu como um dos principais concorrentes, devido à sua compatibilidade com os motores diesel e a infraestrutura existentes (Afdc, 2023). O biodiesel é tipicamente produzido através da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool, resultando na formação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) (Wahyudi et al., 2017). No entanto, a rápida expansão da produção de biodiesel levou a um excedente de glicerol. Nesse contexto, o glicerol tem ganhado uma atenção significativa devido à sua natureza versátil e potencial de conversão em produtos de valor agregado.

O glicerol é um bom candidato para várias aplicações que aumentam seu valor agregado além de seu uso tradicional em cosméticos, produtos farmacêuticos e indústrias alimentícias. Os esforços para converter o glicerol em outros produtos de maior valor agregado, podem ser realizados por meio das seguintes reações: cetalização (Pariente et al., 2009), esterificação (Corma et al., 1998), hidrogenólise (Chaminand et al., 2004) e oxidação (Corma et al., 2007), que ganharam destaque, impulsionados por motivações econômicas e ambientais. Esses diversos caminhos de transformações ampliam o escopo da utilização do glicerol e destacam seu potencial como um bloco de construção



versátil na produção de produtos químicos, materiais e fontes de energia sustentáveis.

Entre as abordagens inovadoras apresentadas no parágrafo anterior que aproveitam o potencial do glicerol, a cetalização, uma reação química entre glicerol e acetona, apresenta um caminho promissor para transformar o glicerol em acetais valiosos. Estes, podem ser utilizados como solventes, aditivos para combustíveis e intermediários para síntese de moléculas orgânicas. Esta reação é particularmente promissora, não apenas como um meio de aproveitar o potencial do glicerol como matéria-prima, mas também como um passo em direção a fontes de energia mais verdes e limpas. Desta forma, este trabalho tem como objetivo a otimização da produção de solketal, por meio da reação de cetalização do glicerol em uma coluna de destilação reativa, utilizando o software Aspen Plus como ferramenta nas simulações computacionais.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Objetivos Gerais**

Este estudo tem como objetivo principal simular computacionalmente e otimizar o processo de produção contínua de solketal em uma coluna de destilação reativa.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Ajustar parâmetros cinéticos com os dados da literatura (Nanda et al., 2014b) utilizando o Python.
- Simular a reação em processo contínuo com o uso do software Aspen Plus;
- Por meio de análises de sensibilidade, estudar os efeitos dos principais parâmetros de processo;
- Otimizar o processo utilizando o Matlab.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 BIODIESEL

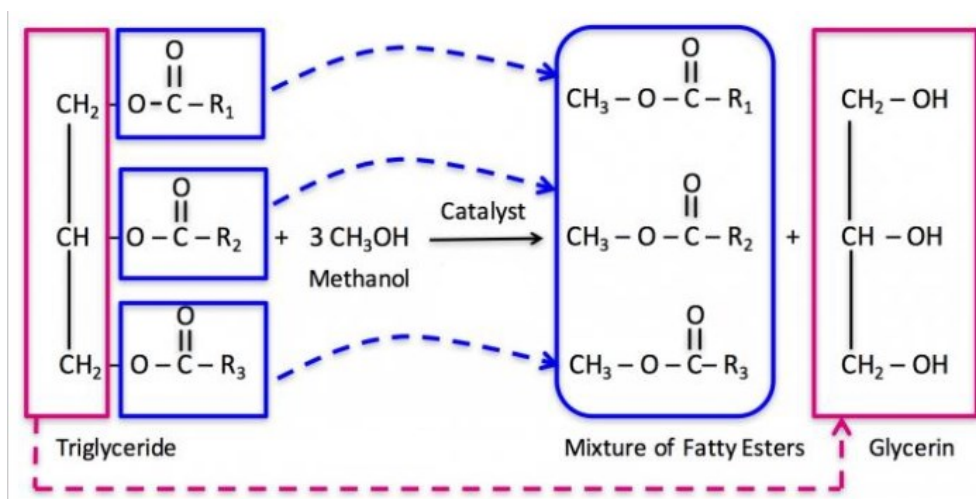
O biodiesel é um combustível renovável criado com o objetivo de abordar questões globais causadas pelo uso generalizado de combustíveis fósseis, como mudanças climáticas e problemas de saúde (Gundupalli e Bhattacharyya, 2019). Ele serve como um substituto de queima limpa para o diesel, compartilhando propriedades físicas semelhantes ao diesel de petróleo.

O biodiesel oferece inúmeras vantagens sobre seu equivalente de petróleo, incluindo um alto número de cetano, um alto ponto de fulgor, excelente lubrificidade e emissões mínimas de enxofre (Semwal et al., 2011).

Este biocombustível pode ser definido de um modo mais formal como ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa e pode ser derivado de várias fontes como gorduras animais, óleos vegetais, óleo de girassol, soja, coco, algas, pinhão, palma, colza ou óleos de cozinha usados (Alagumalai et al., 2021).

Normalmente, o biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação (Figura 1) e gerando glicerol como subproduto, na qual um triacilglicerídeo reage com um álcool (geralmente metanol) na presença de um catalisador (como ácidos, álcalis ou enzimas). Esta reação produz um produto de ácido graxo éster metílico (FAME), com um rendimento notavelmente alto de 99,6% (Wahyudi et al., 2017), enquanto é gerado glicerol como subproduto, tudo sob condições específicas de reação.

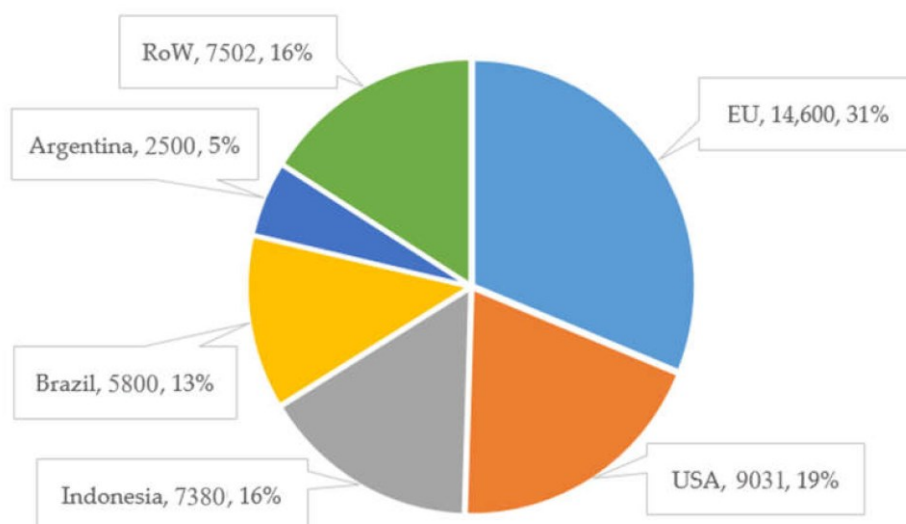
Figura 1– Reação de Transesterificação.



Fonte: BEEMS Module B4 (2023).

No mercado global, o biodiesel é predominantemente fabricado na União Europeia com o Brasil ocupando o 5º lugar (Figura 2).

Figura 2– Produção mundial de biodiesel e sua composição, 2019 (milhões de litros).



Fonte: Mizik e Gyarmati (2021).

O biodiesel pode ser misturado com diesel de petróleo em proporções variadas (tipicamente B20 ou 20% de biodiesel), ou usado em sua forma pura conhecida como B100 (100% biodiesel), com ajustes mínimos no motor (Sharp et al., 2005). Alguns fabricantes de automóveis estão atualmente

desenvolvendo veículos capazes de funcionar com B100 sem exigir quaisquer modificações no motor (Truckinginfo, 2023). Em comparação com o diesel, o B100 demonstrou uma redução de mais de 75% nas emissões de CO<sub>2</sub> (Nrel, 2023), na Tabela 1 é possível observar as principais misturas que são feitas e suas respectivas propriedades físico-químicas.

**Tabela 1– Tipos de mistura entre biodiesel e diesel e suas propriedades físico-químicas.**

Propriedades	Diesel	B20	B50	B100
Número de cetano	53,30	54,36	55,95	58,60
Razão Ar/Combustível	14,66	14,22	13,56	12,49
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	837,90	842,32	848,95	860,00
C (m/m%)	86,35	84,30	81,26	76,31
H (m/m%)	13,65	13,35	12,89	12,15
O (m/m%)	0	2,36	5,84	11,54
Viscosidade (cSt)	2,64	3,08	3,73	4,82
Maior valor de aquecimento(MJ/kg)	44,79	43,81	42,35	39,9
Menor valor de aquecimento(MJ/kg)	41,77	40,86	39,49	37,20

**Fonte: Zulqarnain et al. (2020).**

O biodiesel contém oxigênio dentro de seu grupo funcional, o que resulta em um menor teor de carbono e níveis aumentados de hidrogênio e oxigênio em comparação com o diesel comum (Gupta et al., 2016). Esta composição contribui para melhorar as características de combustão e diminuir a emissão de partículas de hidrocarbonetos não queimadas.

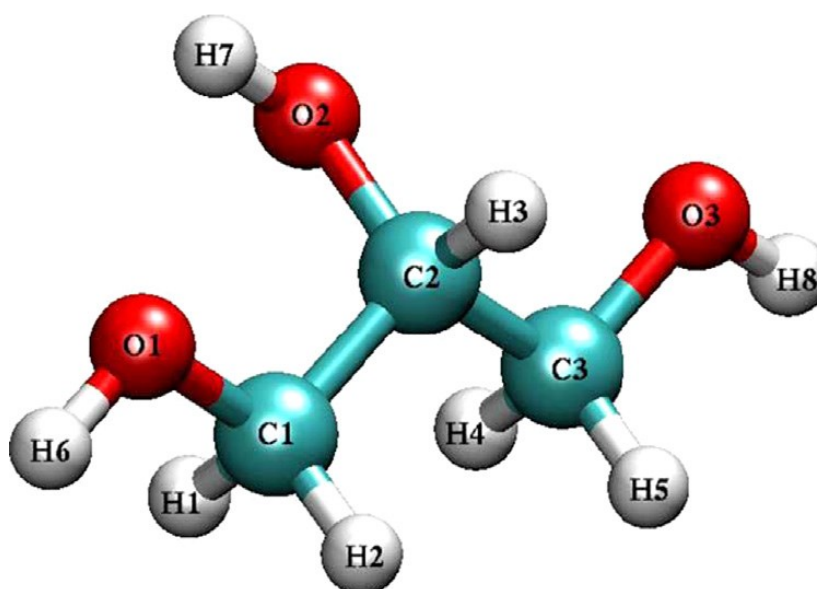
No entanto, o biodiesel tem certas desvantagens, como menor densidade de energia, maior viscosidade e menor estabilidade à oxidação como pode ser observado na Tabela 1 comparando o Diesel com o B100. Além disso, o biodiesel, especificamente, apresenta maior ponto de congelamento, tornando-o inadequado para condições de clima frio devido à cristalização de partículas de combustível em temperaturas mais baixas. Portanto, para

melhorar as propriedades do biodiesel, é necessário eliminar as moléculas de oxigênio do composto de biodiesel (Zulqarnain et al. 2020).

## 2.2 GLICEROL

O glicerol é uma substância orgânica composta por 3 carbonos 8 hidrogênios e 3 oxigênios (Figura 3), incolor, inodora, viscosa a temperatura ambiente e inflamável (Tabela 2). Como já foi mencionado anteriormente, a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação gera como subproduto o glicerol, são produzidos aproximadamente 100 mL de glicerol bruto para cada litro de biodiesel produzido, ou seja, 10% (Johnson et al., 2007).

Figura 3– Estrutura molecular do glicerol



Fonte: Blicek et al. (2005).

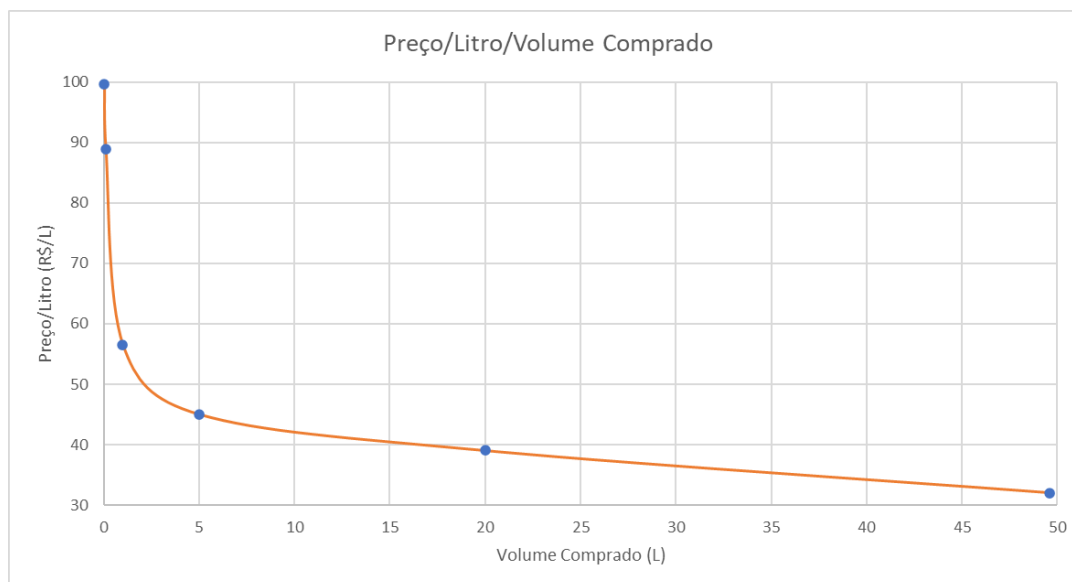
Devido ao seu alto teor de impurezas (metanol, sabão, água) do glicerol bruto, a prioridade seria de utilizar o glicerol bruto como matéria-prima em diversos processos sustentáveis, uma vez que as técnicas de purificação são geralmente caras e fora da faixa de viabilidade econômica (Ardi et al., 2015). A venda do glicerol purificado como matéria-prima para outros processos acaba sendo muito custosa e com baixa margem de lucro como pode ser observado no preço de mercado do glicerol na Figura 4.

Tabela 2– Propriedades físicas e químicas do glicerol.

