

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Pedro Danenhauer Castellano Ambrosio Lopes**



ANÁLISE DE SUSTENTABILIDADE PARA PRODUÇÃO DE  
PROPILENO GLICOL A PARTIR DE GLICEROL EM  
COMPARAÇÃO COM PROCESSO CONVENCIONAL

RIO DE JANEIRO

2023

Pedro Danenhauer Castellano Ambrosio Lopes

Análise de Sustentabilidade para Produção de Propileno Glicol a Partir de Glicerol em Comparação com Processo Convencional

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico

Orientador(es): Raquel Massad Cavalcante  
André Ferreira Young

RIO DE JANEIRO

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

D179a Danenhauer Castellano Ambrosio Lopes, Pedro  
Análise de Sustentabilidade para Produção de  
Propileno Glicol a Partir de Glicerol em Comparação  
com Processo Convencional / Pedro Danenhauer  
Castellano Ambrosio Lopes. -- Rio de Janeiro, 2023.  
86 f.

Orientadora: Raquel Massad Cavalcante.  
Coorientador: André Ferreira Young.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. propileno glicol. 2. glicerol. 3.  
hidrogenólise. 4. métricas de sustentabilidade. I.  
Massad Cavalcante, Raquel, orient. II. Ferreira  
Young, André, coorient. III. Título.

Pedro Danenhauer Castellano Ambrosio Lopes

TÍTULO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em

---

Raquel Massad Cavalcante, Doutorado, Escola de Química UFRJ

---

André Ferreira Young, Doutorado, Escola de Química UFRJ

Rio de Janeiro

2023

*Dedico este trabalho ao meu eterno tio Marcelo Ambrosio, que estaria bastante feliz pela conquista e saberia que a quantidade de tinta gasta para imprimir minhas listas de exercícios em sua lan house, antes de eu entrar na faculdade, não foi em vão.*

## AGRADECIMENTOS

Queria primeiramente agradecer aos meus pais que sempre acreditaram e acompanharam os meus sonhos desde criança: primeiro, quando desejava ser jogador de futebol na infância, depois por deixá-los com o coração na mão quando fazia o trajeto Vargem Grande – Duque de Caxias nos tempos de IFRJ com apenas 15 anos de idade.

Ao falar dos tempos de escola técnica, jamais posso esquecer dos meus queridos amigos Rafael Eudes e Leandro Sepulvida, que assim como eu, se tornarão engenheiros químicos em breve. Estamos caminhando juntos desde os tempos de IF com as salas de aula sem ar-condicionado e com um calor de 40 °C que só a baixada fluminense é capaz de nos proporcionar.

Também quero lembrar de todos os amigos que fiz durante essa jornada de 6 anos dentro da Escola de Química, com menção especial a Thiago Garrot, Giovana Caxias e Victória Guimarães, com quem obtive laços mais fortes.

Outros familiares foram essenciais na minha trajetória, como os meus tios de Floripa que puderam me dar o suporte necessário para a continuidade do meu curso na UFRJ. Além deles, meu tio Rafael que sempre foi uma inspiração para mim em diversos aspectos.

Por fim, quero agradecer a minha namorada Geovanna, que, sem ajuda dela, seria muito mais difícil realizar este TCC. Seu conhecimento de escrita, estrutura de texto e principalmente, como organizar as referências bibliográficas, facilitaram muito o meu trabalho. E é claro, o suporte emocional oferecido por ela, que em meio a diversos momentos de desespero, medo e apreensão, foi essencial para superar tudo isso.

## RESUMO

LOPES, Pedro. **Análise de Sustentabilidade de Processos Gliceroquímicos para Produção de Propileno Glicol em Comparação com Processo Convencional**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso Graduação Engenharia Química - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Os combustíveis fósseis são as principais fontes para o atendimento da crescente demanda energética global. Porém, diversos países têm direcionado esforços para diminuir a dependência desses combustíveis de origem não renovável, visando um menor impacto ambiental em seus territórios. Neste contexto, o biodiesel se apresenta como uma alternativa de energia limpa e renovável. No cenário do Brasil, o biodiesel não possui vantagem econômica frente ao diesel de petróleo. Além disso, na transesterificação de triglicerídeos, um grande volume de glicerol é formado como subproduto. O glicerol pode ser empregado como um precursor de produtos que possuem maior valor agregado, como o propileno glicol (ou 1,2-propanodiol). Desta maneira, abre-se uma oportunidade para explorar melhor a cadeia de produção de biodiesel através da estimulação do mercado de glicerol. Uma análise técnico-econômica da produção de propileno glicol empregando o glicerol como matéria-prima foi realizada em um trabalho anterior, apresentando viabilidade econômica satisfatória para uma rota que utiliza hidrogênio oriundo de fonte externa, processo considerado “parcialmente verde”, e uma rota “verde”, com a reforma à vapor do glicerol adicional ao processo anterior para gerar hidrogênio necessário para suprir a demanda, produzindo propileno glicol renovável. Portanto, o objetivo deste trabalho foi comparar a sustentabilidade da produção de propileno glicol verde ou parcialmente verde a partir do glicerol com a sua rota de produção convencional, por meio de princípios e métricas de engenharia verde. O processo considerado “parcialmente verde”, realizando a hidrogenólise do glicerol com hidrogênio oriundo de fonte externa, obteve resultados mais satisfatórios na análise deste presente trabalho acerca do desempenho sustentável, já que este processo possui um gasto menor com insumos, equipamentos e outros custos inerentes ao processo menores, gerando custo de ciclo de vida menores e maior valor presente líquido. Para além, apesar do processo “parcialmente verde” ter uma emissão maior de CO<sub>2</sub> que o processo “verde”, esta diferença não é muito expressiva ao se comparar com o consumo de água de processo do projeto que produz hidrogênio mediante reforma à vapor do glicerol.

Palavras-chave: propileno glicol; glicerol; hidrogenólise; métricas de sustentabilidade.

## ABSTRACT

LOPES, Pedro. **Sustainability Analysis of Glycerochemical Processes for Propylene Glycol Production in Comparison with Conventional Process**. Rio de Janeiro, 2023.

Final Course Project Chemical Engineering graduation - Escola de Química,

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Fossil fuels are the main sources for meeting the growing global energy demand. However, several countries have motivated to reduce dependence on these fuels from non-renewable sources, aiming at a lower environmental impact in their territories. In this context, biodiesel presents itself as a clean and renewable energy alternative. In the Brazilian scenario, biodiesel does not have an economic advantage over petroleum diesel. Furthermore, in the transesterification of triglycerides, a large volume of glycerol is formed as a by-product. Glycerol can be used as a precursor to products that have greater added value, such as 1,2-propanediol (or propylene glycol). In this way, an opportunity is created to better explore the biodiesel production chain by stimulating the glycerol market. A technical-economic analysis of the production of propylene glycol using glycerol as raw material was carried out in a previous work, showing satisfactory economic viability for a route that uses hydrogen from an external source, a process considered “partially green”, and a “green” route, with steam reforming of glycerol in addition to the previous process to generate hydrogen needed to supply the demand, producing renewable propylene glycol. Therefore, the objective of this work was to compare the sustainability of the production of green or partially green propylene glycol from glycerol with its conventional production route, using green engineering principles and metrics. The process considered “partially green”, performing a hydrogenolysis of glycerol with hydrogen from an external source, obtained more satisfactory results in the analysis of this work about sustainable performance, since this process has a lower expense with inputs, equipment and other inherent costs to the process, generating lower life cycle costs and higher net present value. Furthermore, despite the “partially green” process having a higher CO<sub>2</sub> emission than the “green” process, this difference is not very expressive when compared with the consumption of process water of the project that produces hydrogen through steam reforming of the glycerol.

Keywords: propylene glycol; glycerol; hydrogenolysis; sustainability metrics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 Conversão de triglicerídeos em biodiesel (éster metílico) e glicerol. ....  | 18 |
| Figura 2.2 Produção de Biodiesel no Brasil no período de 2005-2021 .....   | 19 |
| Figura 2.3 Produção de Glicerina no Brasil no período de 2005-2021. ....   | 20 |
| Figura 2.4 Mercados consumidores de glicerol.....  | 21 |
| Figura 2.5 Rota de produção de óxido de propileno a partir da oxidação do propeno....  | 22 |
| Figura 2.6 Reação de formação do propileno glicol via hidratação do óxido de propileno<br>.....  | 25 |
| Figura 2.7 Reação de formação do propileno glicol através do uso de catalisadores<br>ácidos e metálicos.....                           | 25 |
| Figura 2.8 Reação de formação do propileno glicol através do uso de catalisadores<br>ácidos e metálicos.....                           | 26 |
| Figura 2.9 Diagrama que representa os três principais aspectos da sustentabilidade.....  | 31 |
| Figura 3.1 Metodologia desenvolvida .....  | 35 |
| Figura 3.2 Fluxograma do processo de produção de propileno glicol simulado por<br>Jiménez et al. (2020).....                           | 37 |
| Figura 3.3 Fluxograma do processo de produção de hidrogênio através da reforma do<br>glicerol simulado por Jiménez et al. (2020). .... | 39 |
| Figura 3.4 Fluxograma do processo de produção convencional de propileno glicol<br>apresentado por da Silva et al. (2017). ....         | 40 |
| Figura 4.1 Valores das métricas SI e CF .....  | 68 |
| Figura 4.2 Valores da métrica SD .....   | 69 |
| Figura 4.3 Mapa de Conformidade das GDCs .....   | 72 |
| Figura 4.4 Contribuições de Severidade (SC) e Graus de Sustentabilidade (SD) dos<br>processos analisados .....                         | 74 |

**LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 2.1 Propriedades do propileno glicol.....   | 23 |
| Tabela 2.2 12 Princípios de Engenharia Verde .....   | 33 |
| Tabela 3.1 Critérios de Projeto Verde .....  | 41 |
| Tabela 3.2 Métricas quantitativas .....  | 42 |
| Tabela 3.3 Dados de processo das alternativas analisadas .....   | 48 |
| Tabela 3.4 Energias envolvidas nos processos .....   | 50 |
| Tabela 3.5 Potência demandada e consumo de energia nos processos .....   | 51 |
| Tabela 3.6 Preços de matérias-primas, produto e eletricidade .....   | 53 |
| Tabela 3.7 Correlações para os cálculos dos custos de manutenção e serviço.....                                  | 54 |
| Tabela 3.8 Dados econômicos dos processos gliceroquímicos calculados .....                                       | 55 |
| Tabela 3.9 Dados econômicos do processo convencional.....  | 56 |
| Tabela 4.1 Matriz GD .....   | 57 |
| Tabela 4.2 Pontuações das GDCs e justificativas da hidrogenólise do glicerol.....                                | 58 |
| Tabela 4.3 Pontuações das GDCs e justificativas da reforma a vapor seguida da<br>hidrogenólise do glicerol ..... | 61 |
| Tabela 4.4 Pontuações das GDCs e justificativas do processo convencional .....                                   | 64 |
| Tabela 4.5 Métricas quantitativas calculadas .....   | 66 |
| Tabela 4.6 Métricas quantitativas normalizadas.....  | 67 |
| Tabela 4.7 Matriz MN .....   | 67 |

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

|                 |   |
|-----------------|---|
| ANP             | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ANEEL           | Agência Nacional de Energia Elétrica                        |
| CEOL            | Custo de Gerenciamento de Fim de Vida                       |
| CF              | Fator de Criticalidade                                      |
| CI              | <i>Carbon Intensity</i>                                     |
| CNPE            | Conselho Nacional de Política Energética                    |
| COP             | Custo de Operação   |
| CP              | Custo de Aquisição  |
| CSM             | Custo de Serviço e Manutenção                               |
| EEI             | Intensidade de Energia Elétrica                             |
| FC <sub>i</sub> | Fluxo de Caixa no iésimo período futuro                     |
| GDC             | <i>Green Design Criteria</i>                                |
| GDCI            | <i>Green Degree Criticality Index</i>                       |
| HTS             | Reação de <i>Shift</i> em Alta Temperatura                  |
| LTS             | Reação de <i>Shift</i> em Baixa Temperatura                 |
| LCC             | Análise de custo do ciclo de vida                           |
| MCA             | Análise multicritério                                       |
| MGDCI           | <i>Matriz of Green Degree Criticality Indexes</i>           |
| OPEP            | Organização dos Países Exportadores de Petróleo             |
| PCH             | Propileno-cloro-hidrina                                     |
| PFR             | <i>Plug Flow Reactor</i>                                    |
| PNPB            | Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel            |
| PSA             | <i>Pressure Swing Adsorption</i>                            |

|      |                                  |
|------|----------------------------------|
| PWV  | <i>Policy Weight Vector</i>      |
| RSI  | Retorno Sobre Investimento       |
| SC   | Contribuição de Severidade       |
| SD   | Grau de Sustentabilidade         |
| SI   | Índice de Severidade             |
| SM   | Matriz de Severidade             |
| SRR  | <i>Steam Reforming Reactions</i> |
| TEI  | Intensidade de Energia Térmica   |
| VPL  | Valor Presente Líquido           |
| WGSR | <i>Water-Gas Shift Reaction</i>  |
| WI   | <i>Water Intensity</i>           |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 15 |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 17 |
| 2.1   | Biodiesel .....  | 17 |
| 2.2   | Matérias-Primas para Produção de Propileno Glicol.....                         | 19 |
| 2.2.1 | Glicerol .....   | 19 |
| 2.2.2 | Óxido de Propileno .....   | 22 |
| 2.3   | Propileno glicol.....  | 23 |
| 2.4   | Rotas de Produção do Propileno glicol.....                                     | 26 |
| 2.4.1 | Hidrogenólise do glicerol .....  | 26 |
| 2.4.2 | Reforma a vapor do glicerol .....  | 28 |
| 2.5   | Métricas de Sustentabilidade .....   | 30 |
| 2.5.1 | Princípios de engenharia verde .....   | 32 |
| 3     | METODOLOGIA.....   | 35 |
| 3.1   | Processos Analisados.....  | 36 |
| 3.1.1 | Hidrogenólise com hidrogênio de fonte externa.....                             | 36 |
| 3.1.2 | Reforma do glicerol para produção de hidrogênio .....                          | 38 |
| 3.1.3 | Processo convencional de produção de propileno glicol.....                     | 39 |
| 3.2   | Métricas qualitativas e quantitativas.....                                     | 40 |
| 3.3   | Análise multicritério .....  | 43 |
| 3.3.1 | Pontuação das alternativas de processo com relação aos GDC.....                | 43 |
| 3.3.2 | Pontuação das alternativas de processo de acordo com as métricas quantitativas | 44 |
| 3.3.3 | Cálculo da matriz de severidade (SM).....                                      | 45 |
| 3.3.4 | Cálculo do fator de criticalidade e o grau de sustentabilidade .....           | 46 |
| 3.3.5 | Cálculo da contribuição de severidade .....                                    | 47 |
| 3.4   | Dados dos processos para cálculo de métricas ambientais .....                  | 48 |
| 3.5   | Dados das análises financeiras dos processos .....                             | 51 |
| 4     | RESULTADOS .....   | 57 |
| 4.1   | Pontuação das métricas qualitativas .....                                      | 57 |
| 4.2   | Pontuações das métricas quantitativas.....                                     | 66 |
| 4.3   | Índice de Severidade, Fator de Criticalidade e Grau de Sustentabilidade.....   | 68 |
| 4.4   | Análise e discussão dos resultados .....                                       | 69 |
| 4.4.1 | Comparação com processo convencional.....                                      | 70 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 4.4.2 | Comparação entre processos gliceroquímicos.....                       | 72 |
| 4.4.3 | Contribuição de cada métrica para a análise de sustentabilidade ..... | 74 |
| 5     | CONCLUSÃO .....   | 76 |
|       | REFERÊNCIAS .....   | 77 |
|       | APÊNDICE A - CUSTOS DE SERVIÇO E MANUTENÇÃO DETALHADOS.....           | 86 |