Propriedades	Unidade	Valores
Formula Molecular	---	$C_3H_5(OH)_3$
Massa Molar	g/mol	92,09382
Densidade Relativa	kg/m <sup>3</sup>	1261
Viscosidade	Pa.s	1,41
Ponto de Fusão	°C	18
Ponto de Ebulição	°C	290
Flash Point	°C	160
Calor Especifico	kJ/kg	2435 (25°C)
Calor de Vaporização	kJ/kmol	82,12
Condutividade Térmica	W/(m.K)	0,28
Calor de Formação	kJ/mol	667,8
Tensão Superficial	mN/m	63,4
pH (solução)	---	7
Auto Ignição	°C	393

Fonte: adaptado de Morrison (1994), Pagliaro e Rossi (2008) e OECD-SIDS (2002).

Figura 4– Relação entre o preço por litro / Volume comprado do glicerol



Fonte: Autoria Própria (2023).

Como a demanda de biodiesel projetada para 2025 é de 23 bilhões de litros (OECD/FAO, 2016), mesmo com vários produtos industrializados

utilizando glicerol em suas formulações, como o processo de fabricação de alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos (Guerrero et al., 2009), a quantidade utilizada não é suficiente para empregar todo o glicerol produzido pela indústria de biodiesel, exigindo a exploração de estratégias inovadoras para utilizar esse excesso de glicerol e aumentar a sustentabilidade geral da indústria de biodiesel.

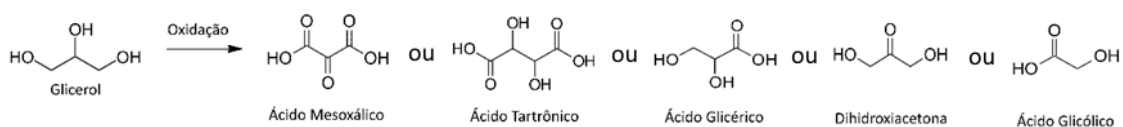
### 2.3 GLICEROQUÍMICA

A gliceroquímica tem como objetivo a de encontrar alternativas para transformar o glicerol em produtos com maior valor agregado. dentre alguns dos tipos de reação que a gliceroquímica abrange, destacam-se a cetalização, esterificação, hidrogenólise e oxidação.

Outra abordagem, conhecida como fotocatalise, surgiu como um caminho viável para alcançar uma química mais ecologicamente correta (Kou et al., 2017). E por último, a eletrocatalise que emprega o uso dos elétrons produzidos para facilitar a reação, semelhante à fotocatalise (Simoes et al., 2012).

O glicerol pode sofrer oxidação através de diversos métodos (Figura 5), incluindo a utilização de catalisadores compostos de metais nobres como ouro (Au), platina (Pt) e paládio (Pd), bem como suas ligas. Esses materiais têm sido objeto central de pesquisas nas últimas décadas (Corma et al., 2007).

**Figura 5– Oxidação do glicerol.**



**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Os produtos mais valiosos que o glicerol que podem ser gerados pela sua oxidação, são:

- Dihidroxiacetona: Utilizado como material de partida para a síntese de “D, L-serina” (Bagheri et al., 2015), agente bronzeador em cosméticos e monômero em biomateriais poliméricos (Behr et al., 2008).



- Ácido glicérico: Utilizado na medicina como metabólito no ciclo de glicólise, um intermediário na síntese de aminoácidos (Li et al., 2015) e é usado para tratamento de doenças de pele (Behr et al., 2008).
- Ácido tartrônico: Utilizado como sequestrador de oxigênio (Behr et al., 2008) e em fármacos no tratamento da osteoporose e obesidade (Katryniok et al., 2011).
- Ácido mesoxálico: Utilizado como agente complexante (Bagheri et al., 2015), precursor em síntese orgânica (Bagheri et al., 2015) e agentes anti-HIV (Johnson et al., 2007).
- Ácido glicólico: Utilizado em produtos para a pele (Bagheri et al., 2015), desengordurante, remoção de ferrugem, tingimento têxtil e curtimento de couro (Sankar et al., 2009).

A hidrogenólise é um processo de duas etapas que compreende a desidratação como etapa inicial, seguida pela hidrogenação na etapa subsequente. O processo de quebra do glicerol utilizando hidrogênio produz propilenoglicol e etilenoglicóis (Maris et al., 2007). Esses glicóis, que são derivados através da transformação catalítica, têm vantagens ambientais e econômicas sobre seus equivalentes à base de petróleo (Chaminand et al., 2004). A utilização de catalisadores metálicos suportados é empregada na hidrogenólise do glicerol. Pesquisas têm sido conduzidas em catalisadores suportados como Pt, Ru, Rh e Pd para esta reação específica (Maris et al., 2007).

Na reação de esterificação, o glicerol pode reagir com trioleato de glicerol (Corma et al., 1998), oleato de metila (Ferretti et al., 2010), óleo e ácido oleico (Voll et al., 2011) para formar monooleato de glicerol (GMO), dioleato de glicerol e, com outros reagentes, o próprio trioleato de glicerol. O GMO tem a função de emulsificante para aplicações água-em-óleo, antiespumante no processamento de alimentos (Biomedicals, 2014), aditivo de lubrificação e como agente anti-fricção em motor (Isahak et al., 2014). O dioleato de glicerol sendo utilizado em aplicações de entrega de medicamentos (Barauskas et al., 2006) e o trioleato de glicerol é utilizado como um componente de óleo estabilizante para banda de rodagem de pneus (Labauze and Vasseur, 2004),

lubrificante para motores de dois ciclos, laminação, fundição de alumínio (Yoneda, 2009).

Já no processo de cetalização, a combinação de glicerol e acetona em meio ácido leva à formação de solketal (Pariente et al., 2009). Este é utilizado como aditivo na fabricação de combustíveis (Rossa et al., 2017) e maiores detalhes sobre essa reação e produto gerado serão apresentados no próximo tópico.

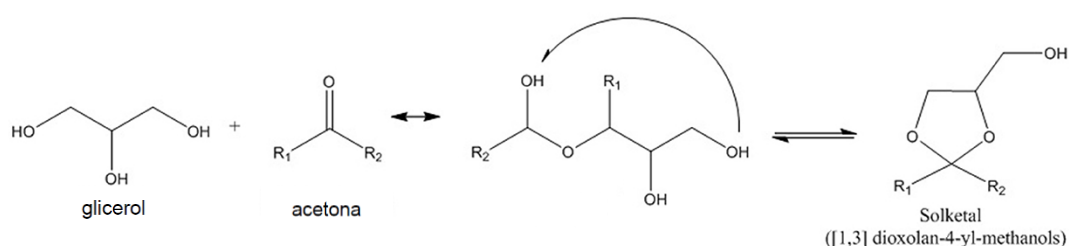
## 2.4 CETALIZAÇÃO DO GLICEROL

O processo de cetalização do glicerol com acetona gera um produto chamado solketal também conhecido como isopropilideno glicerol ou, de acordo com IUPAC, como (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metanol (Rossa et al., 2017). O solketal é utilizado como um aditivo na produção de gasolina, diesel e biodiesel, a adição do mesmo a qualquer um dos combustíveis melhora suas propriedades, diminui a viscosidade e ajuda a obter os pré-requisitos de ponto de fulgor e estabilidade à oxidação do biodiesel, além de possuir um preço de mercado muito melhor do que o glicerol com o preço variando entre 4455 R\$ por litro e 1155 R\$ o litro.

E por estes motivos o solketal possui grande destaque na indústria de produção de biodiesel como estratégia para agregar valor ao seu subproduto (Rossa et al., 2017).

Pode ser observado na Figura 7 que a reação tem início quando a acetona interage o glicerol formando um hemiacetal. Após, o grupo OH que estão em uma ponta da molécula interage com outro grupo OH que está no lado oposto liberando uma molécula de água e fechando o anel formando o solketal.

**Figura 6– Mecanismo da formação do solketal**



Fonte: Adaptado de *Frontiersin* (2023).

Nesta reação vários catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, foram previamente empregados para a cetalização do glicerol. Catalisadores homogêneos como ácido sulfúrico, ácido p-toluenossulfônico e ácido fosfórico exibem alta atividade, mas apresentam desvantagens significativas (Kong, 2015). As principais desvantagens desse procedimento incluem recuperação de catalisadores, custo dos equipamentos, separação de produtos, corrosividade e preocupações ambientais com a disposição de efluentes. Essas limitações mudam o foco para os catalisadores heterogêneos como Amberlyst-36, Amberlyst-15, zeólitas, sílica mesoporosa e Montmorillonite (Fatimah et al., 2019).

A Tabela 3 mostra alguns estudos e pesquisas realizados, com diferentes catalisadores e condições reacionais, pela comunidade científica para a novas descobertas e melhor compreensão da reação de cetalização do glicerol.

Tabela 3– Testes experimentais para a produção de solketal.

Catalizador	Conversão (%)	Seletividade (%)	Reator	Temperatura	$\frac{mol_{Acetona}}{mol_{Glicerol}}$	Tempo	Ref.
Amberlyst-36 (0,5 g)	88	---	Frasco 100 mL	39 °C	2	8 h	(Deutsch et al., 2007)
Ácido arenossulfônico funcionalizado sílica (5 m/m%)	84	81	Balão de fundo redondo 100 mL	70 °C	6	30 min	(Vicente et al., 2010)
Amberlyst-15 (0,36 g)	95	---	Balão de fundo redondo	70 °C	2	1 h	(da Silva et al., 2011)
Zeólita beta (H+) (Zeolyst CP814E)	82	---	Reator Tubular Contínuo	35 °C	6	4 h	(Maksimov et al., 2011)
Zeólita beta (H+) (Zeolyst CP811T1)	85	---		35 °C			
zeólita HY	37	---		---			
Hf-TUD-1 (0,025 g)	52	100	Multi-well Reaction Block	80 °C	2	6 h	(Li et al., 2012)
Zr-TUD-1 (0,025 g)	46	100					
Al-TUD-1 (0,025 g)	28	100					

Sn-MCM-41 (0,025 g)	42	100						
USY (0,025 g)	36	100						
Esfera oca de carbono-SO <sub>3</sub> H	79,1	99,2	---	---	---	---		(Wang et al., 2013)
Cloreto de estanho (SnCl <sub>2</sub> ), solvente de cianeto de metilo (1 mol%)	81	98	Balão de fundo redondo com três bocas 50 mL	25 °C	4	1,5 h		(Menezes et al., 2013)
Ni-Zr suportado em carvão ativado mesoporoso (5%Ni – 1%Zr/AC)	100	74	Reator Batelada	45 °C	8	3 h		(Khayoon et al., 2013)
Resina de ácido sulfônico DT-851	95	99	---	---	---	---		(Yang et al., 2014)
Carvão ativado funcionalizado com ácido (2,7 m/m%)	97	>93	Reator Vertical de Vidro sob um fluxo de gás nitrogênio	80 °C	1	6 h		(Rodrigues et al., 2014)
Amberlyst Wet	89	97	Reator	40 °C	6	---		
Montmorillonite K10	69	---	Tubular	40 °C	6	---		(Nanda et al., 2014a)
Sulfato de zircônio	79	77	Contínuo de Fluxo	40 °C	6	---		

Descendente							
Amberlyst-35 (1 m/m%)	71	87	Balão de fundo redondo com três bocas 100 mL	25 °C	2	~4,5 h	(Nanda et al., 2014b)
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )/N*PWA (K10 clays) (3 m/m%)	94	98	Balão de fundo redondo com duas bocas 100 mL	30 °C	6	2 h	(Sandesh et al., 2015)
H-Beta zeólita (5 m/m%)	86	98,5	Reator de Vidro 25 mL	28 °C	2	1 h	(Manjunathan et al., 2015)
Lewatit GF101 (0,5 m/m%)	96	100		40 °C	12	4 h	
Purolite CT275DR (0,5 m/m%)	43	100	Vaso de vidro	40 °C	4,5	4 h	(Esteban et al., 2015)
Purolite CT276 (0,5 m/m%)	36	100		40 °C	4,5	4 h	
ZSM-5 (H+) (0,05 g)	93	---	Multi-well Reaction Block	70 °C	3	1 h	(Kowalska-Kus et al., 2016)
Catalisador de carbono ácido	80	95	Vial de vidro 10 mL	Temp Amb.	~2,5	4 h	(Gonçalves et al., 2016)

(3 m/m%)							
Montmorilonita modificada por HNO <sub>3</sub> (0,01 g)	94	95,4	Reator Batelada de Vidro 15cm <sup>3</sup>	25 °C	5	10 min	(Timofeeva et al., 2017)
Zeólitas MFI hierárquicas (micro-mesoporosas) (1 m/m%)	80	100	Multi-well Reaction Block	70 °C	1	---	(Kowalska-Kus et al., 2017)
Zeólita H-BEA (SAR19) (5 m/m%)	70	97,9	Reator de autoclave modelo PARR 4842 300 mL	50 °C	4	3 h	(Rossa et al., 2017)
Zr-MO-KIT-6 (0,05 g)	85	97	---	50 °C	8	4 h	(Li et al., 2018)
C-SO <sub>3</sub> H	94	99,5	Reator Contínuo Vertical	50 °C	6	2 h	(Konwar et al., 2018)
Argilas ativadas por ácido argelino	89	95	---	---	---	---	(Alali et al., 2019)
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0,3 mol%)	98	95	Balão de fundo redondo com três bocas 25 mL	25 °C	20	1 h	(da Silva et al., 2020)

Nanopartícula magnética Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> revestida com sílica	95	100	---	---	---	---	(Rajkumari et al., 2021)
Óxido de zircônio sulfatado (0,6 m/m%)	80	88	Reator Batelada	35 °C	6	~4,5 h	(Vannucci et al., 2021)
WOx/MCM-41 (10 m/m%)	78,52	100	Frasco de Vidro	50 °C	6	2 h	(Huang et al., 2021)
PSF/K-SiO <sub>2</sub> (0,05 g)	86,3	97,7					
HZSM-5 (0,05 g)	7,2	65,4	Balão de fundo				
HBEA (0,05 g)	70,9	97,5	redondo com três bocas	25 °C	10	1,5 h	(Zhou et al., 2021)
Amberlyst-45 (0,05 g)	80,6	97,4	50 mL				
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (0,05 g)	84,5	98,6					
Amberlyst-15	88	32	---	---	---	---	(Noor Armylisas et al., 2021)
C-SO <sub>3</sub> H (7 m/m%)	97,1	100	Tubo de micro-ondas 10 mL	70 °C	5	10 min	(Saikia et al., 2022)



A Tabela 3 apresenta alguns estudos e pesquisas realizadas a partir da sua descoberta do solketal em meados do século XX, com diferentes catalizadores e condições reacionais, pela comunidade científica para a novas descobertas e melhor compreensão da reação de cetalização do glicerol. Nota-se que em 2007 foi utilizado como catalizador Amberlyst-36 e como resultado obtido sendo de 88% de conversão de glicerol que já para aquele momento seria considerado um bom resultado (Deutsch et al., 2007). No ano de 2010 os pesquisadores utilizaram como catalizador sílica funcionalizada com ácido arenossulfônico em um balão de fundo redondo de 100 mL sendo obtido 84% de conversão de glicerol e uma seletividade de 81%, com conversão final de 68,04% de solketal (Vicente et al., 2010).

Em 2011 (Maksimov et al., 2011) obteve os seguintes resultados com a utilização dos catalizadores zeolite beta (H<sup>+</sup>) (Zeolyst CP814E) e zeolite beta (H<sup>+</sup>) (Zeolyst CP811T1) ambos com o reator tubular, temperatura de reação de 35 °C, razão molar acetona/glicerol de 5 e 6 horas de tempo de reação com 82% e 85% de conversão de glicerol respectivamente; em 2012 foram realizadas pesquisas utilizando Hf-TUD-1, Zr-TUD-1, Al-TUD-1, Sn-MCM-41, USY todos no reator Multi-well Reaction Block sendo os melhores resultados obtidos utilizando o catalizador Hf-TUD-1 52% com de conversão de glicerol com seletividade de 100% (Li et al., 2012).

Em 2013 as pesquisas utilizando esfera oca de carbono-SO<sub>3</sub>H como catalizador em um reator não especificado, obteve-se 79,1% de conversão de glicerol a uma seletividade de 99,2 % obtendo-se 78,46 % de solketal (Wang et al., 2013).

E ainda utilizando o catalizador Cloreto estanho (SnCl<sub>2</sub>) e cianeto de metila como solvente, em um balão de três bocas de 50 mL, obteve-se 97% de conversão de glicerol com seletividade de 96% perfazendo 93,12% de solketal (Menezes et al., 2013).

Os fatores que mais influenciam esta reação são o catalizador e o método utilizado para remover a água do meio reacional. De acordo com os estudos de Saikia et al. (2022), utilizando micro-ondas para remover a água do meio reacional, a reação alcançou uma conversão de 97,1% com 100% de seletividade em cerca de 10 min.

Já alguns catalisadores não mostraram grande atividade quando foram introduzidos no meio reacional, como foi o caso da zeólita HZSM-5, que foi estudada por Zhou et al. (2021), com uma conversão de 7,2% e uma seletividade de 65,4% que ocorreu em 1,5 h de reação.

Uma boa parte das análises da composição final do produto reacional, foram realizadas utilizando a cromatografia gasosa. E as soluções contendo os produtos não passaram por nenhum tipo de tratamento prévio (além da filtração para catalisadores heterogêneos) antes de serem analisados.

O melhor resultado foi adquirido por Saikia et al. (2022) com uma conversão de 97% e seletividade de 100% com uma razão molar acetona/glicerol de 5 e um tempo de reação de 10 min.

Saikia et al. (2022) atingiu o melhor resultado provavelmente por conta do método utilizado para remover a água do sistema que no caso foi a irradiação por micro-ondas, o tempo médio de reação dos artigos citados na tabela é de 3,167 h com a conversão variando entre 97 e 7,2%, seletividade variando entre 100 e 65,4%, a temperatura variando entre 80 e 25 °C e as maiores conversões sendo obtidas com altos os valores da razão molar acetona/glicerol.

## 2.5 SOFTWARES

Neste tópico será apresentado os softwares que foram utilizados para a realização deste trabalho.

### 2.4.1 ASPEN

Aspen Plus é um software de simulação de processos químicos amplamente utilizado que tem desempenhado um papel significativo no campo da engenharia e projeto de processos. Tem sido fundamental no desenvolvimento e otimização de vários processos industriais desde a sua criação na década de 1980 (ASPENTECH, 2023).

A história do Aspen Plus remonta a 1981, quando um grupo de pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) começou a trabalhar em um projeto chamado "Advanced System for Process Engineering" (ASPEN). O objetivo era criar uma ferramenta de projeto auxiliada por

computador que pudesse simular e otimizar processos químicos complexos. Este projeto recebeu financiamento do Departamento de Energia dos Estados Unidos e de vários parceiros industriais (Aspentech, 2023).

As primeiras versões do ASPEN permitiam aos engenheiros modelar e analisar o comportamento de processos químicos sob diferentes condições operacionais. Ele forneceu uma interface amigável e um poderoso mecanismo de simulação, tornando mais fácil para os usuários entenderem e otimizarem seus processos (Aspentech, 2023).

Em 1983, a primeira versão comercial do ASPEN, conhecida como ASPEN PLUS, foi lançada pela Aspen Technology, Inc., uma empresa fundada pelo Dr. Larry Evans, que foi um dos pesquisadores originais do MIT. O ASPEN PLUS introduziu recursos de simulação que permitia os engenheiros modelassem e analisassem o comportamento transitório dos processos químicos ao longo do tempo. Esse foi um avanço significativo, pois permitiu o estudo da dinâmica dos processos e otimização de estratégias de controle (Aspentech, 2023).

Ao longo dos anos, o Aspen Plus passou por um contínuo desenvolvimento e melhoria. Novos recursos e capacidades foram adicionados, tornando-se uma ferramenta abrangente para simulação e otimização de processos. Ele suporta uma ampla gama de indústrias, incluindo petróleo e gás, petroquímica, farmacêutica, química e muitas outras (Aspentech, 2023).

O Aspen Plus usa uma abordagem de fluxograma de processo, no qual os usuários podem construir uma representação visual do processo usando operações unitárias predefinidas e conectá-las para formar um fluxograma completo. Ele fornece uma vasta biblioteca de operações unitárias, modelos termodinâmicos e bancos de dados de propriedades físicas, permitindo que os engenheiros modelem várias reações químicas, processos de separação, trocadores de calor, entre outros.

Os usuários podem usar o software para otimizar seus processos com base em diferentes objetivos, como maximizar a produção, minimizar custos ou reduzir o impacto ambiental. O Aspen Plus emprega algoritmos avançados e técnicas de otimização para encontrar as condições operacionais ideais e parâmetros de projeto, ajudando os engenheiros a tomar decisões informadas e melhorar a eficiência do processo.

### 2.4.2 MATLAB

MATLAB (MATrix LABoratory) é uma ferramenta de software poderosa e amplamente utilizada para computação numérica, desenvolvimento de algoritmos e análise de dados. Tornou-se uma ferramenta indispensável em vários campos, como engenharia, matemática, finanças e pesquisa científica. A história da MATLAB abrange várias décadas, marcadas pelo desenvolvimento e inovação contínuos (Mathworks, 2023).

O MATLAB foi inicialmente criado no final da década de 1970 por Cleve Moler, um matemático e cientista da computação, enquanto ele era professor da Universidade do Novo México. Moler reconheceu a necessidade de uma linguagem de programação de alto nível que pudesse facilitar os cálculos matriciais, que são essenciais em muitas disciplinas científicas e de engenharia (Mathworks, 2023).

Em 1984, Moler juntou-se a Jack Little, um engenheiro e empresário, e juntos fundaram a MathWorks (Mathworks, 2023a), uma empresa dedicada ao desenvolvimento e distribuição do MATLAB. A primeira versão comercial do MATLAB foi lançada no mesmo ano, e rodou em uma variedade de plataformas de computador (Mathworks, 2023).

As primeiras versões do MATLAB eram focadas principalmente em cálculos de matriz numérica, fornecendo um ambiente interativo que permitia aos usuários realizar cálculos de forma eficiente. Sua facilidade de uso e poderosas capacidades de manipulação de matriz o tornaram um sucesso instantâneo entre pesquisadores, engenheiros e cientistas que precisavam resolver problemas matemáticos complexos (Mathworks, 2023).

Ao longo dos anos, o MATLAB evoluiu e expandiu sua funcionalidade para incluir recursos adicionais e caixas de ferramentas. Toolboxes são coleções de funções especializadas e algoritmos que estendem os recursos do MATLAB para aplicações específicas. Essas caixas de ferramentas cobrem uma ampla gama de campos, como processamento de sinais, sistemas de controle, processamento de imagens, otimização e muito mais (Mathworks, 2023).

Nos últimos anos, o MATLAB continuou a evoluir e a adaptar-se às novas necessidades dos seus utilizadores. Novos recursos e aprimoramentos foram introduzidos para suportar processamento de big data, aprendizado de máquina, aprendizado profundo e aplicativos de inteligência artificial. O MATLAB também se integrou a outras linguagens de programação e ferramentas de software, permitindo a interoperabilidade perfeita e expandindo suas capacidades (Mathworks, 2023).

Hoje, o MATLAB é amplamente reconhecido como uma plataforma de software líder para computação técnica e análise de dados. Sua versatilidade, extensa biblioteca de funções e interface amigável o tornaram uma ferramenta ideal para profissionais e pesquisadores de várias áreas. O impacto do MATLAB vai além da academia, com muitas indústrias confiando em seu poder computacional e capacidade analítica para resolver problemas complexos e impulsionar a inovação (Mathworks, 2023).

### **2.4.3 PYTHON**

Python, uma linguagem de programação versátil e amplamente utilizada, tem uma história fascinante que se estende por várias décadas. Criado por Guido van Rossum e lançado pela primeira vez em 1991, o Python evoluiu para uma poderosa ferramenta para desenvolvimento de software, análise de dados, aprendizado de máquina e desenvolvimento web (Pythoninstitute, 2023).

Guido van Rossum começou a trabalhar em Python no final da década de 1980 no Instituto Nacional de Pesquisa em Matemática e Ciência da Computação, na Holanda. Ele tinha como objetivo criar uma linguagem que enfatizasse a simplicidade, a legibilidade e a facilidade de manutenção do código. Guido se inspirou em outras linguagens de programação, incluindo ABC e Modula-3, e procurou projetar uma linguagem que fosse fácil de aprender e usar (Wikipedia, 2023a).

O nome "Python" foi escolhido como uma homenagem ao grupo de comédia britânico Monty Python, destacando o foco da linguagem no humor e tornando a programação agradável. A filosofia de design do Python enfatizou o uso de recuo significativo para melhorar a legibilidade do código e encorajou o uso de sintaxe semelhante à do inglês para criar programas limpos e concisos (Pythoninstitute, 2023).

Python ganhou popularidade precoce dentro das comunidades acadêmica e científica devido à sua facilidade de uso e versatilidade. A natureza de código aberto da linguagem e seu modelo de desenvolvimento orientado pela comunidade levaram à sua melhoria contínua e à adição de novos recursos (Pythoninstitute, 2023).

O lançamento do Python 2.0 em 2000 trouxe melhorias significativas para a linguagem, incluindo um coletor de lixo, suporte a Unicode e uma sintaxe de compreensão de lista. Python 2 tornou-se amplamente adotado e permaneceu a versão predominante por muitos anos (Wikipedia, 2023b).

No entanto, em 2008, a comunidade Python tomou a decisão de fazer a transição para o Python 3, uma nova versão da linguagem que introduziu mudanças e melhorias incompatíveis com versões anteriores. O objetivo era resolver falhas de design e remover recursos desatualizados, tornando o Python mais eficiente, poderoso e preparado para o futuro. A transição do Python 2 para o Python 3 não foi imediata, pois exigiu a atualização de bases de código, bibliotecas e estruturas existentes para garantir a compatibilidade (Wikipedia, 2023b).

A popularidade do Python aumentou na década de 2010 devido à sua simplicidade, legibilidade e extenso ecossistema de bibliotecas. A disponibilidade de inúmeras bibliotecas de terceiros, como NumPy, Pandas e Matplotlib, tornou o Python uma linguagem essencial para análise de dados, computação científica e visualização. Além disso, frameworks como Django e Flask facilitaram o desenvolvimento web, enquanto TensorFlow e PyTorch possibilitaram aplicações de aprendizado de máquina e inteligência artificial (Wikipedia, 2023b).

A adoção do Python também se beneficiou de sua compatibilidade entre plataformas, permitindo que os desenvolvedores escrevam código que é executado em vários sistemas operacionais. Sua versatilidade se estende a diversos domínios, incluindo desenvolvimento web, automação, pesquisa científica, ciência de dados e muito mais. A simplicidade da linguagem, juntamente com seu forte suporte da comunidade e extensa documentação, tornou o Python acessível a desenvolvedores de todos os níveis de habilidade (Wikipedia, 2023b).

Nos últimos anos, o Python experimentou um crescimento explosivo e tem consistentemente se classificado entre as principais linguagens de programação. Tornou-se uma linguagem de escolha para inúmeras organizações, de startups a grandes empresas, graças à sua produtividade, escalabilidade e à ampla gama de aplicações que suporta (Wikipedia, 2023b).

O desenvolvimento do Python continua a prosperar sob a administração da Python Software Foundation (PSF), uma organização sem fins lucrativos que supervisiona o desenvolvimento da linguagem, promove seu uso e apoia a comunidade Python. Atualizações e aprimoramentos regulares são lançados, garantindo que o Python permaneça na vanguarda das linguagens de programação (Wikipedia, 2023b).

### 3. MÉTODOS

#### 3.1 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO

Para a obtenção das constantes cinéticas foram utilizados os dados experimentais de Nanda et al., (2014b) com o auxílio do software Automeris. A razão molar de acetona para glicerol para etanol utilizada pelo autor foi de 2:1:1, a cinética foi avaliada nas temperaturas de 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 50 °C, com a razão mássica de catalizador por glicerol em relação ao glicerol sendo igual a 0,05 e com o tempo de reação sendo de 4,6667 h. O ponto de 60 min não foi avaliado nos ajustes cinéticos, pois, em uma das temperaturas encontradas no gráfico, não foi possível identificar a posição do ponto.

Os dados adquiridos pelo gráfico foram de conversão e tempo. Para que estes dados pudessem ser utilizados para calcular as constantes cinéticas, as conversões em porcentagem foram convertidas em concentração. Dessa forma, foram utilizadas as fórmulas apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4– Tabela estequiométrica.**

Concentrações iniciais	Concentrações em outros períodos de tempo
$C_{G0} = \frac{m_{glicerol}}{MM_{glicerol} \cdot V}$	$C_{Gi} = C_{G0} - C_{G0} \cdot X_i$
$C_{A0} = 2 \cdot C_{G0}$	$C_{Ai} = C_{A(i-1)} - (C_{G(i-1)} - C_{Gi})$
$C_{S0} = 0$	$C_{Si} = C_{S(i-1)} + (C_{G(i-1)} - C_{Gi})$

$$C_{W0} = 0$$

$$C_{Wi} = C_{W(i-1)} + (C_{G(i-1)} - C_{Gi})$$

Fonte: Autoria Própria (2023).