## 1 INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão suprem acima de 80% da demanda mundial de energia, o que torna a humanidade bastante dependente dessas fontes energéticas não renováveis (AGHBASHLO et al., 2021). Neste cenário, o alto consumo de combustíveis fósseis tem sido um desafio contemporâneo, uma vez que esse consumo tem corroborado na deterioração do meio-ambiente, além de trazer problemas relacionados à saúde humana em diversas sociedades no mundo (PRAKASH MARAN; PRIYA, 2015).

Os danos ambientais e antrópicos, aliado ao fato dos combustíveis fósseis não renováveis estarem situados em regiões específicas do mundo, leva à consideração de combustíveis de fontes renováveis (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). As energias renováveis possui vantagens ambientais em comparação aos combustíveis fósseis com relação à emissão de gases poluentes e de efeito estufa (ELLABBAN; ABURUB; BLAABJERG, 2014). Neste contexto, há um engajamento da comunidade científica em investigar recursos energéticos renováveis, dentre os quais o biodiesel tem se destacado como opção ao diesel fóssil.

Na reação de transesterificação para produção de biodiesel, o glicerol é o principal coproduto gerado, correspondendo a 10% do volume total (PEITER et al., 2016). Desta maneira, este subproduto precisa ser vendido ou aproveitado de alguma maneira, a fim de evitar o descarte incorreto, o que o tornaria um potencial poluente ambiental (SANDER et al., 2018). O glicerol tem diversas aplicações industriais como no ramo de cosméticos, alimentos, medicamentos e indústria química no geral (PEITER et al., 2016). Entretanto, a demanda do mercado brasileiro de glicerol não tem sido capaz de escoar o grande volume gerado na indústria de biodiesel, o que acarreta uma desvalorização deste produto (ADHIKARI et al., 2007).

Assim, é imperativa a ampliação de investimentos em indústrias e pesquisas científicas com a finalidade de desenvolver rotas químicas que convertam o glicerol excedente no Brasil em compostos com maior valor agregado, como o propileno glicol. Tal produto tem utilidade direcionada à indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos. Para além, tem utilidade como tensoativo, agente anticongelante, solvente e pode estar contido em formulação de detergentes (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020). O propileno glicol pode ser formado através da hidrogenólise catalítica do glicerol, processo que se mostra potencialmente mais sustentável que a rota petroquímica

convencional, através da hidrólise do óxido de propileno (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo a aplicação de métricas quantitativas e qualitativas visando avaliar a sustentabilidade da produção de propileno glicol a partir do glicerol em comparação com o processo convencional. Duas alternativas processuais foram simuladas através da ferramenta Aspen HYSYS® v8.8 por Jiménez et al. (2020). Dentre estas, uma consiste na hidrogenólise do glicerol em meio catalítico com hidrogênio proveniente de uma fonte externa (chamado pelos autores de processo “parcialmente verde”), e na outra o hidrogênio é produzido através da reforma a vapor do próprio glicerol (processo “100% verde”). A metodologia de avaliação de sustentabilidade aplicada neste trabalho consiste numa combinação de critérios de design verde (*Green Design Criteria*) propostos por Araújo et al. (2015) e métricas quantitativas simples de aspectos ambientais e econômicos. Essa combinação gera uma análise multicritério que consiste em uma abordagem estruturada que possibilita determinar qual das alternativas é mais sustentável.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biodiesel

Durante o último século, o petróleo foi o combustível fóssil mais empregado para fins energéticos, impulsionando a indústria e os setores agrícolas e de transporte no país (MOTA; GONÇALVES, 2009). Porém, combustíveis fósseis causam poluição atmosférica implicando em efeitos nocivos ao meio ambiente, como chuva ácida, *smog* e efeito estufa, não obstante podem causar efeitos antrópicos negativos como doenças respiratórias e alergias (DRUMM et al., 2014).

Dentre um universo de produtos derivados do petróleo, o diesel é o combustível mais consumido e sua demanda tem crescido continuamente em todo o planeta por ser mais econômico que a gasolina para veículos de grande porte (AGHBASHLO et al., 2021). Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), até 2040 a demanda de óleo diesel atingirá 5,7 milhões de barris por dia. Este aumento está diretamente associado ao crescente número de veículos leves e pesados movidos a diesel, os quais são empregados nos setores industriais e de transporte (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

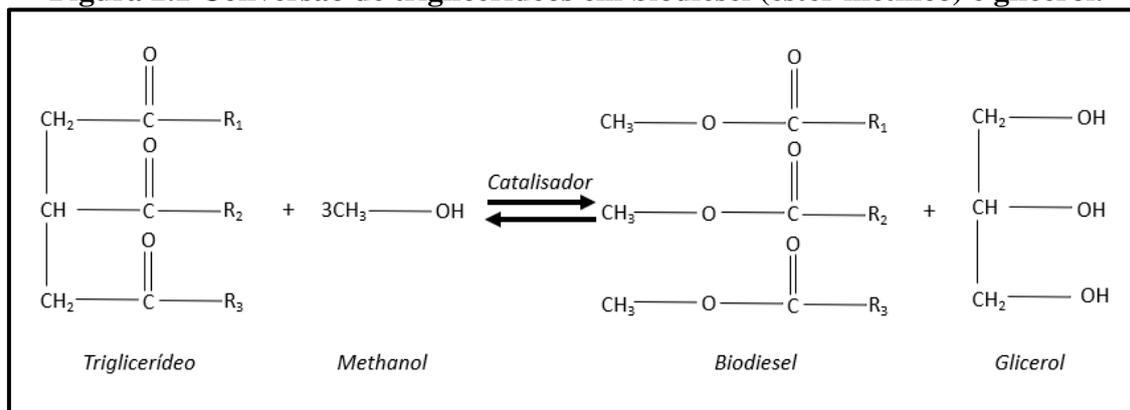
Surge assim a necessidade de soluções alternativas frente aos combustíveis oriundos do petróleo. Os biocombustíveis aparecem como uma alternativa viável por conta de sua biodegradabilidade e por possuírem baixo teor de compostos aromáticos e de enxofre, o que os torna menos agressivos ao meio ambiente. Desta maneira, biocombustíveis como etanol e biodiesel deixaram o status de promissores para serem uma realidade na substituição parcial ou total de derivados de petróleo em motores a combustão (VIDAL, 2019).

Como alternativa sustentável ao diesel, o biodiesel pode ser produzido via diversos recursos como óleos vegetais, resíduos de gordura animal, lodo oleoso de origem fabril, lodo de esgoto e óleo de cozinha usado (OLKIEWICZ et al., 2016). O biodiesel não possui enxofre, não produzindo óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) durante a combustão. Também produz menos monóxido de carbono, partículas e hidrocarbonetos gasosos em sua combustão (HASAN; RAHMAN, 2017). Diante de tais vantagens, muitos países têm incentivado a produção deste biocombustível alternativo visando uma diminuição da

dependência e do consumo de combustíveis fósseis.

A principal rota de produção de biodiesel é através da reação química de transesterificação dos triglicerídeos presentes nas matérias-primas citadas com álcoois, normalmente metanol. Nessa reação, além do biodiesel, gera-se como subproduto principal o glicerol (REZANIA et al., 2019). Essa reação pode ser conduzida via catálise ácida, alcalina, ou então através de enzimas catalíticas (SOKAČ et al., 2020). A Figura 2.1 mostra a reação de transesterificação formando o biodiesel.

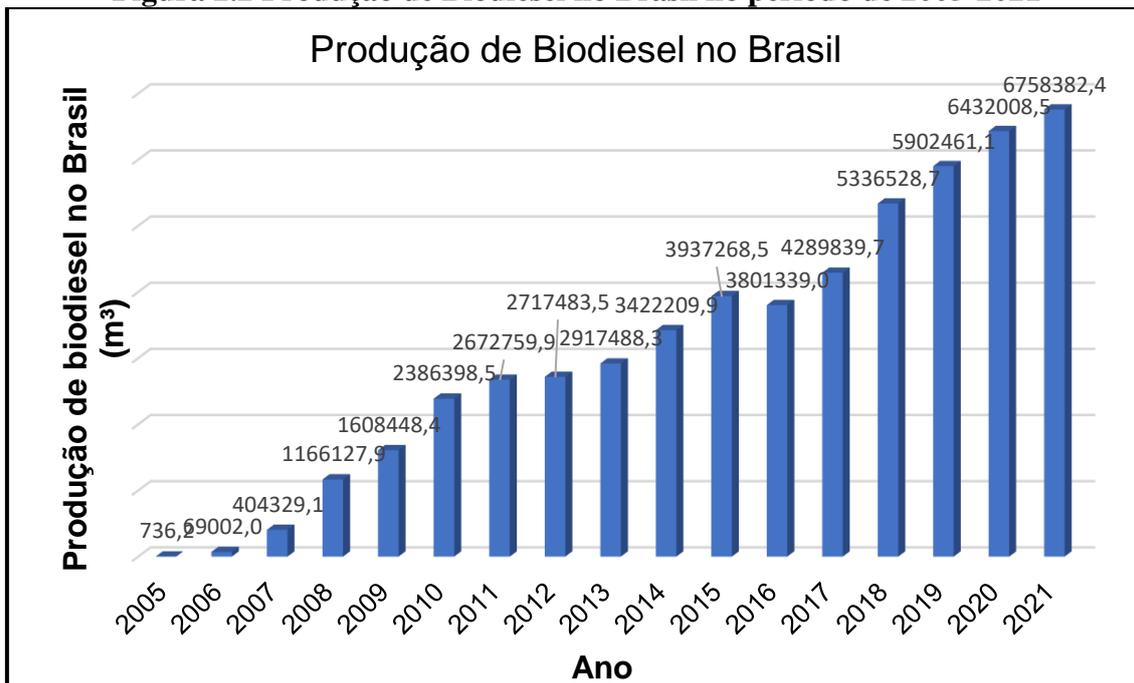
**Figura 2.1 Conversão de triglicerídeos em biodiesel (éster metílico) e glicerol.**



Fonte: Elaborado pelo autor com informações de REZANIA et al. (2019).

A produção de biodiesel no Brasil passou a ter relevância e crescimento significativo a partir de 2005 com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que passou a ter como função a viabilização da produção de biodiesel no território nacional, promovendo a diversificação das matérias-primas e garantindo a segurança de seu suprimento (PINHO; TEIXEIRA, 2005). Em 2018, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), autorizou a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) fixar o percentual obrigatório de biodiesel no diesel de 10% (B10), com aumento gradativo para 15% no ano de 2023. Entretanto, a obrigatoriedade hoje encontra-se provisoriamente em 10% por conta da redução aprovada de caráter excepcional de 12% para 10% em 2020 (GOMES, 2020). O aumento da produção anual de biodiesel em metros cúbicos no Brasil pode ser analisado na Figura 2.2

**Figura 2.2 Produção de Biodiesel no Brasil no período de 2005-2021**



Fonte: Autoria própria, com base em dados da ANP (2021).

Além da necessidade de minimizar a emissão dos gases de efeito estufa por conta dos poluentes veiculares, a busca pelo desenvolvimento da produção de biodiesel no Brasil também visa diminuir a dependência externa de petróleo com objetivo de se obter uma melhor vantagem na balança comercial (LEITE; LEAL, 2007).

O aumento da produção de biodiesel no Brasil na última década gerou um excesso de glicerol no mercado, criando a necessidade de novas tecnologias a fim de dar destino ao glicerol excedente. A produção de glicerol como subproduto do biodiesel permite novas rotas para o aproveitamento desse biocombustível (PEITER et al., 2016).