Sendo:

$m_{glicerol}$  = Massa de glicerol no início da reação (g)

$MM_{glicerol}$  = Massa molar do glicerol  $\left(\frac{g}{mol}\right)$

$V$  = Volume total da solução (L)

$X_i$  = Conversão de glicerol no ponto  $i$

$C_{G0}$  = Concentração inicial do glicerol  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{Gi}$  = Concentração do glicerol no ponto  $i$   $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{A0}$  = Concentração inicial da acetona  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{Ai}$  = Concentração da acetona no ponto  $i$   $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{S0}$  = Concentração inicial do solketal  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{Si}$  = Concentração do solketal no ponto  $i$   $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{W0}$  = Concentração inicial da água  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_{Wi}$  = Concentração da água no ponto  $i$   $\left(\frac{mol}{L}\right)$

O modelo cinético utilizado para representar a reação foi o pseudo-homogêneo reversível (equação 3) utilizando a equação de Arrhenius (equação 4) para descrever o valor de  $K$  (Pinder, 1987).

$$-r_G = K_1 C_G \cdot C_A - K_2 \cdot C_S \cdot C_W \quad (3)$$

Sendo:

$r_G$  = Velocidade de consumo do glicerol  $\left(\frac{mol}{L \cdot s}\right)$

$K_1$  e  $K_2$  = Constantes calculadas pela equação de Arrhenius

$C_G$  = Concentração de glicerol  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_A$  = Concentração de acetona  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_S$  = Concentração de solketal  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$C_W$  = Concentração de água  $\left(\frac{mol}{L}\right)$

$$K = k \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (4)$$



Sendo:

$k = \text{Fator pre exponencial}$

$E = \text{Energia de ativação} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right)$

$R = \text{Constante universal dos gases} \left( \frac{\text{L.kPa}}{\text{K.mol}} \right)$

$T = \text{Temperatura (K)}$

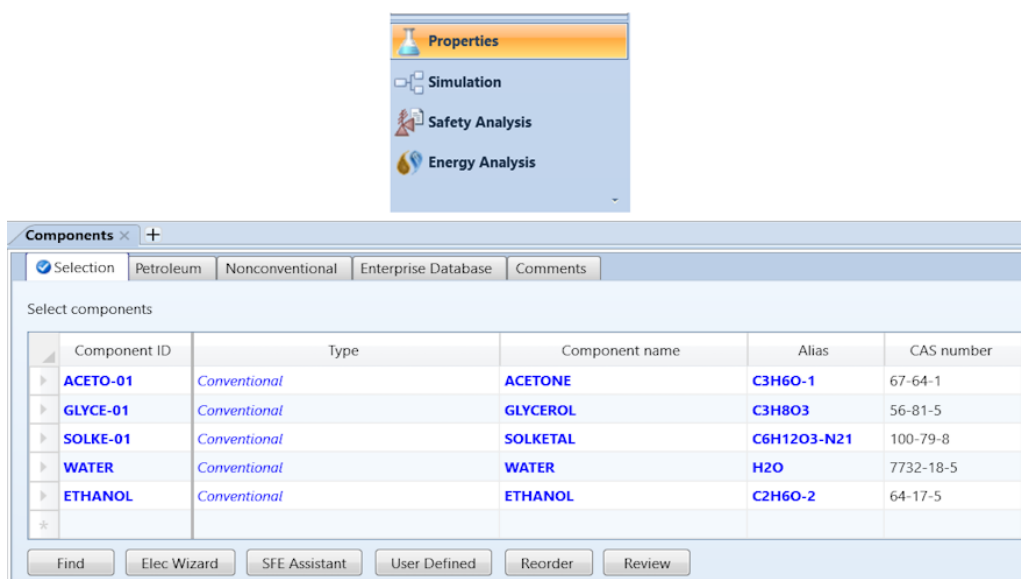
O algoritmo utilizado para a resolução da EDO foi desenvolvido em Python.

Para validar o ajuste cinético realizado, as constantes ajustadas foram inseridas em uma simulação com um reator tubular de fluxo contínuo configurado nas mesmas condições e razões molares dos testes realizados por Nanda et al., (2014b).

### 3.2 SIMULAÇÃO

Primeiramente foi criado um novo arquivo de simulação no Aspen Plus, na aba “Properties”, foram selecionados todos os compostos químicos que serão utilizados nesta simulação (Figura 7) com o etanol sendo utilizado como solvente.

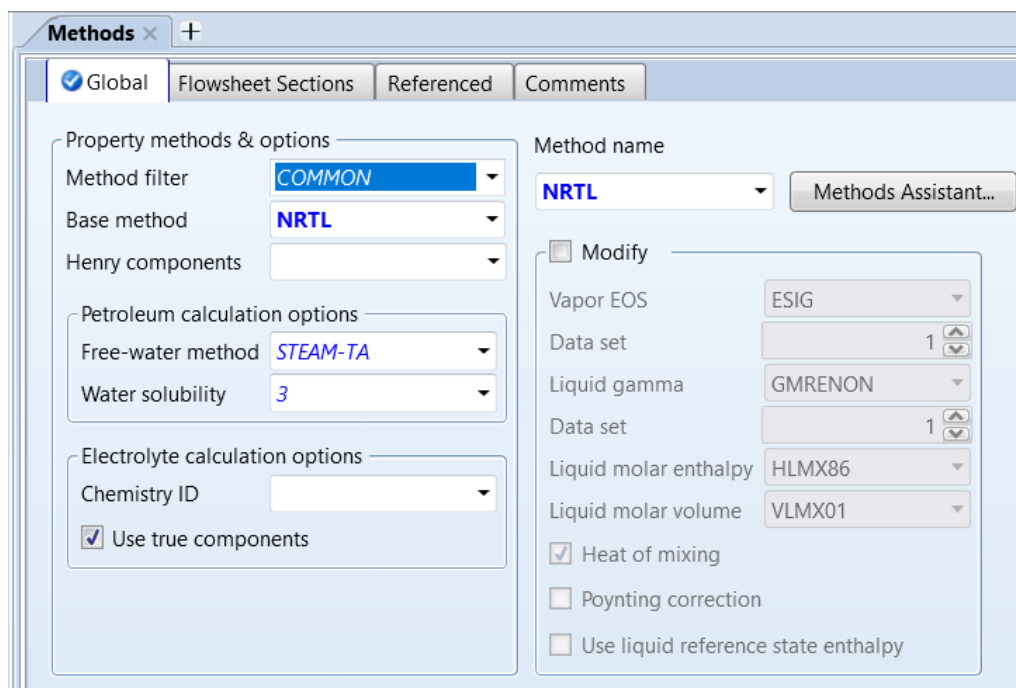
Figura 7– Seleção de substâncias.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Também foi selecionado o método NRTL para descrever o equilíbrio de fases para estes compostos (Figura 8).

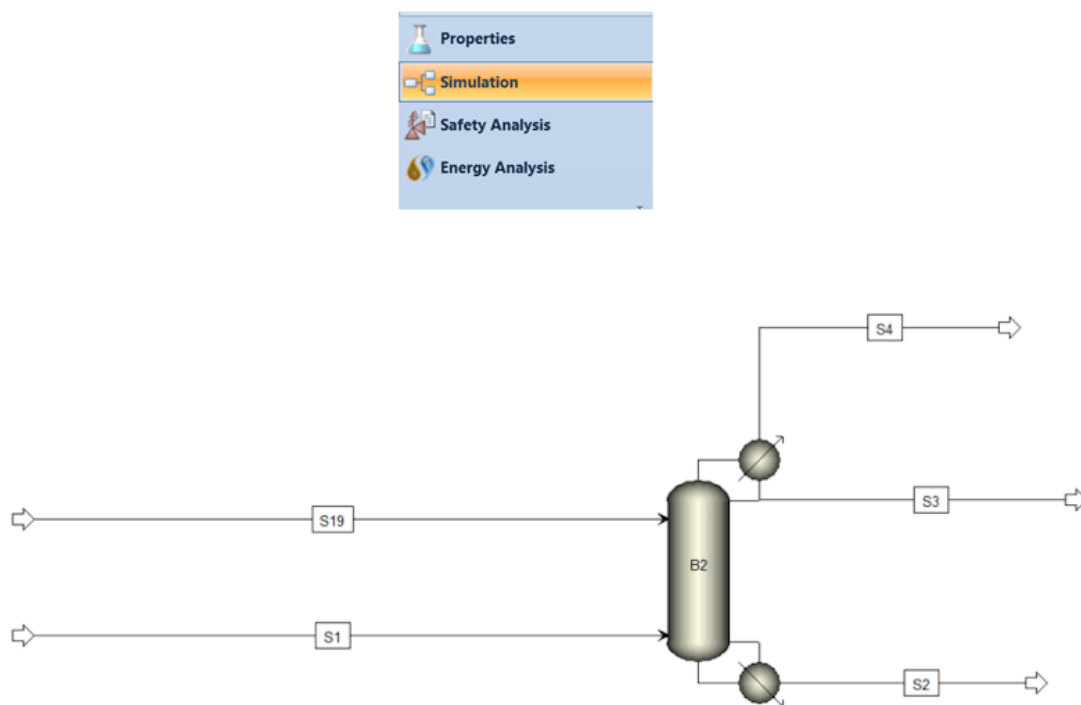
Figura 8– Aba de métodos de equilíbrio de fases.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Na aba “Simulation” foi adicionado a coluna de destilação B2 (“RadFrac”) configurado com condensador parcial; 2 correntes de entrada com a corrente S19 sendo a entrada do glicerol e a corrente S1 sendo a entrada de acetona e glicerol e 3 correntes de saída (Figura 9).

Figura 9– Fluxograma da coluna de destilação reativa.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Na pasta de reações foi criada uma reação (R-1) do tipo “REAC-DIST” (Figura 10).

Figura 10– Aba de reações.

Name	Type	Status	Description	Delete
R-1	REAC-DIST	Input Complete		X

Fonte: Autoria Própria (2023).

E na reação (R-1) foram adicionadas duas reações do tipo “kinetic” (Figura 11).

Figura 11– Estequiometria das reações.

Rxn No.	Reaction type	Stoichiometry	Delete
1	KINETIC	ACETO-01 + GLYCE-01 --> SOLKE-01 + WATER	✗
2	KINETIC	SOLKE-01 + WATER --> ACETO-01 + GLYCE-01	✗

Fonte: Autoria Própria (2023).

A primeira reação seria para representar a conversão da acetona e glicerol em solketal e água com a configuração da aba “kinetic” sendo mostrada na Figura 12.

Figura 12– Aba da cinética da reação para o produto.

Use built-in Power Law

Use user kinetic subroutine

1) ACETO-01 + GLYCE-01 --> SOLKE-01 + WATER

Reacting phase: *Liquid*

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor=  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor=  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 336860

n: 0

E: 57099,9 kJ/kmol

To: C

[Ci] basis: *Molarity*

Edit Reactions

Fonte: Autoria Própria (2023).

E a segunda reação representa a reação inversa da primeira, convertendo solketal e água em acetona e glicerol com a configuração da aba “kinetic” sendo mostrada na Figura 13.

Figura 13– Aba da cinética da reação reversa.

Main Flowsheet × R-1 (REAC-DIST) × +

Stoichiometry  Kinetic Equilibrium Conversion Salt Subroutine Comments

Use built-in Power Law  
 Use user kinetic subroutine

2) SOLKE-01 + WATER --> ACETO-01 + GLYCE-01

Reacting phase: *Liquid*

Power Law kinetic expression

If To is specified Kinetic factor=  $k(T/T_o)^n e^{-(E/R)[1/T-1/T_o]}$

If To is not specified Kinetic factor=  $kT^n e^{-E/RT}$

k: 2,6183e+09

n: 0

E: 79949 kJ/kmol

To: C

[Ci] basis: Molarity

Edit Reactions

Fonte: Autoria Própria (2023).

As Tabelas 5 e 6 apresentam como as correntes e a coluna de destilação foram configuradas para a construção do caso base, onde todas as análises de sensibilidade foram realizadas.

Tabela 5– Valores das correntes de entrada.

Correntes	
S19	
Temperatura (°C)	20
Pressão (bar)	1
Glicerol (kmol/h)	100
S1	
Temperatura (°C)	20
Pressão (bar)	1
Acetona (kmol/h)	200
Etanol (kmol/h)	100

Fonte: Autoria Própria (2023).

Tabela 6– Configuração base da coluna de destilação reativa.

Coluna de Destilação	
Variáveis	Valores

Número de Estágios	10
Razão de Refluxo	1
Razão molar Destilado/Alimentação	0,4
Estágio de entrada das correntes de alimentação	glicerol – 3º estágio acetona – 5º estágio
Estágios reativos	3º estágio até o 5º estágio
Pressão do condensador (bar)	1
Fração de vapor no destilado	0,5

Fonte: Aatoria Própria (2023).

### 3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Na análise de sensibilidade foram selecionados 2 parâmetros para serem variados e todos os demais parâmetros permaneceram fixos, viabilizando assim um estudo mais direcionado de como cada par de parâmetros influência na vazão de solketal na corrente de fundo da coluna. As combinações em que os parâmetros foram variados estão apresentadas na Tabela 8. As variáveis que foram selecionadas para a análise de sensibilidade foram a razão da vazão de destilado pela vazão da alimentação, pressão do condensador, razão de refluxo e vazão de acetona, com o limite de cada variável sendo apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7– Variáveis para a análise de sensibilidade.**

Variável	Intervalo de Variação	Número de Pontos
Razão da vazão de destilado pela vazão da alimentação (D:F)	0,0001 / 0,99	50
Pressão do condensador (bar)(PRES1)	0,01 / 10	50
Razão de refluxo (MOLE-RR)	0,01/12	50
Vazão de acetona (kmol/h)(MOLE-FLOW)	200 / 600	50

Fonte: Aatoria Própria (2023).

Tabela 8–Variação dos parâmetros na análise de sensibilidade.

Combinações		
D:F MOLE-RR	---	---
D:F PRES1	MOLE-RR PRES1	MOLE-FLOW PRES1
D:F MOLE-FLOW	MOLE-RR MOLE FLOW	---

Fonte: Autoria Própria (2023).

Os resultados obtidos pela análise de sensibilidade foram utilizados para delimitar os intervalos de variação para a etapa de otimização e os resultados foram plotados em um algoritmo desenvolvido em linguagem Python.

### 3.4 OTIMIZAÇÃO

A otimização foi realizada em um algoritmo programado no Matlab junto com o pacote de otimização MEIGO (Metaheuristics for bioinformatics global optimization) utilizando o método de enxame de partículas.

A função objetivo, as restrições e os limites inferiores e superiores das variáveis que foram utilizadas na otimização são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9– Funções e restrições utilizadas na otimização.

Função Objetivo			
$f_{obj} = -\left(1 - \frac{G_{out}}{G_{in}}\right)$			
Restrições			
$95\% \leq \left(\frac{S_{out}}{G_{in} - G_{out}}\right) * 100 \leq 100\%$			
$5^{\circ}\text{C} \leq T_{ref} \leq 115^{\circ}\text{C}$			
---	Limites		Simulação Base
Variáveis	Lim. Inferior	Lim. Superior	Valores
$\frac{Mol_{destilado}}{Mol_{alimentação}}$	0,01	0,875	0,4
Vazão de acetona (kmol/h)	200	600	200
Pressão do	0,01	2	1

Condensador (bar)			
Razão de Refluxo	0,01	5	1

Fonte: Aatoria Própria (2023).

Toda vez que o programa foi utilizado as estimativas iniciais foram substituídas pelo melhor resultado obtido.

## 4. DISCUSSÃO E RESULTADOS

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados dos testes e ajustes realizados para este estudo.

### 4.1 CINÉTICA DA REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO

No ajuste cinético as estimativas iniciais que levaram ao melhor ajuste foram apresentadas na Tabela 10, com um  $R^2$  médio de aproximadamente 0,98, os resultados sendo considerados satisfatórios.

Tabela 10– Comparação dos valores da simulação base e da simulação otimizada.

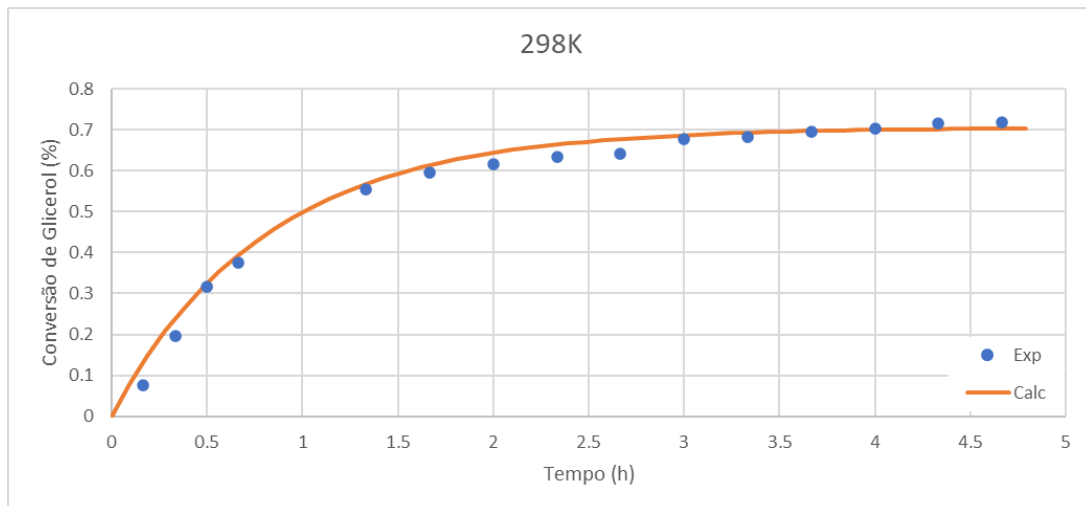
Constantes	Iniciais	Ajustadas
$k_1$	$1,193 \cdot 10^7$	$3,369 \cdot 10^5$
$k_2$	$1,026 \cdot 10^8$	$2,618 \cdot 10^9$
$E_1$	66.020,044	57.099,948
$E_2$	71.494,508	79.949,017

Fonte: Aatoria Própria (2023).

Em seguida foi realizado um teste no simulador com um reator tubular para que tenhamos uma confirmação de a reação esteja sendo bem representada pelo modelo cinético. Os resultados foram comparados com os obtidos experimentalmente por meio de gráficos plotados pelo Excel (Figuras 14-18), com os pontos “Exp” sendo os dados experimentais e a curva “Calc” sendo os resultados adquiridos na simulação com os resultados também se mostrando satisfatórios.

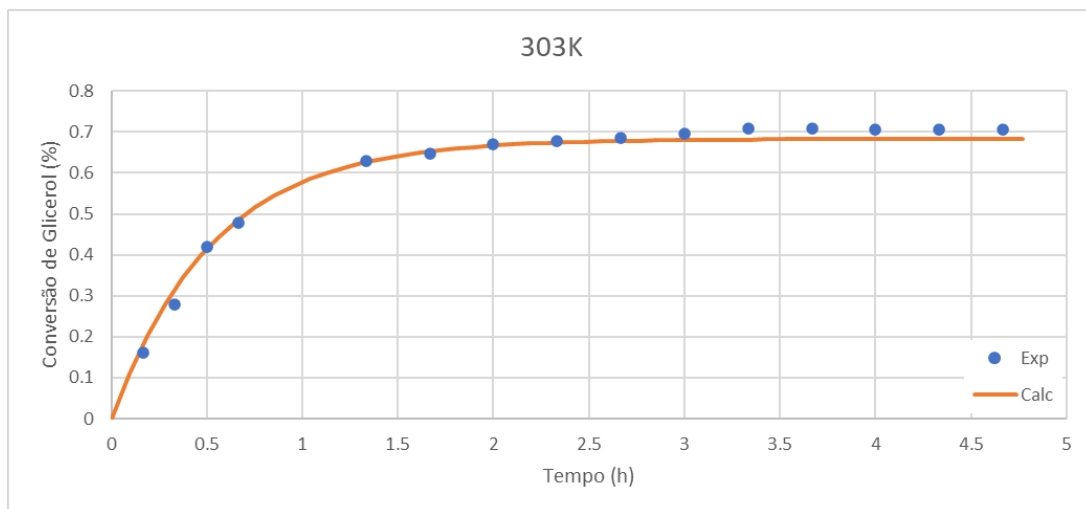


Figura 14– Conversão por tempo a 298K.



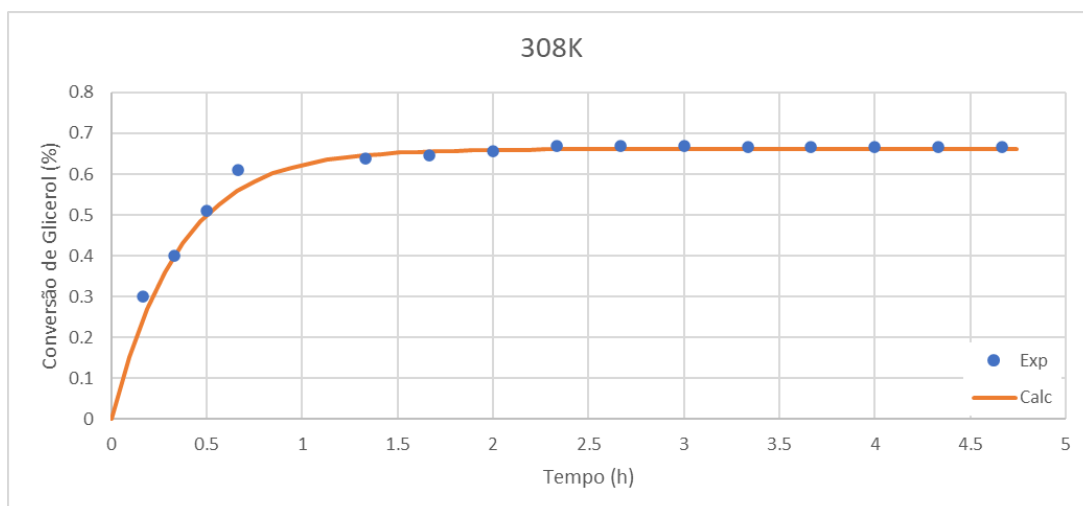
Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 15– Conversão por tempo a 303K.



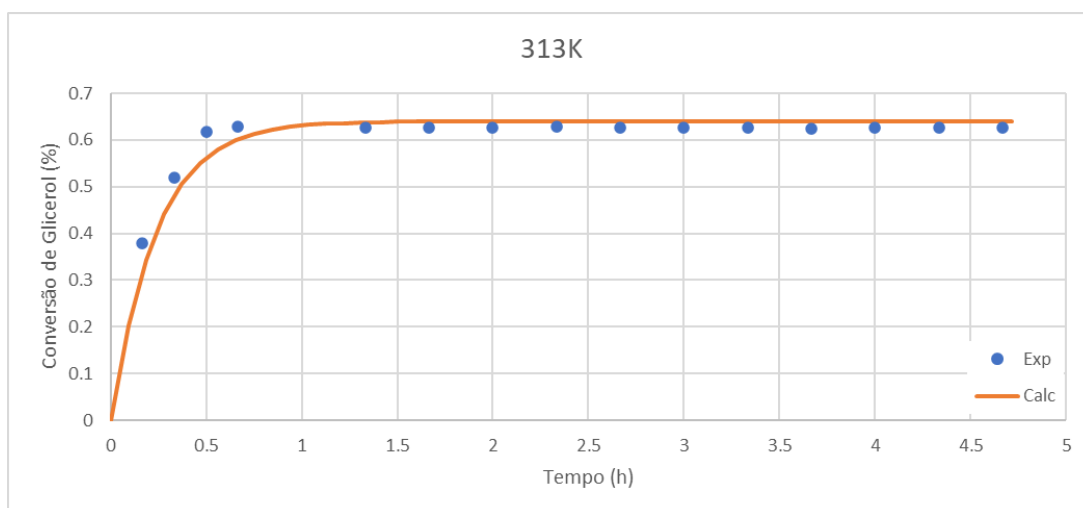
Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 16– Conversão por tempo a 308K.



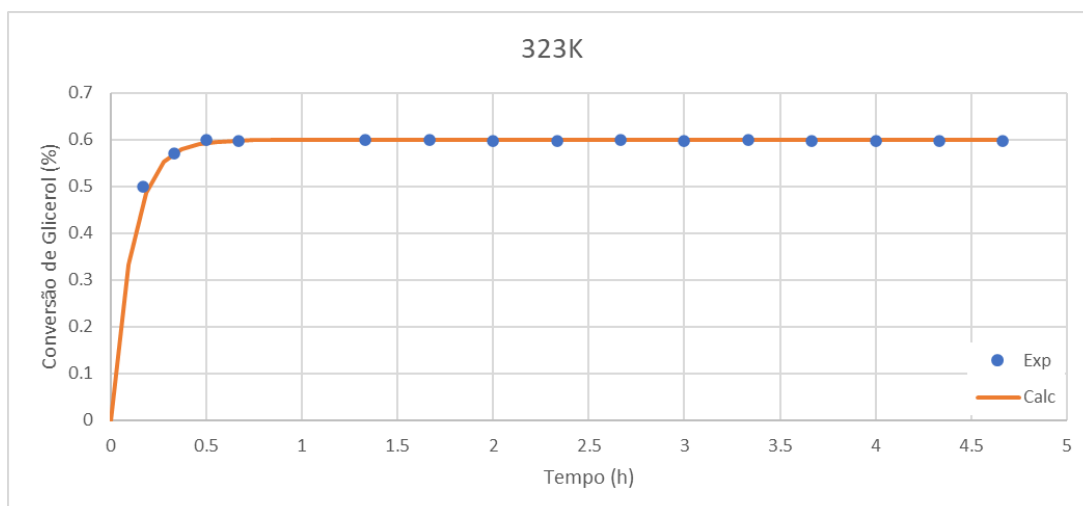
Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 17– Conversão por tempo a 313K.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Figura 18– Conversão por tempo a 323K.



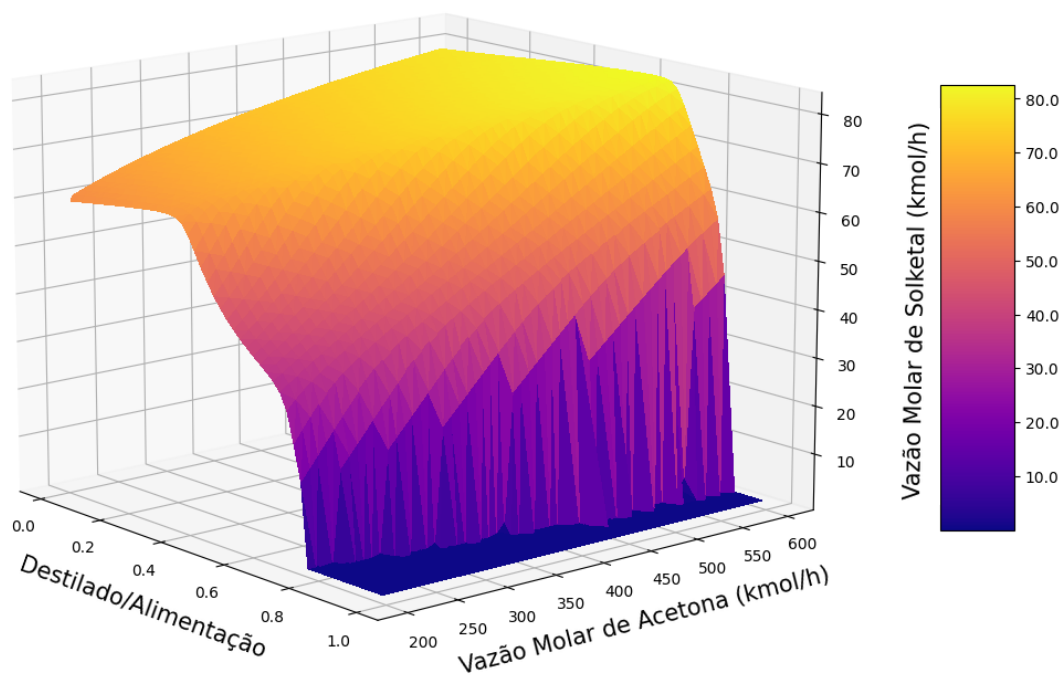
Fonte: Autoria Própria (2023).