## 2.2 Matérias-Primas para Produção de Propileno Glicol

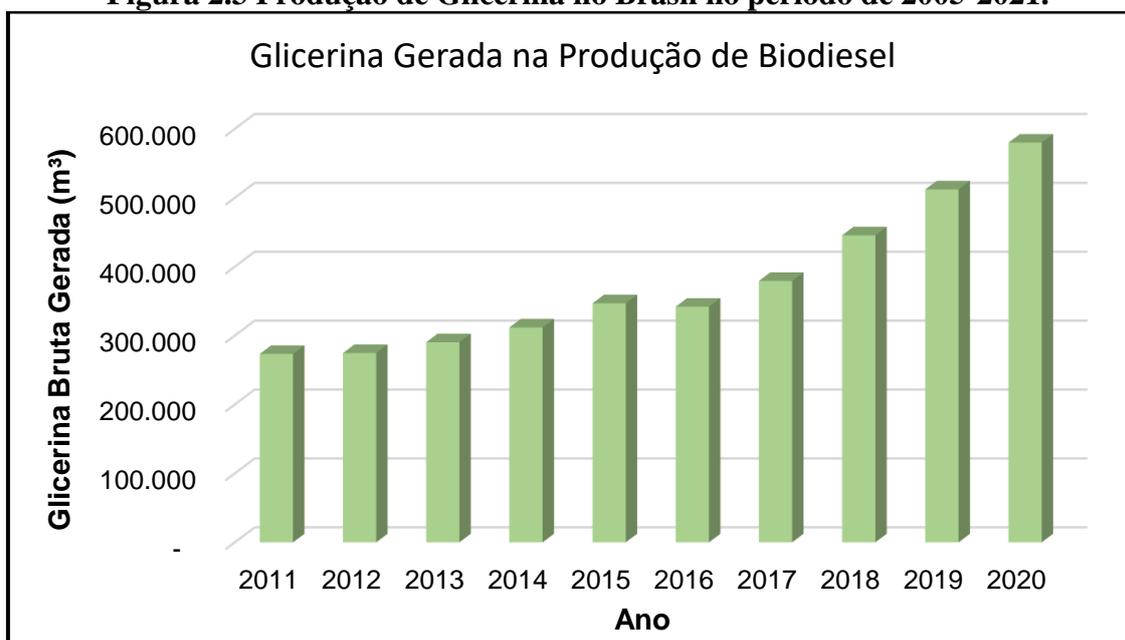
### 2.2.1 Glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um álcool trihidroxilado. Apresenta-se líquido e

viscoso em temperatura ambiente (25 °C). É higroscópico, translúcido, pouco solúvel em certos solventes orgânicos, insolúvel em hidrocarbonetos e totalmente solúvel em água e etanol (PEREIRA, 2018). Ademais, possui propriedades organolépticas como um gosto adocicado e inodoro (COSTA; CHAVES; ROCHA, 2021).

O glicerol bruto (ou glicerina) é um subproduto da reação de transesterificação do biodiesel. Com a crescente produção de biodiesel no Brasil, como é possível analisar no Figura 2.3, tem ocorrido um excesso de oferta no mercado brasileiro de glicerina.

**Figura 2.3 Produção de Glicerina no Brasil no período de 2005-2021.**



Fonte: Elaboração do autor com base nos dados fornecidos pelo site da ANP (2020)

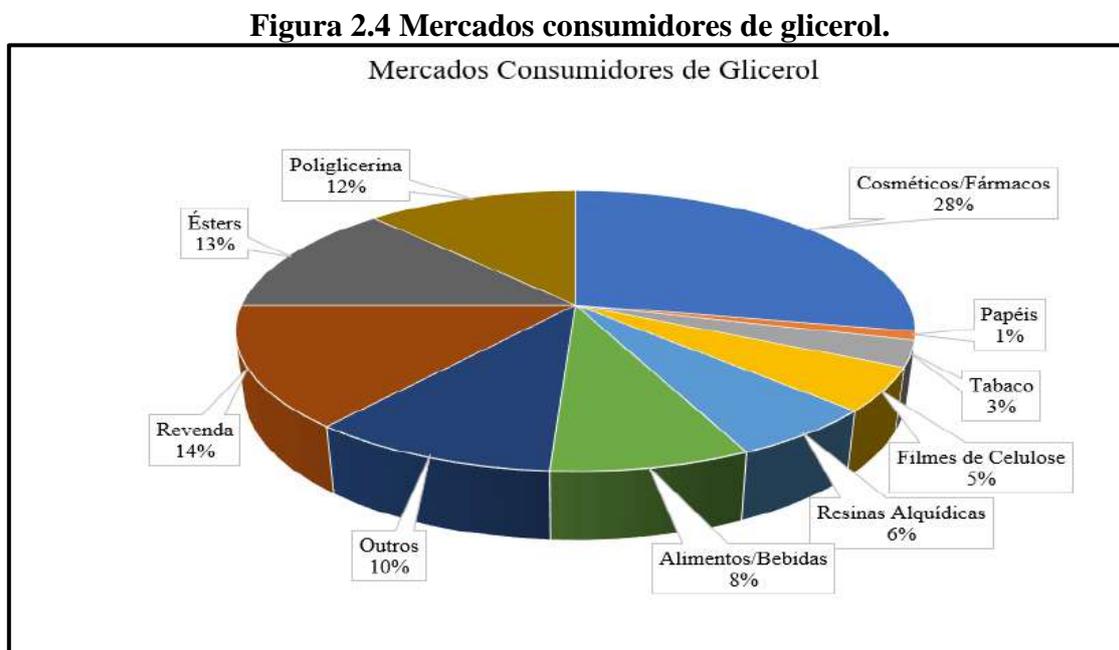
A glicerina como subproduto da reação de produção de biodiesel pode conter certas impurezas em sua composição, como ácidos graxos livres, ésteres metílicos ou etílicos, água, além de outras substâncias que são capazes de comprometer a qualidade do produto, o que leva à necessidade de haver processos de purificação em consonância com a finalidade comercial da glicerina (DA CRUZ et al., 2021).

Glicerina bruta é definida como a fração rica em glicerol posterior à separação do biodiesel. Neste caso, o glicerol deve estar presente em um teor por volta de 75%. A partir da glicerina bruta, passando pelo processo de neutralização do catalisador da reação de transesterificação e remoção de ácidos graxos, forma-se a glicerina “loira”, que possui cerca de 80% do glicerol molecular. Para além, há a glicerina de grau técnico, que possui em torno de 88-98% de glicerol, podendo ser empregada na indústria de produção de

materiais poliméricos. Entretanto para as indústrias farmacêutica e cosmética, a glicerina com teor acima de 99,5% é utilizada; e a indústria de alimentos utiliza como aditivo alimentício glicerina com teor acima de 99,7% de glicerol (CUSTÓDIO et al., 2022).

Na indústria de cosméticos, o glicerol pode ser empregado na composição de pastas de dentes, desodorantes, batons, maquiagem e cremes de pele por conta de sua característica não tóxica. Na indústria alimentícia o glicerol é muito importante pois esse produto pode atuar como conservante de bebidas e alimentos, espessante de molhos e sobremesas, além de atuar como umectante na fabricação de balas, refrigerantes e doces (BIODIESELBR, 2006; PEITER et al., 2016).

Outro mercado em que o glicerol se faz presente é a indústria de fármacos, onde este pode ser utilizado para a formulação de antibióticos, antissépticos, xaropes, anestésicos e cápsulas. Por fim, também tem utilidade no processamento de tabaco, no auxílio da flexibilidade e lubrificação de fibras de tecidos, na fabricação de tintas e resinas, e, principalmente, como reagente da síntese de propileno glicol (BIODIESELBR, 2006; PEITER et al., 2016). A Figura 2.4 apresenta uma distribuição das aplicações mais comuns da glicerina.



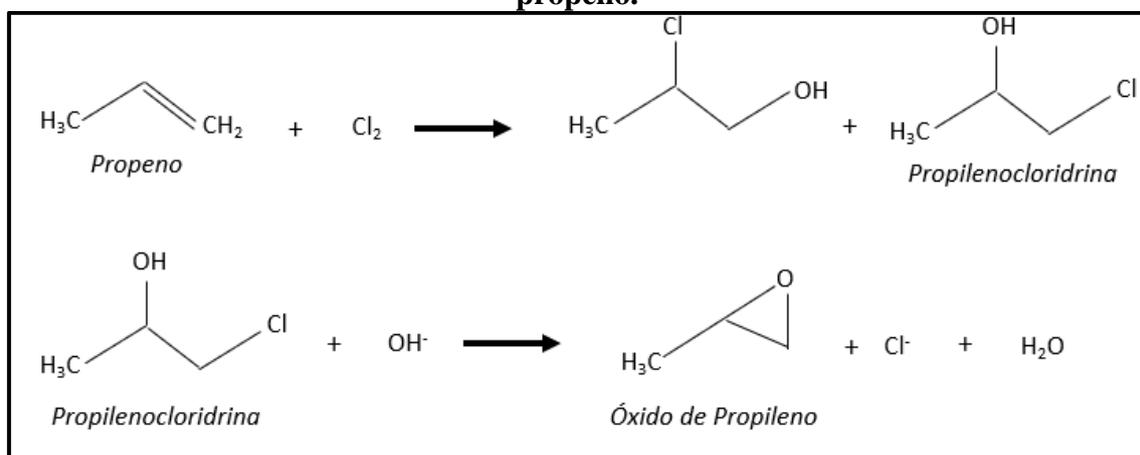
Fonte: Elaboração própria, com base em Peiter et al. (2016)

### 2.2.2 Óxido de Propileno

O óxido de propileno ( $C_3H_6O$ ) é um líquido incolor, com alta volatilidade em pressão ambiente, possuindo ponto de ebulição relativamente baixo ( $34,2\text{ }^\circ\text{C}$ ). Tem inflamabilidade, reatividade e toxicidade elevadas, o que o caracteriza como um material perigoso, sendo necessárias precauções de segurança em seu manuseio. Em presença de vapor d'água, forma uma mistura explosiva (ESPALLARGAS et al., 2019).

O óxido de propileno é um éter que pode ser produzido via reação de hidrocloreção do propeno vindo da rota petroquímica. Esse processo ocorre em duas etapas: primeiramente ocorre a síntese do propileno-cloro-hidrina (PCH), posteriormente o PCH é submetido a uma desidrocloreção, formando o óxido de propileno. Por fim, o óxido de propileno é purificado e a água formada é tratada. A Figura 2.5 mostra a rota convencional de produção de óxido de propileno.

**Figura 2.5 Rota de produção de óxido de propileno a partir da oxidação do propeno.**



Fonte: Elaboração própria com base nas informações de Jiménez et al. (2020)

O mercado global de óxido de propileno foi estimado em US\$ 14,4 bilhões em 2020 e possui projeção para alcançar US\$ 18,8 bilhões até 2027 mediante uma taxa de crescimento 3,9% a cada ano para o período de 2020-2027 (GHANNADZADEH; TARIGHALESAMI, 2022). Anualmente produz-se aproximadamente 10 milhões de toneladas de óxido de propileno no mundo. Cerca de 70% dessa produção é destinado à geração de polióis poliéteres matérias-primas para poliuretanos, já aproximadamente 17% são usados para a produção de propileno glicol, que posteriormente é empregado como

matéria-prima para produção de poliésteres instaurados, além da produção de aditivos cosméticos e alimentícios (KAWABATA; YAMAMOTO, 2019).

### 2.3 Propileno glicol

O propileno glicol, também conhecido por 1,2-propanodiol, é um álcool alifático, sendo um composto orgânico líquido, incolor, inodoro e possuindo alta viscosidade. Tem como característica a higroscopia e miscibilidade com água, clorofórmio, álcoois e acetona. Além disso, não possui toxicidade e não é cancerígeno (FIUME et al., 2012). Algumas propriedades desse composto orgânico podem ser analisadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1 Propriedades do propileno glicol**

| Propriedades          | Valores                 |
|-----------------------|-------------------------|
| Fórmula Molecular     | $C_3H_8O_2$             |
| Massa molar           | 76,10 g/mol             |
| Densidade             | 1,036 g/cm <sup>3</sup> |
| Ponto de fusão        | -59 °C                  |
| Ponto de ebulição     | 188,2 °C                |
| Condutividade térmica | 0,34 W/mK               |

Fonte: DOW, (2022)

O propileno glicol possui versatilidade, permitindo sua aplicação em diversos segmentos como na indústria de alimentos, tabaco, farmacêutica, de tintas e cosméticos. Suas aplicações mais usuais são (NASCIMENTO et al., 2017):

- Solvente em aromas, úteis na indústria de fragrâncias e essências;
- Umectante na composição de resinas naturais;
- Solvente na formulação de xaropes e fármacos que contém ingredientes solúveis em água;

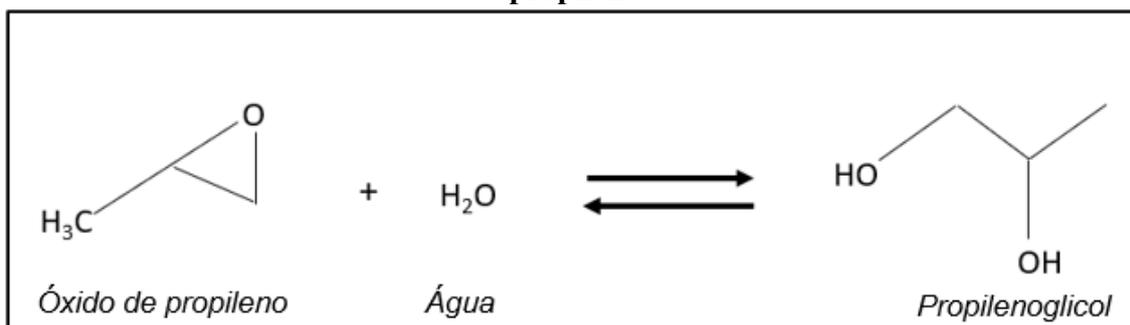
- Agente de acoplamento na composição de cosméticos como filtros solares, cremes de barbear, xampus e outros produtos deste seguimento;
- Fluido para transferência de calor para baixas temperaturas em sistemas de resfriamento (trocadores de calor) em indústrias alimentícias;
- Solvente para composição de tintas de impressão;
- Estabilizante de espumas em cremes de barbear;
- Composição de sistemas hidráulicos de freios;
- Umectante em alimentos como o coco ralado.

Industrialmente, o propileno glicol pode ser produzido através da rota convencional a partir de reagente petroquímico, no caso o propeno, por meio da hidratação do óxido de propileno; ou via hidrogenólise do glicerol, que se apresenta como uma alternativa potencialmente mais sustentável dado o caráter total ou parcialmente renovável de suas matérias-primas (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020).

Na América Latina, apenas a DOW<sup>®</sup> produz o propileno glicol em escala industrial com uma planta situada no polo industrial de Aratu, na Bahia. Esta planta química produz propileno glicol através da rota convencional a partir do óxido de propileno (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020). Em 2010, a empresa Archer Daniels Midland construiu uma planta situada na cidade de Decatur, estado de Illinois, nos Estados Unidos, que começou a operar a primeira planta de fabricação de propileno glicol via rota sustentável, ou seja, a partir do glicerol proveniente do biodiesel (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011). Essa indústria foi projetada para produzir 100 mil toneladas de propileno glicol anualmente e fabrica o propileno glicol com 99,5% de pureza.