Também foi feita uma simulação base cuja as condições e resultados foram apresentados na Tabela 12.

## 4.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Com os resultados obtidos com a realização da análise de sensibilidade (Figuras 19-24) mencionada no tópico 3.3, a estimativa dos limites máximos e mínimos que cada variável (Tabela 8) foram melhoradas podendo assim prosseguir para a etapa de otimização. Com a explicação do efeito de cada variável no sistema sendo explicado no tópico 4.3.

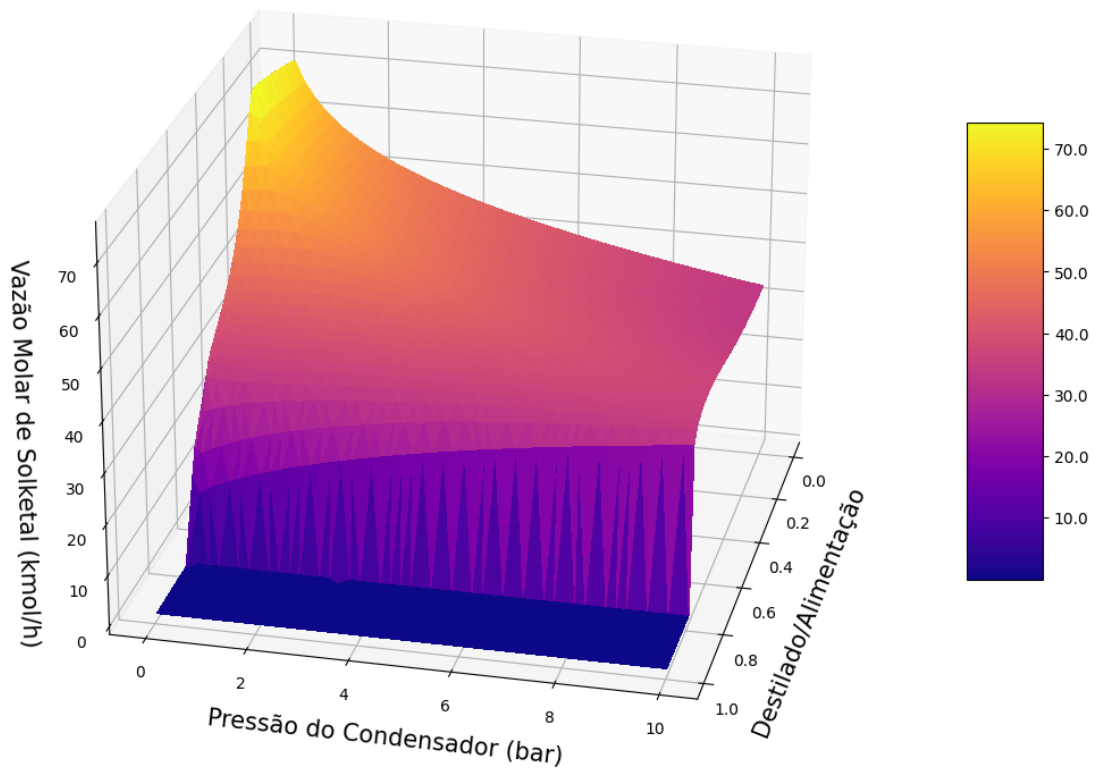
Figura 19—Variação da vazão de solketal variando destilado/alimentação e vazão de acetona.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Pela Figura 19 nota-se que quando a razão de destilado por alimentação está entre 0,75 e 1 a vazão de solketal na corrente de fundo da coluna é praticamente zerada. É perceptível também que a vazão molar de acetona não proporciona uma grande variação no comportamento da curva da razão de destilado/alimentação por vazão molar de solketal.

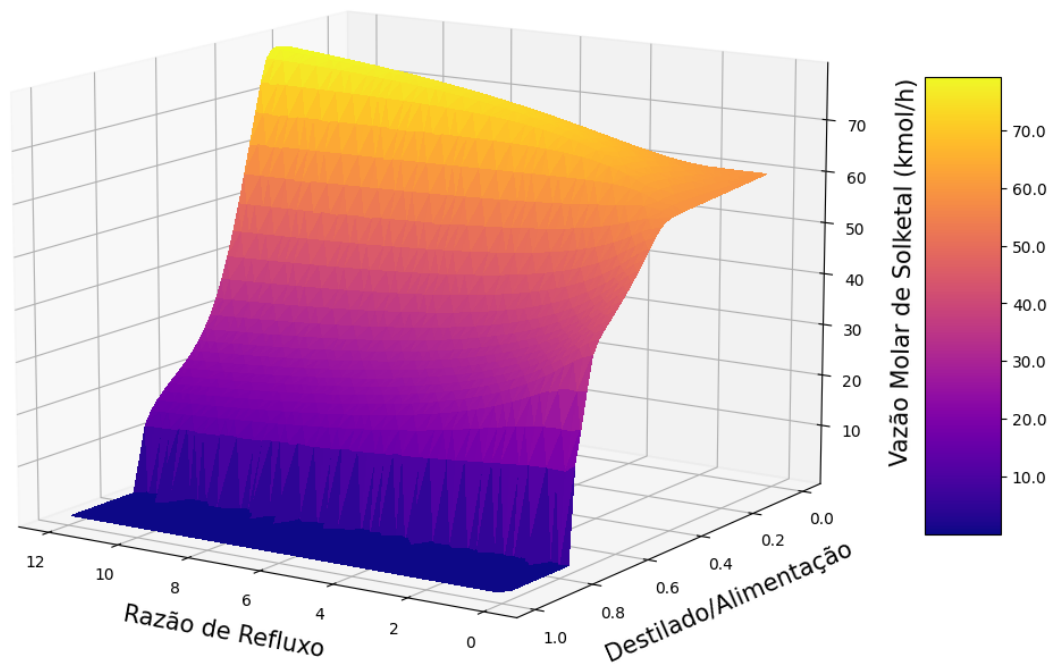
**Figura 20–Variação da vazão de solketal variando pressão do condensador e destilado/alimentação.**



**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Na Figura 20 observa-se que quando a razão de destilado por alimentação está entre 0,75 e 1, a vazão de solketal na corrente de fundo da coluna é praticamente zerada, e nota-se que tanto a pressão do condensador quanto a razão de destilado por alimentação interferem significativamente no comportamento da vazão molar de solketal no sistema.

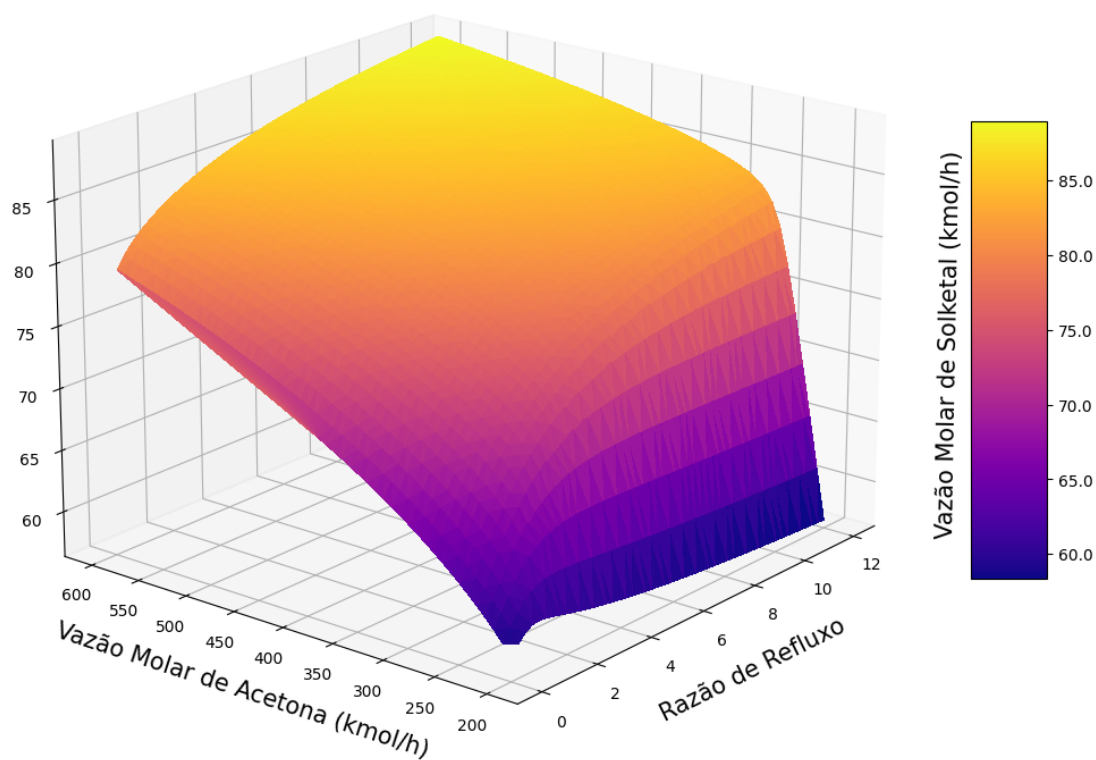
**Figura 21**–Variação da vazão de solketal variando razão de refluxo e destilado/alimentação.



**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Pela Figura 21 nota -se que quando a razão de destilado por alimentação está entre 0,75 e 1 a vazão de solketal na corrente de fundo da coluna é, como nas Figuras 26 e 27, praticamente zerada. Observa-se que a razão de refluxo não proporciona uma grande variação no comportamento da curva da razão de destilado/alimentação por vazão molar de solketal.

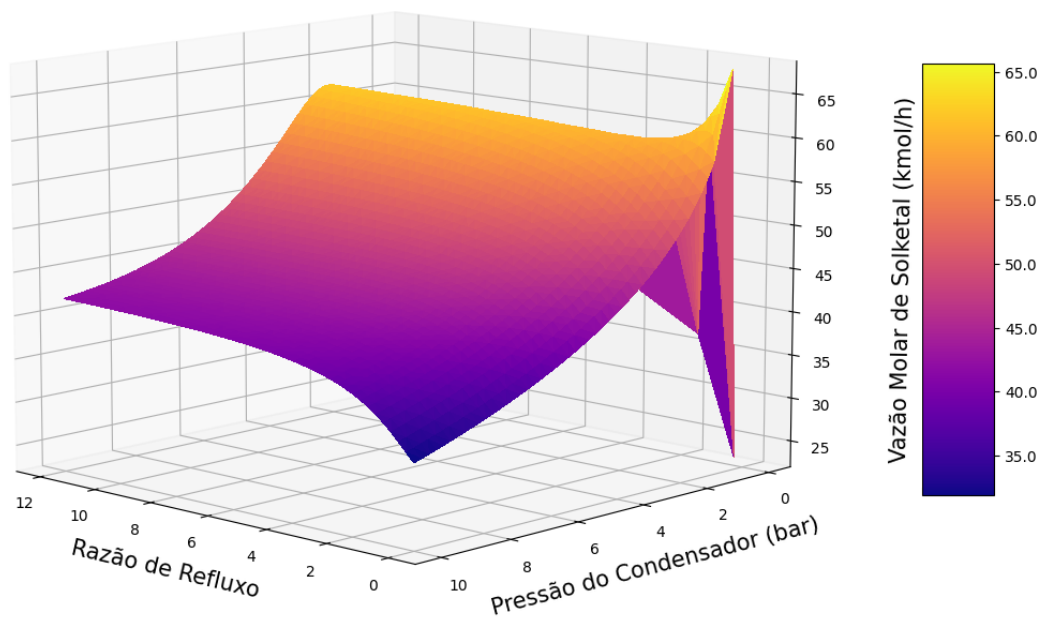
Figura 22–Variação da vazão de solketal variando razão de refluxo e vazão de acetona.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Pela Figura 22 observa-se que quando a vazão molar de acetona está entre 200 e 250 kmol/h a vazão de solketal fica em uma faixa de valores abaixo de 72 kmol/h, nota-se também que tanto a vazão molar de acetona quanto a razão de refluxo possuem uma interferência intermediária no comportamento da vazão molar de solketal no sistema.

**Figura 23**–Variação da vazão de solketal variando razão de refluxo e pressão do condensador.

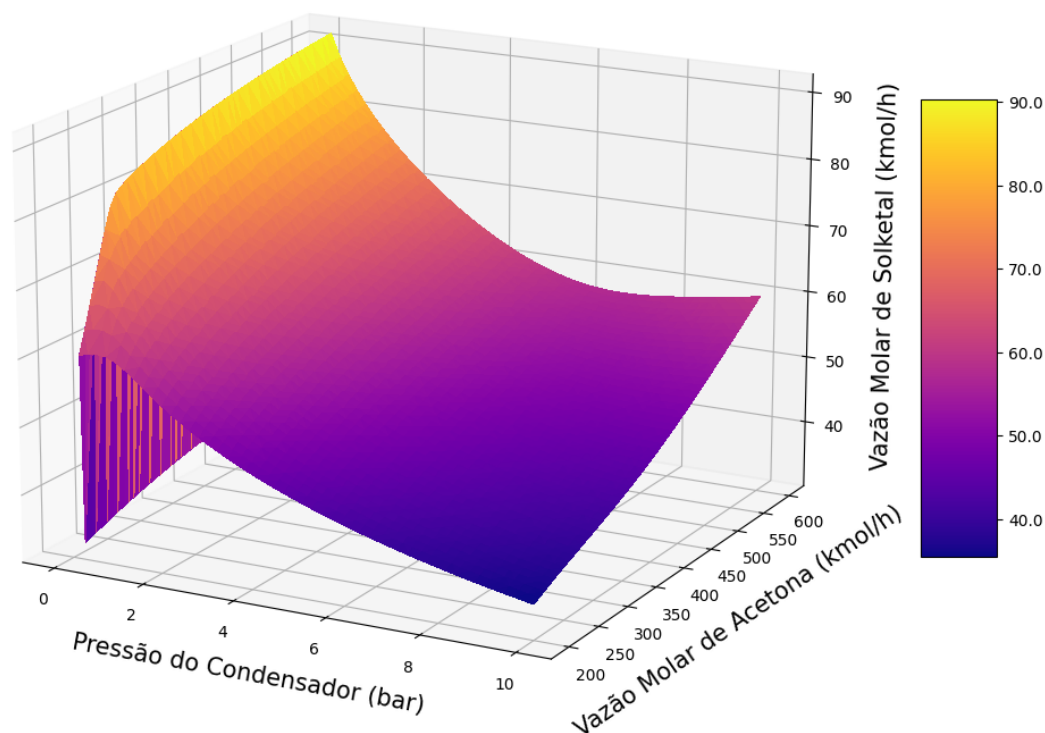


**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Pela Figura 23 observa-se que quando a vazão de refluxo está entre 5 e 12 a diferença no comportamento da curva da pressão do condensador por a vazão de solketal na corrente de fundo da coluna é ignorável, e nota-se também que tanto a pressão do condensador quanto a razão de refluxo possuem uma interferência intermediária no comportamento da vazão molar de solketal no sistema.