O propileno glicol é gerado pela hidrólise do óxido de propileno, reação que pode ser realizada sem catalisador, ou então catalisada por ácidos ou bases, como mostrado na Figura 2.6. Nessa reação é empregado um grande excesso de água para conversão do óxido de propileno. O produto dessa reação consiste em uma mistura de mono-, di- e tri-propileno glicóis. (CARVALHO, 2016).

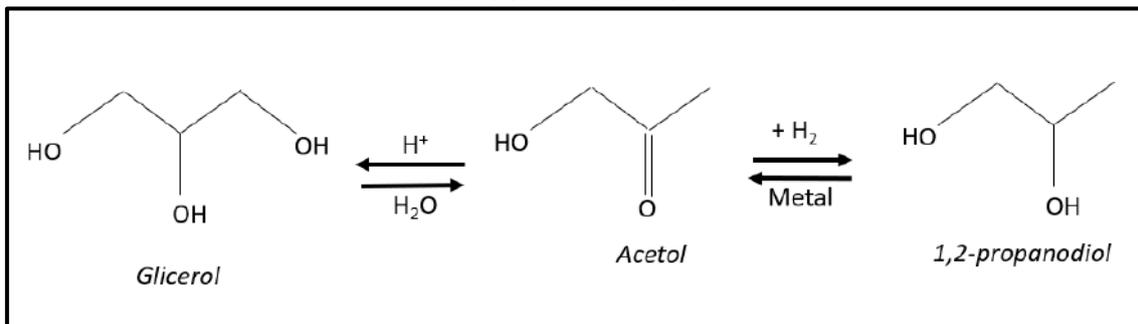
**Figura 2.6 Reação de formação do propileno glicol via hidratação do óxido de propileno**



Fonte: Elaboração própria com base em informações de Carvalho (2016)

O propileno glicol pode ser sintetizado a partir do glicerol através do emprego de catalisadores ácidos e metálicos, de modo que o primeiro tem a função de desidratar o glicerol, enquanto o segundo catalisa a hidrogenação do acetol formado após a ação do catalisador ácido, como mostrado na Figura 2.7 (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

**Figura 2.7 Reação de formação do propileno glicol através do uso de catalisadores ácidos e metálicos.**



Fonte: Elaboração própria, com base em Nakagawa e Tomishige (2011b)

O mercado de propileno glicol foi avaliado em US\$ 4,14 bilhões em 2021 e deve atingir US\$ 5,84 bilhões até 2029, registrando uma taxa de crescimento composta de 4,40% durante o período de previsão de 2022 a 2029 (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2022). Esse crescimento está atrelado a um aumento de demanda no setor de transportes - uma vez que o propileno glicol é na composição de sistemas hidráulicos de freios - e no setor alimentício.

No cenário nacional, o Brasil ainda importa grande quantidade de propileno glicol (SIMÃO; BENIGNO, 2017). Assim, estudos que procurem encontrar viabilidade técnica, econômica e ambiental para a produção de propileno glicol no Brasil podem significar uma oportunidade economicamente interessante.

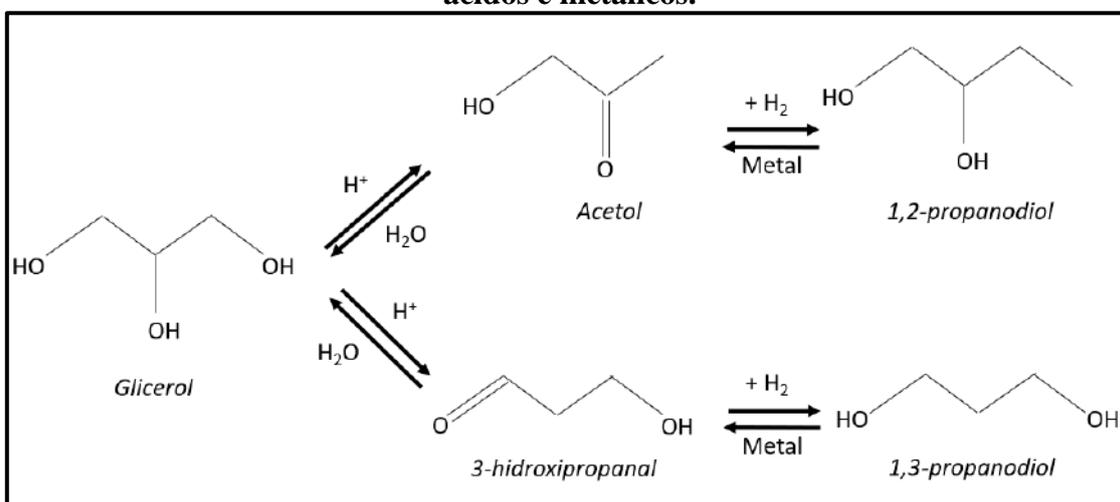
## 2.4 Rotas de Produção do Propileno glicol

### 2.4.1 Hidrogenólise do glicerol

Os termos mais usados na literatura para descrever a reação formadora de propileno glicol a partir do glicerol são hidredesoxigenação seletiva e hidrogenólise, sendo este último o mais empregado (VASILIADOU; LEMONIDOU, 2015). A hidrogenólise é uma reação de redução que ocorre mediante a quebra de uma ligação química pela ação de hidrogênio (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

A hidrogenólise do glicerol é, em geral, direcionada ao 1,2-propanodiol (propileno glicol) e ao 1,3-propanodiol, como mostra a Figura 2.8. A hidrogenólise mais severa do glicerol também pode levar ao 1-propanol, 2-propanol, propeno e propano, que são produtos da remoção completa dos átomos de oxigênio da molécula do glicerol (MOTA; PINTO, 2017).

**Figura 2.8** Reação de formação do propileno glicol através do uso de catalisadores ácidos e metálicos.



Fonte: Elaboração própria, com base em Mota e Pinto (2017)

Mota e Pinto (2017) investigaram a transformação do glicerol em propileno glicol através da hidrogenólise e, no estudo realizado, atestou-se a conversão de aproximadamente 100% para todos os catalisadores testados, entretanto a seletividade na formação de produtos teve variação de acordo com o tipo de catalisador empregado. O

mecanismo de reação supõe o emprego de óxido metálico ou então centros metálicos, além de sítios ácidos do suporte. O glicerol é inicialmente desidratado nos sítios ácidos a acetol, que é então hidrogenado a 1,2 propanodiol (MOTA; PINTO, 2017).

Os sistemas catalíticos mais eficientes usados para hidrogenólise seletiva de glicerol para propileno glicol incluem catalisadores de metais nobres como o rutênio e a platina. Além disso, diversos metais não nobres como cobre, níquel e cobalto podem compor os catalisadores, com destaque para a alta seletividade que os catalisadores a base de Cu possuem em prol da produção de propileno glicol (VASILIADOU; LEMONIDOU, 2015).

Para a conversão seletiva de glicerol a propileno glicol, dois mecanismos são amplamente aceitos: desidratação-hidrogenação e desidrogenação-desidratação-hidrogenação. O mecanismo de reação depende dos diferentes sistemas catalíticos e condições de reação, como o pH da reação e a origem do H<sub>2</sub>. No entanto, é bastante claro que em ambiente ácido o primeiro mecanismo ocorre, enquanto para o segundo as condições básicas são essenciais (VASILIADOU; LEMONIDOU, 2015). A forma de se conduzir a reação também possui importância: um processo contínuo em fase líquida parece ser vantajoso em comparação com a operação descontínua e em fase gasosa (BALARAJU et al., 2009).

Cesale et al. (1994) patentearam uma metodologia de hidrogenação do glicerol em fase líquida com a utilização de catalisadores de cobre e zinco, além de catalisador de sulfato de rutênio a uma pressão de 150 bar e uma faixa de temperatura compreendida entre 240 – 270 °C. Schuster et al. (1995) apresentaram também uma patente que consiste em um método que acarretou no rendimento de 95% de propileno glicol em condições como pressão de 250 bar e temperatura de 250 °C.

Há na literatura alguns estudos que indicam resultados interessantes para a reação em fase gasosa. Chiu et al. (2008) investigou a hidrogenólise em fase vapor de glicerol a acetol empregando catalisador de cromito de cobre (Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) em um reator de fluxo de leito empacotado. Nessas condições, houve uma redução significativa de subprodutos indesejados, além de aumentar o rendimento de propileno glicol.

Além da disponibilidade de diferentes catalisadores e condições operacionais para hidrogenólise do glicerol, uma questão interessante é a origem do hidrogênio. Com relação a essa questão, Jiménez et al. (2020) simulou duas plantas de produção de propileno glicol, uma com o hidrogênio provindo de uma fonte externa e outra com o H<sub>2</sub> produzido em processo de reforma a vapor do glicerol. Ambas as simulações foram

realizadas empregando o *software* Aspen HYSYS® v8.8.

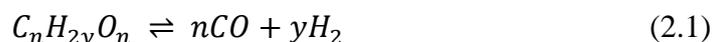
Tendo em vista a diversidade de processos mediante a disponibilidade de diferentes catalisadores e condições operacionais, Jiménez et al. (2020) simulou um processo de produção de propileno glicol através da hidrogenólise do glicerol utilizando o *software* Aspen HYSYS® v8.8.

#### 2.4.2 Reforma a vapor do glicerol

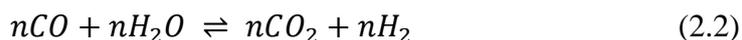
O hidrogênio é uma fonte de produção de energia muito importante para diversos processos químicos por conta de seu grande poder calorífico, além da vantagem ambiental de não ser, em si, um poluente (AHMED; KRUMPELT, 2001). Assim, diversos estudos em direção à viabilização técnica e econômica da produção de hidrogênio de fontes renováveis têm sido feitos por universidades, institutos de pesquisas e empresas.

A reforma a vapor do gás natural é a reação mais usual para a produção de H<sub>2</sub> em indústrias químicas, possibilitando a produção de mais de 70% de volume seco de hidrogênio gasoso (DE SOUZA, 2004). A eficiência da reforma depende diretamente das pressões e temperaturas do meio reacional, além das propriedades físico-químicas do combustível. A produção de hidrogênio gasoso via reforma a vapor acontece em duas etapas catalíticas, principais. A primeira etapa é a reforma propriamente dita (*Steam Reforming Reactions* - SRR) e ocorre em altas temperaturas. A segunda etapa é uma reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift Reaction* - WGSR), também conhecida como reação de *shift*, sob temperaturas mais baixas. Na primeira etapa (SRR), uma mistura de combustível (hidrocarbonetos oxigenados) e vapor d'água compõe o meio reacional, gerando produtos majoritários como o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Além destes, produtos secundários são formados, como o metano (CH<sub>4</sub>) e o monóxido de carbono (CO) (DA SILVA, 2010). As reações de reforma hidrocarbonatos e de *shift* estão descritas pelas equações (2.1) e (2.2).

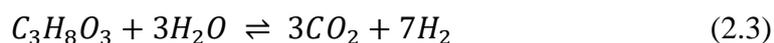
1ª Etapa - Reforma de hidrocarbonetos oxigenados (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020):



2ª Etapa - Reação de *shift* (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020):



Além de gerar produtos majoritários como H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e outros produtos em menor concentração como CH<sub>4</sub> e CO, a reforma a vapor do glicerol também pode gerar ácidos orgânicos e alcanos (MANFRO; RIBEIRO; SOUZA, 2013). A reação global da reforma e de *shift* para o glicerol é mostrado na Equação química (2.3):



A reforma pode ocorrer tanto na fase gasosa como na fase líquida. Na fase gasosa, há a necessidade de vaporizar a glicerina, demandando temperaturas maiores. Já a reforma do glicerol em fase líquida acontece em pressões mais severas e temperaturas mais baixas. Como a reforma em fase vapor ocorre a pressões atmosféricas, esta apresenta um gasto energético menor, além de um maior rendimento em H<sub>2</sub> (JIMÉNEZ; YOUNG; FERNANDES, 2020).

Adhikari et al. (2007) analisaram a produção de hidrogênio na reforma do glicerol em diferentes pressões, temperaturas e proporções de alimentação vapor d'água/glicerol. Neste trabalho, chegou-se à conclusão de que o aumento da produção de hidrogênio ocorre ao passo que a pressão do sistema diminui e a razão vapor d'água/glicerol aumenta.

Manfro et al. (2013) estudaram a reforma a vapor do glicerol empregando três catalisadores de composição tipo-hidrotalcita com 0, 5 e 10% de óxido de cobre (II) (CuO) em peso, além de uma outra composição com 20% em peso de óxido de níquel (II) (NiO). Utilizando solução de glicerol 10% (v/v), com a reforma operando a 500 °C, obteve-se uma conversão de praticamente 100% e a fração molar da composição gasosa H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ficou cerca de 65:35.

## 2.5 Métricas de Sustentabilidade

O conceito de sustentabilidade está atrelado à limitação dos recursos naturais da terra. Esses recursos são usados de maneira desproporcional por um grupo seleto de pessoas que residem em nações desenvolvidas, gerando assim uma desigualdade intergeracional (SUBHAS K. SIKDAR, 2003). A causa dessa desigualdade está no aumento recorrente da utilização desses recursos, impedindo gerações futuras de ter acesso a um padrão de vida sustentável comparável ao das gerações anteriores. Estudos mostram que para suportar o estilo de consumo da humanidade atual, com auxílio das tecnologias que se tem acesso, seriam necessários recursos naturais de dois planetas Terra (WACKERNAGEL; REES, 1995).

O objetivo por trás do desenvolvimento sustentável está na restrição das crescentes taxas de uso de energia não renovável e material, tornando estes recursos suficientes em quantidade para novas gerações almejem seus padrões de vida. Nesse contexto, o desenvolvimento sustentável traz reflexão para um sábio equilíbrio entre o desenvolvimento econômico, gestão ambiental e equidade social (SUBHAS K. SIKDAR, 2003).

Os engenheiros químicos podem participar na criação de projetos de processos químicos sustentáveis. O desafio encontra-se na criação de valor econômico através do desenvolvimento de tecnologias ambientalmente vantajosas. Nesse contexto, nas últimas décadas, profissionais dessa área têm se preocupado com questões ambientais inerentes aos projetos e operação do processo (FOO; EL-HALWAGI, 2021).

Havendo diferentes possibilidades de rotas químicas para produzir o propileno glicol, indicadores ambientais, sociais e econômicos são ferramentas importantes que auxiliam na tomada de decisões estratégicas em linha com estes objetivos. A construção de metodologias de avaliação de desempenho ambiental passa pela dificuldade de se transformar uma grande quantidade de informações em um indicador (ou conjunto de indicadores, ou uma nota) que visa à tomada de decisões em direção ao projeto mais sustentável (ARAÚJO et al., 2015).

Há na literatura diversos indicadores de sustentabilidade para diferentes setores da indústria, agricultura ou planejamento urbano. Todos estão atrelados a algum conceito ou possuem base heurística. Deste modo, todas as ponderações possuem natureza subjetiva, assim o indicador depende de um valor de referência ou limite, sendo necessária a

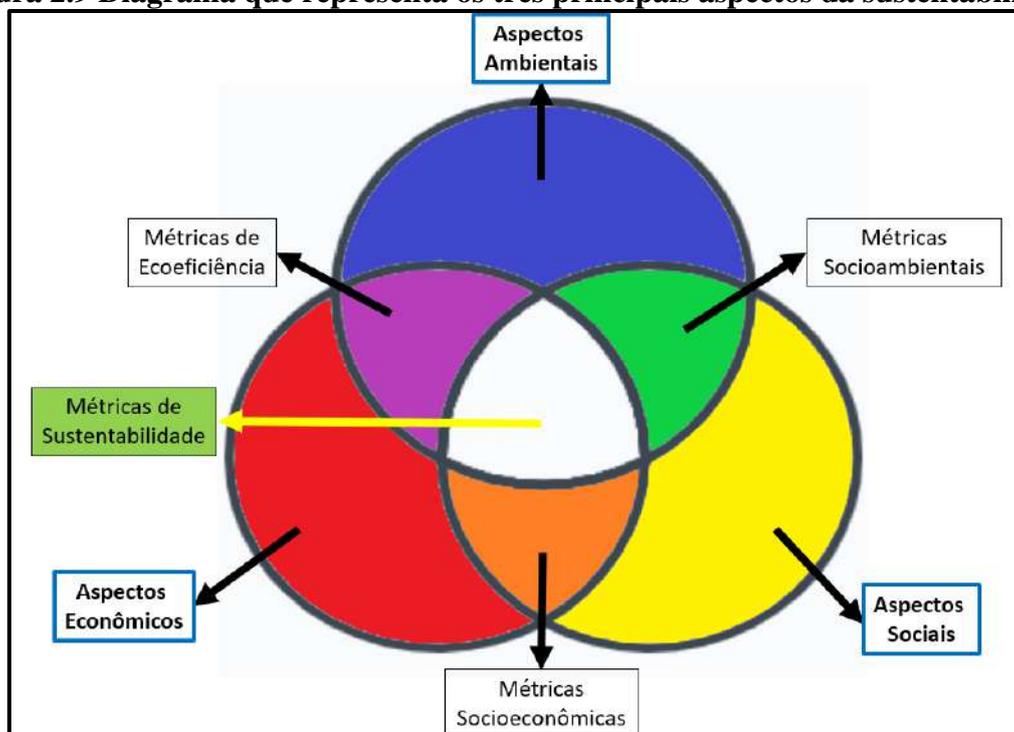
comparação de ao menos duas alternativas processuais para que os números façam sentido (LANCKER; NIJKAMP, 2000).

A subjetividade pode ser considerada uma desvantagem, a qual pode ser diminuída quando se converte esses impactos ambientais em números uniformemente fundamentados, o que possibilita analisar o grau desses impactos. Com bases de cálculo mais transparentes, auxiliando no mapeamento dos critérios de importância, as tomadas de decisões ficam facilitadas (PIMENTEL; PIRES, 1992).

Sikdar (2003) identificou três aspectos sustentabilidade e os ilustrou através de três círculos que possuem interseções entre si. Cada círculo nessa representação significa um dos três pilares da sustentabilidade: aspectos econômicos, aspectos ecológicos (ambientais) e aspectos sociais. A Figura 2.9 mostra essas métricas.

- Grupo 1 (1-D): indicadores econômicos, ecológicos e sociológicos
- Grupo 2 (2-D): indicadores socioeconômicos, de ecoeficiência e socioecológicos
- Grupo 3 (3-D): indicadores de sustentabilidade

**Figura 2.9 Diagrama que representa os três principais aspectos da sustentabilidade**



Fonte: Elaboração própria, com base em Sikdar (2003)

No artigo desenvolvido por Sikdar et al. (2003), foi sugerido um sistema de métricas hierárquicas baseado nos três grupos de métricas agrupados no diagrama. Essa hierarquia

está baseada na premissa de que se for possível traçar indicadores de sustentabilidade verdadeiros (como no grupo 3-D), esses indicadores revelarão com maior eficácia os aspectos de sustentabilidade se comparados aos modelos 2-D e 1-D. Para além, o método hierárquico proveria maior economia no que tange à tomada de decisão. Ou seja, nessa ideia, mede-se primeiro os indicadores 3-D e, caso haja necessidade de uma elaboração mais completa na tomada de decisão, os indicadores 2-D e posteriormente os 1-D seriam explorados.

Azapagic (2000) propõe um quadro geral com um conjunto de indicadores relativamente simples, mas abrangente, para identificação de práticas mais sustentáveis para a indústria. Os indicadores abrangem os três aspectos da sustentabilidade – ambiental, econômico e social – e, entre outros, incluem impactos ambientais, indicadores financeiros e éticos. No entanto, antes que tal abordagem possa ser desenvolvida e aplicada, é importante identificar e compreender os principais fatores que impulsionam a indústria em direção ao desenvolvimento sustentável.

### 2.5.1 Princípios de engenharia verde

A engenharia verde é uma ciência que visa alcançar a sustentabilidade através da ciência e tecnologia. Anastas (2003) traçou os 12 Princípios de Engenharia Verde, os quais podem ser utilizados como base para engenheiros e cientistas criarem produtos, processos e sistemas que sejam benignos à integridade ambiental e humana. Esses doze princípios consideram fatores ambientais, econômicos e sociais, indo além das especificações comuns de segurança e qualidade.

Os 12 Princípios de Engenharia Verde (ANASTAS; ZIMMERMAN, 2003) são mostrados na Tabela 2.2:

**Tabela 2.2 12 Princípios de Engenharia Verde**

| <b>Princípios</b>   | <b>Significado</b>  |
|---|---|
| Princípio 1: Inerente em vez de circunstancial.                   | Os projetistas precisam se esforçar para garantir que todos os materiais e as entradas e saídas de energia são tão inerentemente não perigosas quanto possível.   |
| Princípio 2: Prevenção em vez de tratamento.                      | É melhor prevenir o desperdício do que tratar ou limpar resíduos depois de formados.  |
| Princípio 3: <i>Design</i> para separação                         | As operações de separação e purificação devem ser projetadas para minimizar o consumo de energia e o uso de materiais.  |
| Princípio 4: Maximize massa, energia, espaço, tempo e eficiência. | Os produtos, processos e sistemas devem ser projetados para maximizar a eficiência de massa, energia, espaço e tempo.   |
| Princípio 5: Saída “puxada” versus entrada “empurrada”.           | Produtos, processos e sistemas devem ser pensados em termos daquilo que se deseja produzir, em vez daquilo que se deseja consumir.                                |
| Princípio 6: Conservar a complexidade.                            | Entropia e complexidade incorporadas devem ser vistas como um investimento ao fazer escolhas de <i>design</i> em reciclagem, reutilização ou disposição benéfica. |
| Princípio 7: Durabilidade em vez de imortalidade.                 | A durabilidade direcionada, não a imortalidade, deve ser uma meta de projeto.   |
| Princípio 8: Atenda a necessidade, minimize o excesso.            | Soluções de <i>design</i> capacidades desnecessárias devem ser consideradas uma falha de projeto.   |
| Princípio 9: Minimize a diversidade de materiais.                 | A diversidade de materiais em produtos multicomponentes deve ser minimizada para promover a desmontagem e a retenção de valor.                                    |
| Princípio 10: Integrar fluxos locais de materiais e energia.      | O projeto de produtos, processos e sistemas deve incluir integração dos fluxos de energia e materiais entre suas unidades (p.ex. equipamentos).                   |

---

|  |   |
|--|---|
| Princípio 11: Projeto para “ <i>afterlife</i> ” comercial. | O projeto de produtos, processos e sistemas deve prever sustentabilidade na destinação desses itens após a sua vida útil. |
| Princípio 12: Renovável em vez de esgotável.               | Os insumos materiais e energéticos devem ser renováveis em vez de esgotáveis.   |

---

Os 12 Princípios de Engenharia Verde podem fornecer uma linguagem comum para os engenheiros projetistas e um método versátil de abordagem (ANASTAS; ZIMMERMAN, 2003). Alcançar a sustentabilidade de projetos de produtos, processos e sistemas passa pela integração sistemática desses princípios, o que levaria a um benefício simultâneo do meio ambiente, sociedade e economia.

Araújo et al., (2015) reuniram os 12 Princípios de Engenharia Verde propostos por Anastas et al. (2003), assim como os 12 Princípios de Química Verde elaborados por Anastas et al. (1998), junto aos resultados da Conferência de San Destin, que definem princípios de engenharia verde apresentados por Abraham e Nguyen (2003), além dos três princípios simplificadores verdes propostos por Jimenez-Gonzalez e Constable (2011), e assim criaram o conjunto de Critérios de Projetos Verdes (GDC - *Green Design Criteria*).

O *Green Design Criteria* (GDC) é uma ferramenta heurística que auxilia na tomada de decisão em direção ao projeto com processo mais sustentável. Cada princípio funciona como uma métrica qualitativa à qual é atribuída uma pontuação, de modo que quanto menor essa pontuação, melhor esse processo atende a essa métrica de sustentabilidade, ou seja, mais verde é a alternativa.

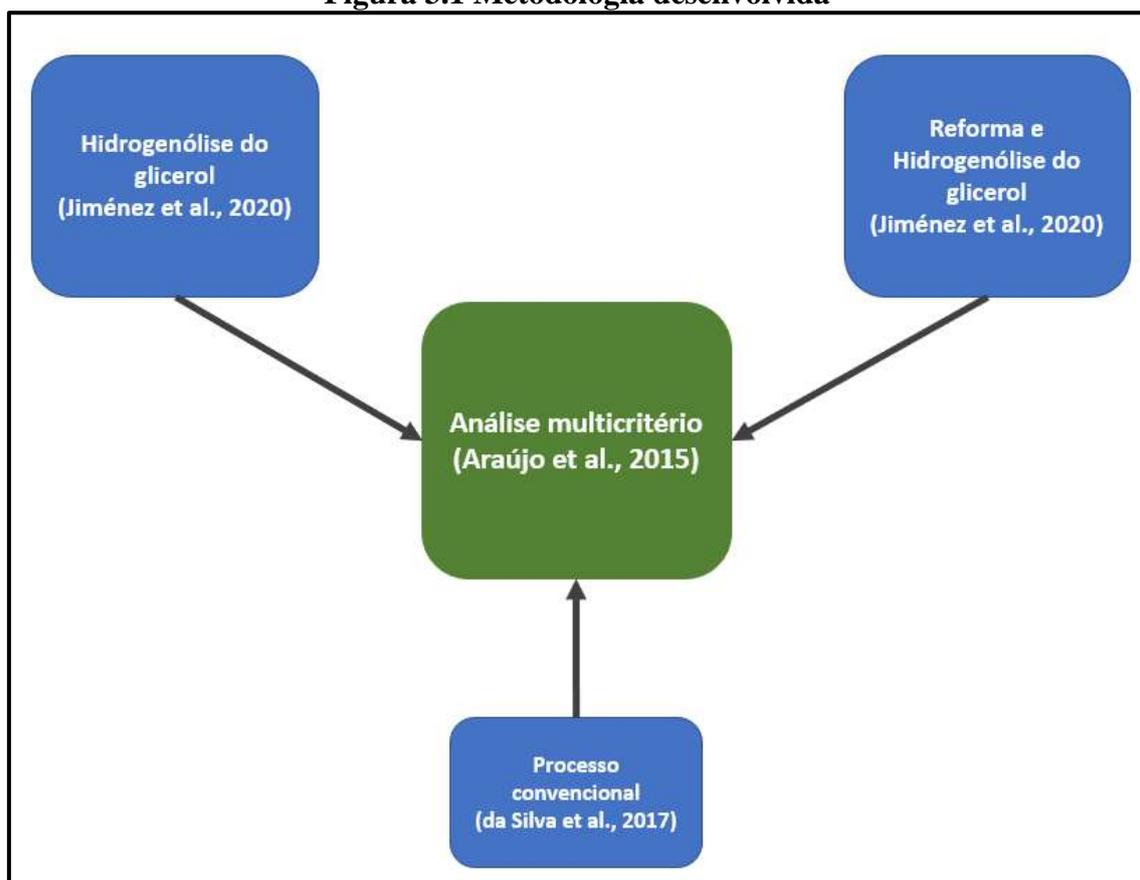
### 3 METODOLOGIA

Este trabalho realiza uma análise de sustentabilidade ao comparar duas rotas de produção de propileno glicol simuladas por Jiménez et al. (2020), nas quais o glicerol é a matéria-prima empregada no processo. Ademais, essas duas rotas também são comparadas com o processo convencional simuladas por da Silva et al. (2017), o qual o óxido de propileno é o reagente precursor do propileno glicol.

Essa análise comparativa é feita através da metodologia da Análise Multicritério (MCA) desenvolvida por Araújo et al. (2015), que visa avaliar o desempenho sustentável de um processo através da criação de métricas de sustentabilidade.