**Figura 24—Variação da vazão de solketal variando vazão de acetona e pressão do condensador.**



**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Pela Figura 24 nota-se que a diferença no comportamento da curva da pressão do condensador por vazão molar de solketal com a variação da vazão molar de acetona é sutil, e observa-se também que tanto a pressão do condensador quanto a vazão molar de acetona possuem uma interferência significativa no comportamento da vazão molar de solketal no sistema.

O limite da razão molar de destilado/alimentação será de 0,01 até 0,875, pois podemos observar nas Figuras 19-21 que os valores da vazão de solketal na corrente de fundo da coluna sofrem uma redução significativa com valores maiores de 0,875.

O limite da pressão do condensador será de 0,01 até 2 bar, pois como podemos observar nas Figuras 20, 23 e 24 o valor da vazão de solketal na corrente de fundo da coluna aumenta significativamente nesta faixa de operação. E o limite para a razão de refluxo será de 0,01 até 5, pois não é um valor muito alto, o que prejudicaria a eficiência energética do equipamento e também não é um valor muito baixo, o que reduziria significativamente a vazão de solketal na corrente de fundo da coluna.

### 4.3 OTIMIZAÇÃO

A condição otimizada da coluna de destilação reativa é apresentada na Tabela 11.

**Tabela 11– Variáveis otimizadas para a coluna de destilação reativa.**

Variáveis	Valores
$\frac{\text{destilado}}{\text{alimentação}}$	0,612291495
Vazão de acetona (kmol/h)	600
Pressão do Condensador (bar)	0,07908056
Razão de Refluxo	5

**Fonte: Autoria Própria (2023).**

Nota-se pela Tabela 11 que a vazão de acetona e a razão de refluxo ficaram no limite superior da otimização, isso provavelmente ocorre, pois, a reação em estudo é favorecida pelo excesso de reagente (acetona) no meio reacional e tanto o aumento da vazão de acetona na coluna quanto o aumento da razão de refluxo, cuja a corrente é composta majoritariamente por acetona, conseguem melhorar a conversão de glicerol em solketal.

Observa-se também que a pressão do condensador está bem próxima do limite inferior da otimização. Tal evento ocorre provavelmente pelo fato da conversão da reação de cetalação ser prejudicada com altas temperaturas, como se pode notar na Tabela 3.

Com a diminuição da pressão do condensador e conseqüentemente a diminuição da pressão na coluna inteira, a acetona que é alimentada em um estágio inferior irá evaporar com mais facilidade, o que reduz a temperatura de operação do reator que irá alcançar a razão de 0,612 entre as correntes de destilado e as correntes de alimentação mesmo em baixas temperaturas.

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os valores da simulação base e a simulação otimizada. Pode-se observar que a otimização resultou em uma vazão molar de solketal de aproximadamente 98 kmol/h.

**Tabela 12– Comparação dos valores da simulação base e da simulação otimizada.**

Variáveis	Simulação Base	Simulação Otimizada
<b>Correntes de Entrada</b>		
S19		
Temperatura (°C)	20	20

Pressão (bar)	1	1
Glicerol (kmol/h)	100	100
S1		
Temperatura (°C)	20	20
Pressão (bar)	1	1
Acetona (kmol/h)	200	600
Etanol (kmol/h)	100	100
<b>Blocos</b>		
Coluna de Destilação Reativa		
Número de Estágios	10	10
Razão de Refluxo	1	5
Razão Destilado/Alimentação	0,4	0,612291495
Estágio de entrada das correntes de alimentação	glicerol – 3º estágio acetona – 5º estágio	glicerol – 3º estágio acetona – 5º estágio
Estágios reativos	3º estágio até o 5º estágio	3º estágio até o 5º estágio
Pressão do condensador (bar)	1	0,07908056
Fração de vapor no destilado	0,5	0,5
<b>Correntes de Saída</b>		
S2		
Temperatura (°C)	90,206	27,571
Pressão (bar)	1	0,07908056
Glicerol (kmol/h)	39,948	1,484
Acetona (kmol/h)	2,570	13,069
Etanol (kmol/h)	85,659	98,827
Solketal (kmol/h)	60,052	98,516
Água (kmol/h)	51,771	98,270
S3		
Temperatura (°C)	56,992	-2,800
Pressão (bar)	1	0,07908056
Glicerol (kmol/h)	0	0
Acetona (kmol/h)	66,462	243,882
Etanol (kmol/h)	8,823	0,816
Solketal (kmol/h)	0,00032275	0
Água (kmol/h)	4,7137	0,218
S4		
Temperatura (°C)	56,992	-2,800
Pressão (bar)	1	0,0790
Glicerol (kmol/h)	0	0
Acetona (kmol/h)	70,915	244,532
Etanol (kmol/h)	5,517	0,357
Solketal (kmol/h)	0	0
Água (kmol/h)	3,568	0,02755

Fonte: Autoria Própria (2023).

A coluna de destilação reativa conseguiu atingir uma conversão de glicerol para solketal satisfatória com uma conversão de aproximadamente 98%, porém o equipamento não conseguiu cumprir com o seu propósito que seria produzir o produto de forma eficiente ao mesmo tempo que purifica o

mesmo, evaporando os reagentes excedentes junto com os subprodutos (água) da reação, o que não foi o caso como podemos observar na corrente S2 na coluna da simulação otimizada da Tabela 12 com o solketal saindo com uma pureza de aproximadamente de 31,7%.

A acetona foi praticamente toda evaporada saindo nas correntes S3 e S4, mas a grande maioria da água produzida pela reação saiu junto com o produto na corrente S2 o que significa que a coluna de destilação reativa não foi um equipamento adequado para suportar esta reação, acredito que um reator de leito fixo ou um reator tubular seguido por um processo independente para a separação dos subprodutos e reagentes em excesso, seria uma configuração mais indicada para este caso.

## 5. CONCLUSÃO

Neste estudo foi escolhido um artigo da literatura para a extração dos dados cinéticos. Com esses dados foi utilizado o Python para realizar um ajuste dos valores das constantes cinéticas. Como ferramenta computacional, o software Aspen Plus foi empregado nas simulações, análises de sensibilidade e otimização. Como forma de validar a metodologia deste trabalho, fez-se inicialmente uma comparação com os resultados obtidos pelo estudo de Nanda et al. (2014b).

As constantes cinéticas calculadas foram inseridas no simulador novamente, porém aplicadas em uma coluna de destilação reativa com a configuração base obtendo uma conversão de glicerol de aproximadamente 60%. Em seguida com a configuração base, foram realizadas algumas análises de sensibilidade variando a razão de destilado/alimentação, pressão do condensador, razão de refluxo e vazão de acetona na corrente de fundo da coluna para determinar as melhores faixas de operação do equipamento.

Depois que os limites foram definidos, na etapa de otimização, foi utilizado o Matlab para variar todos os 4 parâmetros escolhidos. Os valores ótimos determinados para a razão destilado/alimentação foi igual a 0,612, vazão molar de acetona igual a 600 kmol/h, pressão do condensador de 0,079 bar e a razão de refluxo de 5, obtendo um resultado da conversão do glicerol de aproximadamente 98%.

Com o valor da conversão de glicerol da simulação otimizada e com os demais parâmetros apresentados anteriormente, conclui-se que a coluna de destilação reativa conseguiu atingir uma conversão de glicerol para solketal satisfatória com o solketal saindo com uma pureza de aproximadamente de 31,7% na corrente de fundo da coluna, porém o equipamento não conseguiu cumprir com o seu propósito que seria produzir o produto de forma eficiente ao mesmo tempo que purifica o mesmo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A Brief History of MATLAB. Disponível em: < <https://www.mathworks.com/company/newsletters/articles/a-brief-history-of-matlab.html#:~:text=PC%2DMATLAB%20made%20its%20debut,the%20new%20and%20extended%20version>. >. Acesso em: 15 junho 2023.

A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives. Disponível em: < <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00573/full> >. Acesso em: 15 junho 2023.

AFDC. Biodiesel and conventional diesel vehicles. Disponível em: < <https://afdc.energy.gov/vehicles/diesel.html#:~:text=Biodiesel%20and%20conventional%20diesel%20vehicles,of%20running%20on%20biodiesel%20blends>. >. Acesso em: 25 junho 2023.

ALAGUMALAI, A.; MAHIAN, O.; HOLLMANN, F.; ZHANG, W. Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: A critical review. *Science of the Total Environment*, vol. 768, p. 144856, 10 May 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.144856. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144856>.

ALALI, K.; LEBSIR, F.; AMRI, S.; RAHMOUNI, A.; SRASRA, E.; BESBES, N. Algerian Acid Activated Clays as Efficient Catalysts for a Green Synthesis of solketal by Chemoselective Acetalization of Glycerol with Acetone. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 14, no. 1, p. 130, 15 Apr. 2019. DOI 10.9767/bcrec.14.1.2445.130-141. Disponível em: <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2445.130-141>.

ARDI; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 1164–1173, 1 Feb. 2015. DOI 10.1016/j.rser.2014.10.091. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>.

ARMYLISAS, A. H. N.; HOONG, S. S.; ISMAIL, T. N. M. T.; YEONG, S. K.; MOHAMMAT, M. F. Solventless transacetalization of solketal over Amberlyst catalysts into valuable bio-based chemicals. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, vol. 96, no. 9, p. 2667–2674, 16 Jun. 2021. DOI 10.1002/jctb.6814. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.6814>.

AspenTech Journey Over the Past 40 Years. Disponível em: < <https://www.aspentech.com/en/resources/blog/aspentech-journey-over-the-past-40-years> >. Acesso em: 15 junho 2023.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renewable Sustainable Energy*, vol. 41, p. 113–127, 1 Jan. 2015. DOI 10.1016/j.rser.2014.08.031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>.

BARAUSKAS, J.; MISIUNAS, A.; GUNNARSSON, T.; TIBERG, F.; JOHNSON, M. “Sponge” Nanoparticle Dispersions in Aqueous Mixtures of Diglycerol Monooleate, Glycerol Dioleate, and Polysorbate 80. *Langmuir*, vol. 22, no. 14, p. 6328–6334, 6 Jun. 2006. DOI 10.1021/la060295f. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la060295f>.

BEHR, A. The Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material. By Mario Pagliaro and Michele Rossi. *Chemsuschem*, vol. 1, no. 7, p. 653, 21 Jul. 2008. DOI 10.1002/cssc.200800115. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800115>.

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, vol. 10, no. 1, p. 13–30, 3 Jan. 2008. DOI 10.1039/b710561d. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b710561d>.

BLIECK, J.; AFFOUARD, F.; BORDAT, P.; LERBRET, A.; DESCAMPS, M. Molecular dynamics simulations of glycerol glass-forming liquid. *Chemical*

Physics, vol. 317, no. 2–3, p. 253–257, 31 Oct. 2005. DOI 10.1016/j.chemphys.2005.05.045. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.05.045>.

CHAMINAND, J.; DJAKOVITCH, L.; GALLEZOT, P.; MARION, P.; PINEL, C.; ROSIER, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. Green Chemistry, vol. 6, no. 8, p. 359, 1 Jan. 2004. DOI 10.1039/b407378a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b407378a>.

CLIENTEARTH. What is the link between, temperature has increased. Disponível em: < <https://www.clientearth.org/latest/latest-updates/stories/fossil-fuels-and-climate-change-the-facts/#:~:text=What%20is%20the%20link%20between,temperature%20has%20increased%20by%201C> >. Acesso em: 25 junho 2023.

Climate change widespread, rapid, and intensifying. Disponível em: < <https://www.ipcc.ch/2021/08/09/ar6-wg1-20210809-pr/> >

CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J. Catalysts for the Production of Fine Chemicals. Journal of Catalysis, vol. 173, no. 2, p. 315–321, 25 Jan. 1998. DOI 10.1006/jcat.1997.1930. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1930>.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. Chemical Reviews, vol. 107, no. 6, p. 2411–2502, 30 May 2007. DOI 10.1021/cr050989d. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.

DA SILVA, C. J.; MOTA, C. J. A. The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone. Biomass & Bioenergy, vol. 35, no. 8, p. 3547–3551, 1 Aug. 2011. DOI 10.1016/j.biombioe.2011.05.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.004>.

DA SILVA, M. L.; RODRIGUES, A. A.; PEREIRA, L. L. solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: A Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction? Fuel, vol. 276, p. 118164, 1 Sep. 2020. DOI 10.1016/j.fuel.2020.118164. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118164>.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A. J.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. Journal of Catalysis, vol.

245, no. 2, p. 428–435, 25 Jan. 2007. DOI 10.1016/j.jcat.2006.11.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.006>.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Kinetic modelling of the solventless synthesis of solketal with a sulphonic ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, vol. 269, p. 194–202, 1 Jun. 2015. DOI 10.1016/j.cej.2015.01.107. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.107>.

FATIMAH, I.; SAHRONI, I.; FADILLAH, G.; MUSAWWA, M. M.; MAHLIA, T. M. I.; MURAZA, O. Glycerol to solketal for Fuel Additive: Recent Progress in Heterogeneous Catalysts. *Energies*, vol. 12, no. 15, p. 2872, 25 Jul. 2019. DOI 10.3390/en12152872. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en12152872>.

FERRETTI, C. A.; SOLDANO, A.; APESTEGUIA, C. R.; DI COSIMO, J. I. Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on solid acid–base catalysts. *Chemical Engineering Journal*, vol. 161, no. 3, p. 346–354, 15 Jul. 2010. DOI 10.1016/j.cej.2009.07.041. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.041>.

GONÇALVES, M.; RODRIGUES, R. B.; BRAGA, A. H.; CARVALHO, W. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, vol. 181, p. 46–54, 1 Oct. 2016. DOI 10.1016/j.fuel.2016.04.083. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.083>.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; RUIZ-ROSAS, R.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Recent Inventions in Glycerol Transformations and Processing. *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, p. 11–21, 1 Jan. 2009. DOI 10.2174/2211334710902010011. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/2211334710902010011>.