A Figura 3.1 exemplifica com maior clareza a metodologia desenvolvida neste trabalho:

**Figura 3.1 Metodologia desenvolvida**



### 3.1 Processos Analisados

#### 3.1.1 Hidrogenólise com hidrogênio de fonte externa

Jiménez et al. (2020) prepararam um ambiente de simulação para produção de propileno glicol com matéria-prima sendo uma mistura de 80% de glicerol e 20% de água em base mássica. Tendo como base dados da ANP sobre a produção de biodiesel no país em março de 2018 e considerando uma proporção mássica de 10 kg de glicerol para cada 100 kg de biodiesel formados, os autores estimaram uma produção média de 1070 kg/h de glicerol por planta e este valor foi utilizado como base para dimensionar os equipamentos da simulação.

O reator empregado foi de leito fixo com fluxo pistonado, com massa de catalisador de 1489 kg a fim de obter uma conversão global de 98,2% de glicerol. Como a reação deve ocorrer em condições isotérmicas, utilizou-se uma camisa de resfriamento com água a 25 °C sendo o líquido refrigerante.

Jiménez et al. (2020) realizaram uma revisão sobre estudos cinéticos que relacionam a proporção de cobre/zinco/alumínio no catalisador com a conversão do glicerol e a seletividade para formar propileno glicol, além do estudo das condições operacionais de reação. Assim, concluíram que a opção mais satisfatória para conversão e seletividade foi a razão molar Cu/Zn/Al de 1:1:0,5 no catalisador proposta por Zhou et al (2010).

A fim de obter uma melhor recuperação do hidrogênio não reagido, a corrente de produtos que sai do reator foi resfriada através de um trocador de calor, com objetivo de haver a integração energética com a corrente de entrada no reator, ou seja, a corrente de glicerol e água. A corrente bifásica de saída do reator é composta por propileno glicol, etileno glicol, acetol, metanol, e hidrogênio e glicerol não reagidos, sendo assim necessário um processo de separação para recuperação do produto de interesse, o propileno glicol.

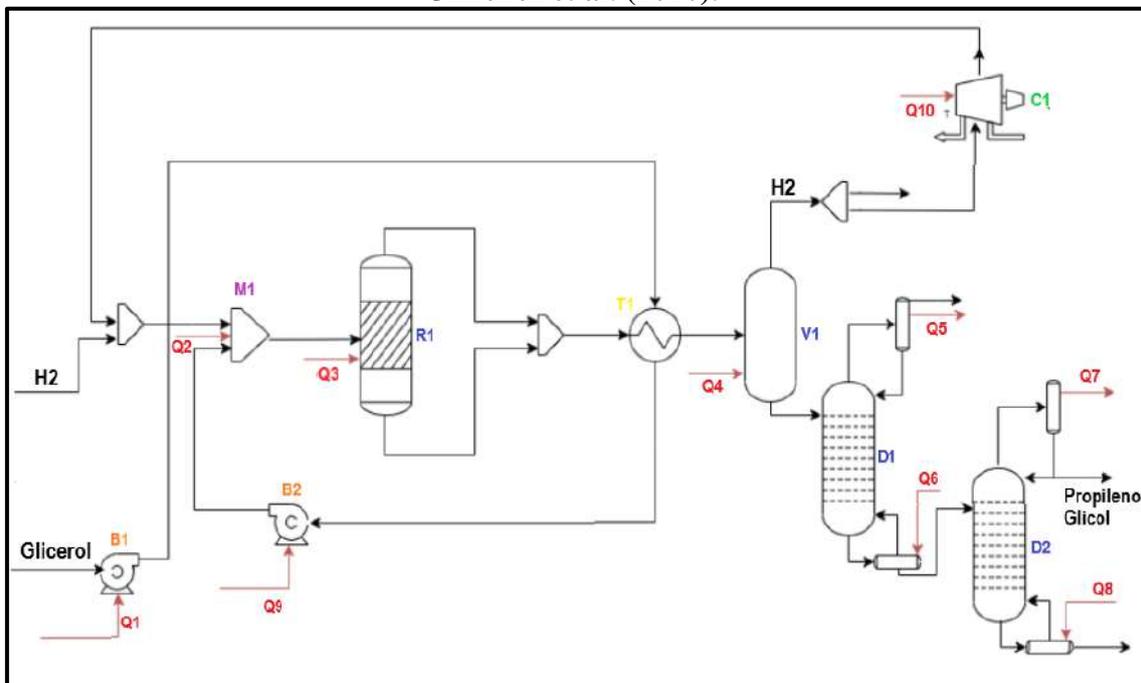
Por possuir uma volatilidade relativa muito alta, o hidrogênio é separado em um vaso de *flash*, que, além de separar o hidrogênio, tem a função de resfriar a corrente de produtos, condensando compostos menos voláteis, uma vez que este vaso possui uma serpentina interna com água de resfriamento a 25 °C. O hidrogênio removido no topo é

reciclado para a entrada do reator, garantindo uma proporção molar de 5:1 de hidrogênio para glicerol. Além disso, o hidrogênio, quando reciclado, facilita a transferência de massa do sistema trifásico no interior do reator.

A segunda etapa de separação ocorre por meio de destilação. A primeira coluna separa a água (corrente de topo) e o propileno glicol (corrente de fundo). Em seguida, a segunda coluna de destilação efetua o corte propileno glicol (corrente de topo) e etileno glicol (corrente de fundo), assim ajustando o grau de pureza do produto final.

A Figura 3.1 mostra o fluxograma do processo simulado por Jiménez et al. (2020) no software Aspen HYSYS® v8.8.

**Figura 3.2 Fluxograma do processo de produção de propileno glicol simulado por Jiménez et al. (2020).**



Legenda: R – Reator, T – Trocador de calor, V – Vaso *flash*, Q – Calor fornecido/retirado, C – Compressor, B – Bomba, M – Misturador, D – Destilador.

Fonte: Elaboração própria, com base em Jiménez et al. (2020)

### 3.1.2 Reforma do glicerol para produção de hidrogênio

Uma planta de reforma a vapor do glicerol também foi simulada por Jiménez et al. (2020) com a finalidade de suprir a demanda de hidrogênio requerida para a produção de propileno glicol.

Água e glicerol entram neste processo a uma proporção de 9:1 e passam por aquecimento em uma caldeira que aquece a matéria-prima até a temperatura de reforma (700 °C). A reforma simulada ocorre em três etapas de reação, em três reatores diferentes, todos do tipo PFR de leito fixo. O primeiro reator realiza a própria reforma, gerando hidrogênio gasoso e monóxido de carbono, como pode-se observar na Equação (3.1).



A reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*) ocorre no segundo e terceiro reatores como é possível observar na Equação (3.2). No segundo reator ocorre a reação de *shift* em alta temperatura (HTS – sigla em inglês), utilizando  $Fe_2O_3$  como catalisador. A reação acontece a 375 °C e pressão atmosférica. No terceiro reator acontece a reação de *shift* em baixa temperatura (LTS – sigla em inglês), com emprego do catalisador  $CuO$ , operando a 225 °C, também sob pressão atmosférica. Essa divisão é necessária por se tratar de uma reação exotérmica, assim favorecendo conversão e deslocamento de equilíbrio no segundo e terceiro reatores, respectivamente.



Para o resfriamento do efluente do primeiro reator, uma integração energética foi realizada na simulação, com emprego de um trocador de calor casco e tubo que atua resfriando tal efluente, trocando calor com a corrente de entrada glicerol/água na caldeira.

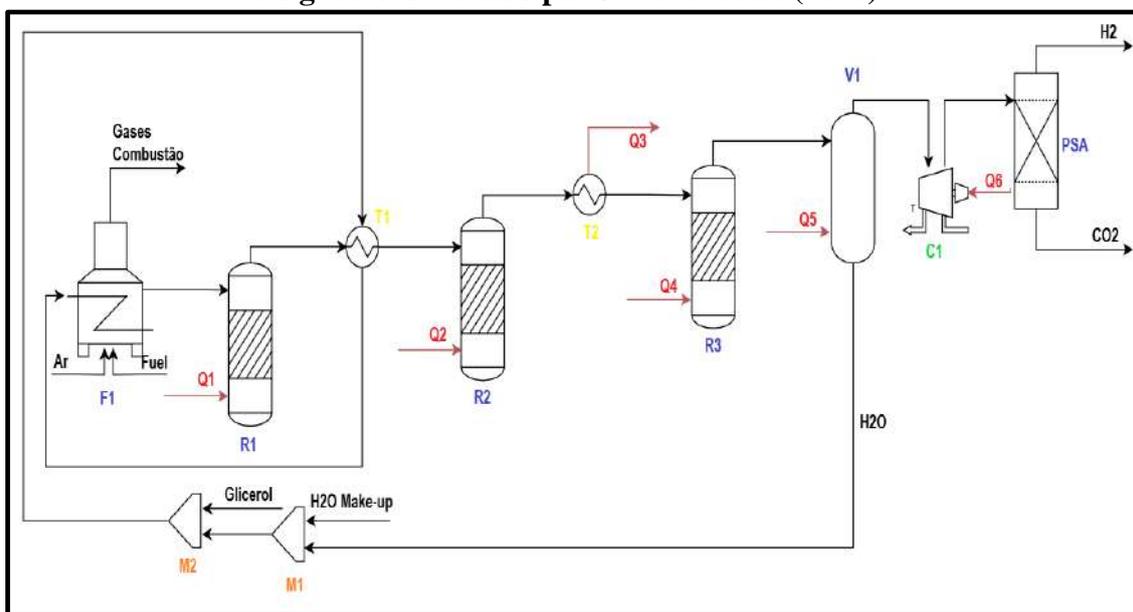
O efluente do terceiro reator é levado a um vaso *flash* para a remoção da água não reagida nas três etapas de reação. Este vaso recebe a corrente do reator LTS contendo  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e vapor d'água, esta última é condensada, separada e reciclada no processo.

Para a remoção do  $CO_2$  da corrente de saída do vaso *flash*, a fim de obter uma

corrente rica em  $H_2$ , sugeriu-se uma peneira molecular para adsorver o  $CO_2$  da mistura gasosa em uma unidade tipo *pressure swing adsorption* (PSA). Entretanto, o Aspen HYSYS® não dispõe de modelos para processos de adsorção, o que levou os autores a empregar uma ferramenta do simulador chamada de *component splitter*, permitindo a separação de uma corrente em um certo número de correntes de composição determinada.

O fluxograma do processo de produção de hidrogênio via reforma do glicerol é apresentado na Figura 3.2.

**Figura 3.3 Fluxograma do processo de produção de hidrogênio através da reforma do glicerol simulado por Jiménez et al. (2020).**



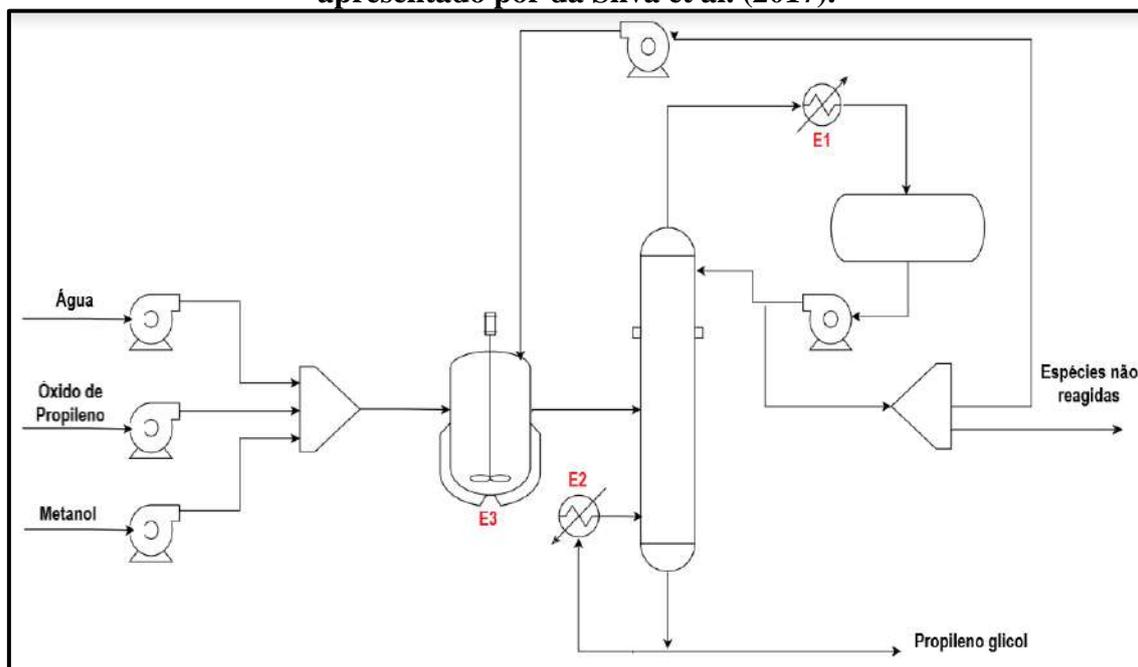
Legenda: F – Vazão, T – Trocador de calor, V – Vaso *flash*, Q – Calor fornecido/retirado, C – Compressor, PSA – Coluna absorvedora de  $CO_2$ , M – Misturador.

Fonte: Elaboração própria, com base em Jiménez et al. (2020)

### 3.1.3 Processo convencional de produção de propileno glicol

O presente trabalho compara a sustentabilidade das duas alternativas de processo de produção de propileno glicol projetadas por Jiménez et al. (2020) com a rota petroquímica convencional para geração deste produto, segundo versão apresentada por da Silva et al. (2017), representada na Figura 3.3.

**Figura 3.4 Fluxograma do processo de produção convencional de propileno glicol apresentado por da Silva et al. (2017).**



Fonte: Elaboração própria, com base em da Silva et al. (2017)

### 3.2 Métricas qualitativas e quantitativas

Este presente trabalho empregou a metodologia desenvolvida por Araújo et al. (2015), que será descrita ao longo do Capítulo 3, a fim de realizar a análise de sustentabilidade dos três processos estudados.

Para cada métrica, é atribuída um valor de maneira que quanto menor o valor, mais “verde” o processo analisado é. A Tabela 3.1 mostra as GDCs propostas por Araújo et al. (2015).

**Tabela 3.1 Critérios de Projeto Verde**

| <b>Princípios</b> | <b>Significado</b>  |
|-------------------|---|
| GDC#1             | Prevenir ao invés de tratar resíduos é a melhor estratégia de proteção ambiental.   |
| GDC#2             | Incorporar todos os materiais utilizados no processo no produto final, projetando sob medida para necessidades com a máxima eficiência. |
| GDC#3             | Utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, preservando a eficácia do uso.  |
| GDC#4             | Reconhecer os impactos ambientais e econômicos das necessidades energéticas e minimizá-las.   |
| GDC#5             | Usar materiais renováveis em vez de esgotá-los.   |
| GDC#6             | Evitar desnecessária derivatização (formar substâncias químicas semelhantes às reagidas) e minimizar a complexidade dos produtos.       |
| GDC#7             | Evitar subprodutos usando reagentes catalíticos mais seletivos possível.  |
| GDC#8             | O produto não deve persistir no ambiente após a utilidade. Durabilidade direcionada e não perpetuação devem ser um objetivo de design.  |
| GDC#9             | Monitorar e controlar em tempo real o processo para minimizar a poluição e a liberação de substâncias perigosas.                        |
| GDC#10            | Incorporar uma abordagem holística de sistemas para a redução de risco.   |
| GDC#11            | A complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica.   |
| GDC#12            | A diversidade material em produtos multicomponentes deve ser minimizada para promover a desmontagem e a retenção de valor.              |
| GDC#13            | Design para desempenho em um comercial "pós-vida". Projeto para desmontagem.  |
| GDC#14            | Design holisticamente com soluções inovadoras, ao mesmo tempo em que encontra especificidades geográficas e culturais.                  |

Fonte: Elaboração própria, com base em Araújo et al. (2017)

Neste trabalho, julga-se que as métricas GDC#12 e GDC#14 não se aplicam para a análise dos processos de produção de propileno glicol. A análise detalhada de cada métrica para cada processo analisado encontra-se nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 no Capítulo 4 deste trabalho.

Métricas quantitativas foram empregadas por Araújo et al. (2015) para complementar os Critérios de Projeto Verde (GDC) e este trabalho seguirá a mesma metodologia. Assim como as qualitativas, as métricas quantitativas são definidas de modo que quanto menor o valor, mais verde é a alternativa.

As métricas quantitativas são divididas em aspectos ambientais e econômicos. Não foram empregadas métricas de viés social por falta de indicadores conhecidos, além dessa quantificação depender da geolocalização da planta. A Tabela 3.2 apresenta as métricas quantitativas calculadas para o estudo da sustentabilidade das rotas de produção de propileno glicol.

**Tabela 3.2 Métricas quantitativas**

| Aspectos  |   | Métricas   |
|-----------|---|--|
| Medidos   | Categoria                               | Definição  |
| Ambiental | E-Factor para produção química          | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>MI = \frac{\text{massa de matéria prima (kg)}}{\text{massa de produto (kg)}}</math></li> <li><math>E - \text{factor} = MI - 1</math></li> </ul>                 |
|           | E-Factor para produção de energia       | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>EE = \frac{\text{unidade de energia alimentada (kW)}}{\text{unidade de energia gerada (kW)}}</math></li> <li><math>E - \text{factor} = EE - 1</math></li> </ul> |
|           | EI – Intensidade de Energia             | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>EI = \frac{\text{unidade de energia elétrica/térmica}}{\text{unidade de produto}}</math></li> </ul>   |
|           | CI – Intensidade de Carbono             | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>CI = \frac{\text{kg CO}_2}{\text{kg produto}}</math></li> </ul>   |
|           | WI – Intensidade de Água                | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>WI = \frac{\text{kg água}}{\text{kg produto}}</math></li> </ul>   |
| Econômico | LCC – Análise do Custo de Ciclo de Vida | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>LCC = \frac{CP + t x (COP + CSM) + CEOL}{t x AP}</math></li> </ul>  |
|           | VPL – Valor Presente Líquido            | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>VPL = -I_0 + \frac{FC_i}{\sum_{i=1}^n (1+r)^i}</math></li> </ul>  |
|           | PB – Payback                            | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>PB = \frac{\ln(L) - \ln(L - rI_0)}{\ln(1+r)}</math></li> </ul>  |

CP = Custo de aquisição; COP = Custo de operação; CSM = Custo de serviço e manutenção; CEOL = Custo de gerenciamento de fim de vida; t = tempo de vida útil; AP = produção anual (tonelada);  $I_0$  = Investimento inicial; L = Soma dos fluxos de caixa ao longo do horizonte de operação; r = Taxa de desconto;  $FC_i$  = Fluxo de caixa no iésimo período futuro.

### 3.3 Análise multicritério

Neste trabalho, foi empregado a análise multicritério (MCA – sigla em inglês para *multi-criteria analysis*), também chamada de tomada de decisão multiobjetivo, que consiste em uma abordagem estruturada por Araújo et al. (2015) que utiliza métricas quantitativas e qualitativas para determinar uma tendência de preferência entre processos e objetivos alternativos. Ao utilizar essa metodologia, permite-se que critérios ambientais, econômicos, técnicos e sociais sejam considerados simultaneamente no trabalho de análise das três rotas de produção de propileno glicol.

A combinação entre princípios verdes (qualitativos) julgados subjetivamente e métricas quantitativas econômicas e ambientais foi realizada por Araújo et al. (2015) resultando em uma MCA. Este presente trabalho propõe seguir a metodologia da análise multicritério que consiste em:

- Pontuação dos três processos analisados com base nos GDC;
- Pontuação das métricas quantitativas econômicas e ambientais;
- Cálculo da Matriz de Severidade SM (*Severity Matrix*);
- Cálculo do Fator de Criticalidade CF (*Criticality Fator*);
- Cálculo do Grau de Sustentabilidade SD (*Sustainability Degree*);
- Cálculo da matriz de Contribuição de Severidade SC (*Severity Contribution*).

#### 3.3.1 Pontuação das alternativas de processo com relação aos GDC

Os Critérios de Design Verde, mostrados na Tabela 3.1, são pontuados através de três pontuações possíveis:

- Nota 1 → Alta conformidade com um GDC específico;
- Nota 3 → Intermediária conformidade com um GDC específico;
- Nota 9 → Baixa conformidade com um GDC específico.

O conjunto de pontuação de GDCs referente a cada alternativa de projeto gera uma matriz chamada GD.

### 3.3.2 Pontuação das alternativas de processo de acordo com as métricas quantitativas

As métricas quantitativas são calculadas conforme as fórmulas apresentadas na Tabela 3.2 e são representadas como uma matriz  $M$  (composta por  $np$  linhas e  $nm$  colunas). A matriz  $M$  é normalizada para gerar a matriz  $NM$  (matriz de métricas normalizadas), como mostrado na Equação (3.3).

$$NM_{ij} = M_{ij} / \langle M_j \rangle \quad (3.3)$$

onde  $NM_{i,j}$  é a  $i$ ésima métrica normalizada ( $i = 1, \dots, nm$ ) para a  $j$ ésima alternativa de processo avaliada ( $j = 1, \dots, np$ ) e  $M_j$  é a média da  $i$ ésima métrica calculada para cada uma das  $np$  alternativas de processo.

Após a normalização das métricas quantitativas, as pontuações atribuídas são avaliadas da seguinte forma:

- Se  $NM_{i,j} < 0,5 \rightarrow$  Nota 1 (performance boa);
- Se  $0,5 \leq NM_{i,j} < 1 \rightarrow$  Nota 3 (performance regular);
- Se  $NM_{i,j} \geq 1 \rightarrow$  Nota 9 (performance ruim).

A normalização pela média permite que a matriz  $NM_{i,j}$  possua valores entre 0 e 3, sendo possível a avaliação delas no que tange a sua performance ambiental de acordo com a metodologia supracitada.

A atribuição de notas 1, 3 e 9 para as métricas quantitativas normalizadas tem como objetivo diminuir a complexidade da análise multicritério, além de reduzir o esforço computacional no cálculo das matrizes (ARAÚJO et al., 2015).

### 3.3.3 Cálculo da matriz de severidade (SM)

Sendo GD uma matriz que contém as pontuações do GDC para os  $np$  processos analisados e uma matriz PWV (*Policy Weight Vector*), a qual é utilizada para ponderar os GDCs mais importantes, a multiplicação das duas matrizes gera um GDCI (*Green Degree Criticality Index*).

Em caso de GDCs igualmente ponderados, o fator de ponderação de cada métrica no  $PWV_i$  é igual a  $1/nc$ , em que  $nc$  se trata do número de GDCs escolhidos para a análise de cada processo. GDCI é representado na Equação (3.4), e GD e PWV são detalhados nas Equações (3.5) e (3.6), respectivamente:

$$GDCI = GD \times PWV \quad (3.4)$$

onde

$$GD = \begin{bmatrix} gd_{1,1} & gd_{1,2} & \cdots & gd_{1,nc} \\ gd_{2,1} & gd_{2,2} & \cdots & gd_{2,nc} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ gd_{np,1} & gd_{np,2} & \cdots & gd_{np,nc} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

$$PWV = \begin{bmatrix} wp_1 \\ \cdots \\ wp_{nc} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

O GDCI pode ser definido como um índice que revela o quão crítico um processo pode ser para o ambiente, dada a ponderação adotada, ou seja, uma medida de intensidade de potenciais impactos.

Para calcular a Matriz de Severidade SM, uma matriz MGDCI (*Matriz of Green Degree Criticality Indexes*) é calculada. MGDCI é apresentada nas Equações (3.7) e (3.8).

$$MGDCI_{np \times nm} = GDCI_{np \times 1} \times [1 \ 1 \ \cdots \ 1 \ 1]_{1 \times nm} \quad (3.7)$$

$$MGDCI = \begin{bmatrix} gdc_{1,1} & gdc_{1,2} & \cdots & gdc_{1,nm} \\ gdc_{2,1} & gdc_{2,2} & \cdots & gdc_{2,nm} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ gdc_{np,1} & gdc_{np,2} & \cdots & gdc_{np,nm} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Assim, o produto entre as matrizes MGDCI e NM gera a Matriz de Severidade (SM) representada pelas Equações (3.9), (3.10) e (3.11):

$$SM_{np \times nm} = MGDCI_{np \times nm} \times NM_{np \times nm} \quad (3.9)$$

onde

$$NM = \begin{bmatrix} NM_{1,1} & NM_{1,2} & \cdots & NM_{1,nm} \\ NM_{2,1} & NM_{2,2} & \cdots & NM_{2,nm} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ NM_{np,1} & NM_{np,2} & \cdots & NM_{np,nm} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

$$SM = \begin{bmatrix} gdc_1 NM_{1,1} & gdc_1 NM_{1,2} & \cdots & gdc_1 NM_{1,nm} \\ gdc_2 NM_{2,1} & gdc_2 NM_{2,2} & \cdots & gdc_2 NM_{2,nm} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ gdc_{np} NM_{np,1} & gdc_{np} NM_{np,2} & \cdots & gdc_{np} NM_{np,nm} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

### 3.3.4 Cálculo do fator de criticalidade e o grau de sustentabilidade

O Fator de Criticalidade (CF) e o Grau de Sustentabilidade (SD) são parâmetros que servem de apoio para tomadas de decisão, indicando a alternativa mais sustentável. CF é calculado conforme mostram as equações (3.12) e (3.13).

$$CF = GDCI_{np \times 1} \times \left( NM_{np \times nm} \times \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}_{nm \times 1} \right) \quad (3.12)$$

$$CF = \begin{bmatrix} gdc_{i_1} \sum_{j=1}^{nm} NM_{1,J} \\ gdc_{i_2} \sum_{j=1}^{nm} NM_{2,J} \\ \vdots \\ gdc_{i_{np}} \sum_{j=1}^{nm} NM_{np,J} \end{bmatrix}_{np \times 1} \quad (3.13)$$

Para calcular o Grau de Sustentabilidade (SD), é necessário determinar o vetor Índice de Severidade (SI), mediante a aplicação de um fator de criticalidade ( $cf_{ref}$ ) para um processo de referência escolhido dentre os  $np$  processos selecionados para a análise. Neste trabalho, o processo de referência é a rota convencional. SI e SD são representados pelas equações (3.14) e (3.15), respectivamente:

$$SI = \frac{100}{cf_{ref}} CF \quad (3.14)$$

$$SD = 100 \times \begin{bmatrix} 1/si_1 \\ 1/si_2 \\ \vdots \\ 1/si_{np} \end{bmatrix}_{np \times 1} \quad (3.15)$$

onde  $si_1 \dots si_{np}$  são elementos do vetor SI.

### 3.3.5 Cálculo da contribuição de severidade

A fim de visualizar a contribuição de cada métrica qualitativa para os índices de sustentabilidade dos processos analisados, calcula-se a matriz de Contribuição de

Severidade (SC) através de cada valor de SM na matriz dividido pelo somatório dos valores referentes à mesma métrica em determinada coluna, como descrito na Equação (3.16).

$$SC = 100 \times \begin{bmatrix} \frac{sm_{1,1}}{\sum_1^{nm} sm_{1,j}} & \frac{sm_{1,2}}{\sum_1^{nm} sm_{1,j}} & \dots & \frac{sm_{1,nm}}{\sum_1^{nm} sm_{1,j}} \\ \frac{sm_{2,1}}{\sum_1^{nm} sm_{2,j}} & \frac{sm_{2,2}}{\sum_1^{nm} sm_{2,j}} & \dots & \frac{sm_{2,nm}}{\sum_1^{nm} sm_{2,j}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{sm_{np,1}}{\sum_1^{nm} sm_{np,j}} & \frac{sm_{np,2}}{\sum_1^{nm} sm_{np,j}} & \dots & \frac{sm_{np,nm}}{\sum_1^{nm} sm_{np,j}} \end{bmatrix}_{np \times nm} \quad (3.16)$$

### 3.4 Dados dos processos para cálculo de métricas ambientais

Dados dos processos são expostos na Tabela 3.3, que mostra as vazões das matérias-primas, propileno glicol, consumo de água e emissão de carbono para cada processo, além do tempo anual de operação das três plantas. Essas informações foram fornecidas por Jiménez et al. (2020) e da Silva et al. (2017) para os processos gliceroquímicos e para o processo convencional, respectivamente, através de balanços de massa e energia realizados no *software* Aspen HYSYS®.