Guido van Rossum. Disponível em: < [https://en.wikipedia.org/wiki/Guido\\_van\\_Rossum](https://en.wikipedia.org/wiki/Guido_van_Rossum) >. Acesso em: 15 junho 2023a.

GUNDUPALLI, M.P.; BHATTACHARYYA, D. Ethanol production from acid pretreated food waste hydrolysate using *Saccharomyces cerevisiae* 74D694



and optimizing the process using response surface methodology. *Waste Biomass Valor.* 10, 2019. 701–708p.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 8, p. 112–120, 1 Oct. 2016. DOI 10.1016/j.bcab.2016.08.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.08.014>.

History of Python. Disponível em: < [https://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_Python](https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_Python) >. Acesso em: 15 junho 2023b.

HUANG, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, Q. Preparation of the WOX/MCM-41 Solid Acid Catalyst and the Catalytic Performance for solketal Synthesis. *ACS Omega*, vol. 6, no. 5, p. 3875–3883, 30 Jan. 2021. DOI 10.1021/acsomega.0c05671. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05671>.

ISAHAK, W. nor R. W.; RAMLI, Z. A. C.; ISMAIL, M.; YARMO, M. A. Highly Selective Glycerol Esterification over Silicotungstic Acid Nanoparticles on Ionic Liquid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 25, p. 10285–10293, 11 Jun. 2014. DOI 10.1021/ie501110m. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie501110m>.

Katryniok, B.; Kimura, H.; Skrzynska, E.; Girardon, J. S.; Fongarland, P.; Capron, M.; Ducoulombier, R.; Mimura, N.; Paul, S.; Dumeignil, F. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol: Perspectives for High Value Chemicals. *Green Chem.* 2011, 13, 1960– 1979, DOI: 10.1039/c1gc15320j  
JOHNSON, D. D.; TACONI, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, vol. 26, no. 4, p. 338–348, 1 Dec. 2007. DOI 10.1002/ep.10225. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ep.10225>.

KHAYOON; HAMEED, B. H. Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni–Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst. *Applied Catalysis A-general*, vol. 464–465, p. 191–199, 1 Aug. 2013.

DOI 10.1016/j.apcata.2013.05.035. Disponivel em:  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.035>.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. R. W. Catalytic esterification of bioglycerol to value-added products. *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 31, no. 5, 1 Oct. 2015. DOI 10.1515/revce-2015-0004. Disponivel em:  
<https://doi.org/10.1515/revce-2015-0004>.

KONWAR, L. J.; SAMIKANNU, A.; MÄKI-ARVELA, P.; BOSTRÖM, D.; MIKKOLA, J.-P. Lignosulfonate-based macro/mesoporous solid protonic acids for acetalization of glycerol to bio-additives. *Applied Catalysis B-environmental*, vol. 220, p. 314–323, 1 Jan. 2018. DOI 10.1016/j.apcatb.2017.08.061. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.061>.

KOU, J.; LU, C.; WANG, J.; CHEN, Y.; XU, Z.; VARMA, R. S. Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 3, p. 1445–1514, 17 Jan. 2017. DOI 10.1021/acs.chemrev.6b00396. Disponivel em:  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00396>.

KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; FRANKOWSKI, M.; NOWINSKA, K. solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical*, vol. 426, p. 205–212, 1 Jan. 2017. DOI 10.1016/j.molcata.2016.11.018. Disponivel em:  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.018>.

KOWALSKA-KUS, J.; HELD, A.; NOWIŃSKA, K. Enhancement of the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolites for glycerol acetalization by mechanical grinding. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 117, no. 1, p. 341–352, 1 Feb. 2016. DOI 10.1007/s11144-015-0922-4. Disponivel em:  
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0922-4>.

LABAUZE G, VASSEUR D. Rubber composition for tire tread. U.S. Patents; 2004.

LI, L.; KORÁNYI, T. I.; SELS, B. F.; PESCARMONA, P. P. Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts.

Green Chemistry, vol. 14, no. 6, p. 1611, 1 Jun. 2012. DOI 10.1039/c2gc16619d. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2gc16619d>.

LI, Y.; ZAERA, F. Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts. Journal of Catalysis, vol. 326, p. 116–126, 1 Jun. 2015. DOI 10.1016/j.jcat.2015.04.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.009>.

LI, Z.; MIAO, Z.; WANG, X.; ZHAO, J.; ZHOU, J.; SI, W.; ZHUO, S. One-pot synthesis of ZrMo-KIT-6 solid acid catalyst for solvent-free conversion of glycerol to solketal. Fuel, vol. 233, p. 377–387, 1 Dec. 2018. DOI 10.1016/j.fuel.2018.06.081. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.081>.

MAKSIMOV, A. L.; NEKHAEV, A. I.; RAMAZANOV, D. N.; ARINICHEVA, Yu. A.; DZYUBENKO, A. A.; KHADZHIEV, S. N. Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols. Petroleum Chemistry, vol. 51, no. 1, p. 61–69, 1 Jan. 2011. DOI 10.1134/s0965544111010117. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/s0965544111010117>.

MANJUNATHAN, P.; MARADUR, S. P.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. Journal of Molecular Catalysis A-chemical, vol. 396, p. 47–54, 1 Jan. 2015. DOI 10.1016/j.molcata.2014.09.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.028>.

MARIS, E. P.; DAVIS, R. H. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. Journal of Catalysis, vol. 249, no. 2, p. 328–337, 25 Jul. 2007. DOI 10.1016/j.jcat.2007.05.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>.

MATHWORKS. Mathworks company. Disponível em: < [https://www.mathworks.com/company.html?s\\_tid=hp\\_ff\\_a\\_company](https://www.mathworks.com/company.html?s_tid=hp_ff_a_company) >. Acesso em: 25 junho 2023a.

MENEZES, F. M. F.; DE OLIVEIRA GUIMARAES, M.; DA SILVA, M. L. Highly Selective SnCl<sub>2</sub>-Catalyzed solketal Synthesis at Room Temperature. Industrial

& Engineering Chemistry Research, vol. 52, no. 47, p. 16709–16713, 13 Nov. 2013. DOI 10.1021/ie402240j. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie402240j>.

MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. *Clean Technol*, 3(1), 2021. 19–36.

MORRISON LR. Glycerol, in encyclopedia of chemical technology. New York: Wiley. 1994. 921–32.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; POIRIER, M.-A.; XU, C. A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening. *Applied Energy*, vol. 123, p. 75–81, 1 Jun. 2014a. DOI 10.1016/j.apenergy.2014.02.055. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.055>.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; GHAZIASKAR, H. S.; POIRIER, M.-A.; XU, C. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, vol. 117, p. 470–477, 30 Jan. 2014b. DOI 10.1016/j.fuel.2013.09.066. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>.

NREL. Disponível em: < <https://www.nrel.gov/docs/fy11osti/47504.pdf> >.

Acesso em: 20 junho 2023.

OECD SIDS Initial Assessment Report, Glycerol Cas No.56-81-5, Paris; 2002, Available in: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/56815.pdf>.

OECD/FAO. OECD-FAO (2016). *Agricultural outlook 2016-2025*. OECD Publishing, Paris. 10.1787/agr\_outlook-2015-en.

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chemistry*, vol. 11, no. 8, p. 1256, 3 Aug. 2009. DOI 10.1039/b905405g. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b905405g>.

PINDER, K. L. Fogler, H. S. “elements of chemical reaction engineering”, prentice-hall, englewood cliffs, New Jersey 07632, 1986, 769 pages. Price \$74.15 Canadian. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 65, no. 3, p.

526–527, 1 Jun. 1987. DOI 10.1002/cjce.5450650330. Available at: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450650330>.

Python - the language of today and tomorrow. Disponível em: < <https://pythoninstitute.org/about-python#:~:text=Python%20was%20created%20by%20Guido,called%20Monty%20Python's%20Flying%20Circus>. >. Acesso em: 15 junho 2023.

RAJKUMARI, K.; CHANGMAI, B.; MEHER, A. K.; VANLALVENI, C.; SUDARSANAM, P.; WHEATLEY, A. E. H.; ROKHUM, L. A reusable magnetic nanocatalyst for bio-fuel additives: the ultrasound-assisted synthesis of solketal. *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 5, no. 8, p. 2362–2372, 20 Apr. 2021. DOI 10.1039/d0se01900c. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0se01900c>.

RODRIGUES, R. B.; GONÇALVES, M.; MANDELLI, D.; PESCARMONA, P. P.; CARVALHO, W. Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups. *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, no. 8, p. 2293–2301, 1 Jan. 2014. DOI 10.1039/c4cy00181h. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4cy00181h>.

ROSSA, V.; DA S P PESSANHA, Y.; DÍAZ, G. C.; CÂMARA, L. D. T.; PERGHER, S. B. C.; ARANDA, D. A. G. Reaction Kinetic Study of solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 2, p. 479–488, 3 Jan. 2017. DOI 10.1021/acs.iecr.6b03581. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03581>.

SAIKIA, K.; RAJKUMARI, K.; MOYON, N. S.; BASUMATARY, S.; HALDER, G.; RASHID, U.; ROKHUM, L. Sulphonated biomass-based catalyst for solketal synthesis by acetalization of glycerol – A byproduct of biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, vol. 238, p. 107482, 1 Dec. 2022. DOI 10.1016/j.fuproc.2022.107482. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107482>.

SANDESH, S.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Utilization of renewable resources: Condensation of glycerol with acetone at room temperature catalyzed by organic–inorganic hybrid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis*

A-chemical, vol. 401, p. 73–80, 15 May 2015. DOI 10.1016/j.molcata.2015.02.015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.02.015>.

SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; KNIGHT, D. W.; CARLEY, A. F.; TIRUVALAM, R.; KIELY, C. J.; THOMAS, D.; HUTCHINGS, G. J. Oxidation of Glycerol to Glycolate by using Supported Gold and Palladium Nanoparticles. *Chemsuschem*, vol. 2, no. 12, p. 1145–1151, 21 Dec. 2009. DOI 10.1002/cssc.200900133. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/cssc.200900133>.

SEMWAL, S.; ARORA, A.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 3, p. 2151–2161, 1 Feb. 2011. DOI 10.1016/j.biortech.2010.10.080. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>.

SHARP, C.; RYAN, T. J.; KNOTHE, G. Heavy-Duty Diesel Engine Emissions Tests Using Special Biodiesel Fuels. [S. l.: s. n.], 2005. DOI 10.4271/2005-01-3671. Disponível em: <https://doi.org/10.4271/2005-01-3671>.

SIMÕES, M. R.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem*, vol. 5, no. 11, p. 2106–2124, 30 Oct. 2012. DOI 10.1002/cssc.201200335. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>.

The Reaction of Biodiesel: Transesterification | EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources. (n.d.). Disponível em:

<<https://www.eeducation.psu.edu/egee439/node/684>> Acesso em: 10 junho 2023

TIMOFEEVA, M.; PANCHENKO, V. N.; KRUPSKAYA, V. V.; GIL, A.; VICENTE, M. Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone. *Catalysis Communications*, vol. 90, p. 65–69, 1 Feb. 2017. DOI 10.1016/j.catcom.2016.11.020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.020>.

TRUCKINGINFO. Running-on-100-biodiesel-yeah-thats-happening. Disponível em: <<https://www.truckinginfo.com/10146888/running-on-100-biodiesel-yeah-thats-happening>>. Acesso em: 25 junho 2023.

VANNUCCI, J.; NICHIO, N. N.; POMPEO, F. solketal synthesis from ketalization of glycerol with acetone: A kinetic study over a sulfated zirconia catalyst. *Catalysis Today*, vol. 372, p. 238–245, 1 Jul. 2021. DOI 10.1016/j.cattod.2020.10.005. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.005>.

VICENTE, G.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MARTÍN, E. C. Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas. *Green Chemistry*, vol. 12, no. 5, p. 899, 1 Jan. 2010. DOI 10.1039/b923681c. Disponivel em: <https://doi.org/10.1039/b923681c>.

VOLL, F. A. P.; KRÜGER, R.; DE CASTILHOS, F.; CARDOZO-FILHO, L.; CABRAL, V. F.; NINOW, J. L.; CORAZZA, M. L. Kinetic modeling of lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 56, no. 3, p. 107–115, 1 Oct. 2011. DOI 10.1016/j.bej.2010.11.005. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2010.11.005>.

WAHYUDI, A. B.; KURNIAWAN, W.; HINODE, H. Utilization of Modified Red Mud as a Heterogeneous Base Catalyst for Transesterification of Canola Oil. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 50, no. 7, p. 561–567, 1 Jan. 2017. DOI 10.1252/jcej.16we337. Disponivel em: <https://doi.org/10.1252/jcej.16we337>.

WANG, L.; ZHANG, J.; YANG, S.; HU, F. B.; ZHU, L.; WU, Q.; ZHANG, H.; MENG, X.; XIAO, F.-S. Sulfonated hollow sphere carbon as an efficient catalyst for acetalisation of glycerol. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, vol. 1, no. 33, p. 9422, 1 Jan. 2013. DOI 10.1039/c3ta10956a. Disponivel em: <https://doi.org/10.1039/c3ta10956a>.

YANG, J.; LI, N.; SI, W. J.; ZHOU, J.; SUN, H. Synthesis of solketal with Catalyst Sulfonic Acid Resin. *Advanced Materials Research*, vol. 830, p. 176–179, 1 Oct. 2013. DOI 10.4028/www.scientific.net/amr.830.176. Disponivel em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.830.176>.

YONEDA T. Method for stabilizing oil-based thickening gel composition. U.S. Patents; 2009.

ZHOU, R.; JIANG, Y.; ZHAO, H.; YE, B.; WANG, L.; HOU, Z. Synthesis of solketal from glycerol over modified SiO<sub>2</sub> supported p-phenolsulfonic acid catalyst. Fuel, vol. 291, p. 120207, 1 May 2021. DOI 10.1016/j.fuel.2021.120207. Disponivel em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120207>.

ZULQARNAIN; YUSOFF, M. S.; AYOUB, M.; JUSOH, N.; ABDULLAH, A. Z. The Challenges of a Biodiesel Implementation Program in Malaysia. Processes, vol. 8, no. 10, p. 1244, 2 Oct. 2020. DOI 10.3390/pr8101244. Disponivel em: <https://doi.org/10.3390/pr8101244>.