O trabalho que simulou o processo convencional não apresenta a estimativa de emissão de carbono, mas o artigo que estudou as rotas gliceroquímicas apresentou uma estimativa dessas emissões processo convencional visando produzir 824 kg/h de propileno glicol. Desse modo, é possível estimar proporcionalmente o nível de emissões para o nível de produção desejado.

**Tabela 3.3 Dados de processo das alternativas analisadas**

| Parâmetros do processo       | Hidrogenólise | Hidrogenólise e Reforma | Convencional            |
|------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| Produção de propileno glicol | 824 kg/h      | 824 kg/h                | 1461 kg/h<br>(824 kg/h) |
| Alimentação de glicerol      | 1070 kg/h     | 1244 kg/h               | -                       |

|   |             |            |                             |
|---|-------------|------------|-----------------------------|
| Alimentação de água                               | 267,5 kg/h  | 394,5 kg/h | 6560 kg/h<br>(3699,82 kg/h) |
| Óxido de Propileno                                | -           | -          | 1134 kg/h<br>(639,57 kg/h)  |
| Metanol   | -           | -          | 1450 kg/h<br>(817,80 kg/h)  |
| Hidrogênio  | 22,71 kg/h  | -          | -                           |
| Emissão de Carbono (824 kg/h de propileno glicol) | 632,33 kg/h | 608 kg/h   | 2237 kg/h                   |
| Tempo anual de operação                           | 7920 h      | 7920 h     | 8000 h<br>(7920 h)          |

Informações em parênteses do processo convencional são valores calculados após o ajuste linear feito para vazão de 824 kg/h de propileno glicol.

Para o cálculo das métricas *E-factor* para produção química, intensidade de carbono (CI) e intensidade de água (WI), utiliza-se como base a produção de 824 kg/h de propileno glicol e um tempo anual de operação de 7920 horas para as três propostas. Tal produção e tempo de operação foi determinado com base na simulação realizada por Jiménez et al. (2020). Um ajuste linear do consumo de água e óxido de propileno é feito para que as métricas ambientais quantitativas do processo convencional sejam calculadas em mesma base de produção de propileno glicol.

Como não há geração de energia na produção de propileno glicol e este produto não possui energia armazenada como combustível, a métrica *E-factor* para produção de energia não pode ser calculada e deve ser descartada da análise multicritério. Os cálculos da métrica Intensidade de Energia (EI) são divididos em duas métricas: EEI (unidade de energia elétrica por unidade de produto) e TEI (unidade de energia térmica por unidade de produto).

Para o processo de hidrogenólise utilizando o hidrogênio de fonte externa, calculou-se a emissão de CO<sub>2</sub> na produção de H<sub>2</sub> na reforma a vapor do metanol, gás que é empregado posteriormente na hidrogenólise, junto a emissão inerente ao processo em si.

Mediante catalisador 5Cu10Al, obtém-se uma conversão de 97% do metanol, gerando em base molar uma proporção de 75% de H<sub>2</sub> e 24,9% de CO<sub>2</sub> (FORNARI, 2015). Nesse processo, demanda-se uma vazão de 22,71 kg/h de hidrogênio gasoso, sendo

possível calcular através de relações estequiométricas a taxa emissão de CO<sub>2</sub> atrelada a essa demanda de hidrogênio. Portanto, a emissão de CO<sub>2</sub> atrelada ao hidrogênio gasoso requerido na hidrogenólise é de 165,33 kg/h.

A emissão total de CO<sub>2</sub>, considerando a produção de hidrogênio externo e o processo de hidrogenólise, é de 632,33 kg/h e o custo do hidrogênio oriundo de fonte externa produzido via reforma do metanol é de U\$\$ 2,45 (FILHO, 2022).

A Tabela 3.4 contém os valores dos fluxos de energia térmica. A potência elétrica demandada para os processos gliceroquímicos e o consumo de energia elétrica para o processo convencional aparece na Tabela 3.5.

**Tabela 3.4 Energias envolvidas nos processos**

| Hidrogenólise           |                                | Reforma                 |                                | Convencional            |                                  |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Equipamento             | Fluxo de energia               | Equipamento             | Fluxo de energia               | Equipamento             | Fluxo de energia                 |
| Q1                      | 1432 kJ/h<br>(fornecimento)    | Q1                      | 388700 kJ/h<br>(fornecimento)  | E1                      | 32322,1 kJ/h<br>(liberação)      |
| Q2                      | 608700 kJ/h<br>(fornecimento)  | Q2                      | -38112 kJ/h<br>(fornecimento)  | E2                      | 39627,58 kJ/h<br>(fornecimento)  |
| Q3                      | -597700 kJ/h<br>(fornecimento) | Q3                      | 113100 kJ/h<br>(liberação)     | E3                      | 498229,19 kJ/h<br>(fornecimento) |
| Q4                      | -984100 kJ/h<br>(fornecimento) | Q4                      | -31150 kJ/h<br>(fornecimento)  | <b>Saldo de energia</b> | <b>505534,6 kJ/h</b>             |
| Q5                      | 236200 kJ/h<br>(liberação)     | Q5                      | -192600 kJ/h<br>(fornecimento) |                         |                                  |
| Q6                      | 1799000 kJ/h<br>(fornecimento) | Q6                      | 182400 kJ/h<br>(fornecimento)  |                         |                                  |
| Q7                      | 3228000 kJ/h<br>(liberação)    | <b>Saldo de energia</b> | <b>676237,4 kJ/h</b>           |                         |                                  |
| Q8                      | 3109000 kJ/h<br>(fornecimento) |                         |                                |                         |                                  |
| Q9                      | 7617 kJ/h<br>(fornecimento)    |                         |                                |                         |                                  |
| Q10                     | 448,4 kJ/h<br>(fornecimento)   |                         |                                |                         |                                  |
| <b>Saldo de energia</b> | <b>480197,4 kJ/h</b>           |                         |                                |                         |                                  |

**Tabela 3.5 Potência demandada e consumo de energia nos processos**

| Hidrogenólise                |                   | Reforma                      |                     | Convencional                |                    |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|
| Equipamento                  | Potência          | Equipamento                  | Potência            | Equipamento                 | Consumo            |
| Q1                           | 0,3978 kW         | Q1                           | 108,0 kW            | 5 Bombas                    | 36084,56 kWh       |
| Q2                           | 169,1 kW          | Q2                           | -10,59 kW           | Reator                      | 3638,4 kWh         |
| Q3                           | -166,0 kW         | Q3                           | 31,43 kW            | Refrigerador                | 8091560,00 kWh     |
| Q4                           | -237,4 kW         | Q4                           | -8,654 kW           |                             |                    |
| Q5                           | 65,62 kW          | Q5                           | -53,50 kW           |                             |                    |
| Q6                           | 499,6 kW          | Q6                           | 50,68 kW            |                             |                    |
| Q7                           | 896,6 kW          | <b>Saldo de<br/>potência</b> | <b>2211,02 kJ/h</b> | <b>Saldo de<br/>energia</b> | <b>8131283 kWh</b> |
| Q8                           | 863,5 kW          |                              |                     |                             |                    |
| Q9                           | 2,116 kW          |                              |                     |                             |                    |
| Q10                          | 0,1246 kW         |                              |                     |                             |                    |
| <b>Saldo de<br/>potência</b> | <b>2093,65 kW</b> |                              |                     |                             |                    |

### 3.5 Dados das análises financeiras dos processos

Para o cálculo das métricas econômicas, é necessário reunir informações financeiras das alternativas estudadas como os custos de investimento, operação, serviço e manutenção, além dos lucros e investimentos anuais. O tempo de vida útil de cada planta é fundamental na determinação das métricas quantitativas financeiras, como o LCC (Custo do ciclo de vida) e VPL (Valor presente líquido).

Os custos dos equipamentos dos processos foram estimados com base nas estimativas de preços de Jiménez et al. (2020) e da Silva et al. (2017), sendo atualizado para o ano de 2022 através da multiplicação pelo *Plant Cost Index*, divulgado periodicamente pela *Chemical Engineering Magazine*. Essa atualização é descrita pela Equação (3.17).

$$C_E = \left(\frac{I_i}{I_b}\right) C_P \quad (3.17)$$

Onde:

- $C_E$  é o preço do equipamento atualizado para o ano atual
- $I_i$  é o *Plant Cost Index* do ano atual
- $I_b$  é o *Plant Cost Index* do ano correlacionado
- $C_p$  é o preço do equipamento para o ano correlacionado

O valor do *Plant Cost Index* para o mês de agosto de 2022 (índice mais atual) é 824,5, enquanto o valor para o ano de 2017, ano da realização das simulações de Jiménez et al. (2020) e da Silva et al. (2017), é 567,5 (CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE, 2022). O custo de aquisição (CP) da planta é atualizado pelo valor do *Plant Cost Index*.

No caso do processo convencional, além de atualizar o custo de aquisição da planta pelo *Plant Cost Index*, deve-se ajustar o custo atualizado para a uma outra escala de produção, uma vez que é determinado que a vazão de produção de propileno glicol é fixada em 824 kg/h e o projeto de da Silva et al. (2017) simulou uma planta com capacidade de 1461 kg/h. O ajuste de escala é mostrado na Equação (3.18).

$$\left(\frac{\text{Custo Planta 2}}{\text{Custo Planta 1}}\right) = \left(\frac{\text{Capacidade Planta 2}}{\text{Capacidade Planta 1}}\right)^{0,6} \quad (3.18)$$

Os custos de matéria prima possuem maior impacto no custo de operação (COP), portanto é necessário atualizar o preço do glicerol e hidrogênio para os processos verdes, e óxido de propileno e metanol para o processo convencional. As utilidades do processo como vapor, água de resfriamento e combustível a gás tiveram seus valores mantidos pois o preço destes não sofrem variações significativas com o passar dos anos. A eletricidade foi calculada a partir de um valor atual no Brasil, uma vez que segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a tarifa da energia elétrica está em média R\$ 0,65/kWh, que com a conversão para dólar fica 0,12 US\$/kWh (BRASIL, 2022).

O lucro que a planta gera depende do preço de mercado do produto propileno glicol, desta forma também deve-se atualizar o preço de acordo com o valor de 2022. A Tabela

3-6 mostra o preço das espécies químicas envolvidas nos processos e o custo da energia elétrica no Brasil em 2022.

**Tabela 3.6 Preços de matérias-primas, produto e eletricidade**

| <b>Matéria-prima, produto e eletricidade</b> | <b>Preço unitário (US\$/kg)</b> | <b>Referência</b>        |
|--|---------------------------------|--------------------------|
| Glicerol                                     | 0,650                           | (QUÍMICA.COM.BR, 2022)   |
| Hidrogênio                                   | 2,500                           | (RESET, 2021)            |
| Óxido de propileno                           | 0,130                           | (SUNSIRS, 2022)          |
| Metanol                                      | 0,380                           | (ZANG et al., 2021)      |
| Propileno glicol                             | 2,100                           | (BUITELAAR et al., 2020) |
| Eletricidade                                 | 0,120 US\$/kWh                  | (BRASIL, 2022)           |

O cálculo para os custos de serviço e manutenção (CSM) é feito através de estimativas a partir de correlações existentes na literatura, empregados por Jiménez et al. (2020) em suas simulações, descritos na Tabela 3.7.

O cálculo do custo de mão-de-obra é feito com base na média salarial de R\$ 2187,00 da profissão de operador industrial no Brasil (GLASSDOOR, 2022). Considerando encargos trabalhistas como férias, 13° salário, FGTS, multas para a rescisão de contrato, além de encargos com previdência social, tem-se o custo de mão-de-obra acrescidos em 39% sobre o salário base (CORA, 2022), totalizando um custo final com cada trabalhador de R\$ 3039,93.

Jiménez et al. (2020) consideraram 5 turnos de trabalho e a quantidade de trabalhadores por turno é a igual a de equipamentos. Assim, este presente trabalho considera que equipamentos como bombas, reatores, misturadores, vasos separadores, destiladores, trocadores de calor, refeedores e compressores devem possuir um operador no período de trabalho.

Para o cálculo da métrica LCC, informações de CP (custo de aquisição), COP (custo de operação), CSM (custo de manutenção e serviço) e CEOL (Custo de gerenciamento de fim de vida) são necessários e estes estão na Tabela 3.8 para os processos verde e parcialmente verde e na Tabela 3.9 para o processo convencional. Todavia, nenhuma das três rotas estudadas previu a estimativa do custo de gerenciamento de fim de vida do projeto, assim o cálculo do CEOL é desconsiderado.

**Tabela 3.7 Correlações para os cálculos dos custos de manutenção e serviço**

| <b>Tipo de custo</b>              | <b>Correlação matemática</b>                                     | <b>Referência</b>     |
|-----------------------------------|--|-----------------------|
| Supervisão Técnica                | 0,10 x (Mão de Obra)   | (SEIDER et al., 2003) |
| Encargos de Laboratório           | 0,15 x (Mão de Obra)   | (SEIDER et al., 2003) |
| Manutenção e Reparos              | 0,06 x (Investimento Fixo)                                       | (TURTON et al., 2008) |
| Suprimentos Operacionais          | 0,15 x (Custo de Manutenção e Reparos)                           | (TURTON et al., 2008) |
| Empacotamento e Estocagem         | 0,60 x (Supervisão Técnica + Mão de Obra + Manutenção e Reparos) | (TURTON et al., 2008) |
| Seguro                            | 0,005 x (Investimento Fixo)                                      | (TURTON et al., 2008) |
| Impostos Locais                   | 0,015 x (Investimento Fixo)                                      | (TURTON et al., 2008) |
| Custos Administrativos            | 0,02 x (Vendas Anuais)   | (SEIDER et al., 2003) |
| Distribuição e Venda dos Produtos | 0,02 x (Vendas Anuais)   | (SEIDER et al., 2003) |

Os custos de manutenção e serviço encontram-se detalhados no APÊNDICE A deste trabalho.

Da Silva et al. (2017) e Jiménez et al. (2020) estimaram um tempo de vida útil da planta de 15 e 20 anos, com uma produção anual de 6526,08 e 11688 toneladas de propileno glicol, respectivamente. Neste estudo, define-se como base para o cálculo das métricas financeiras as estimativas de Jiménez et al. (2020).

**Tabela 3.8 Dados econômicos dos processos gliceroquímicos calculados**

| <b>Parâmetro</b>                          | <b>Custos relacionados</b>  | <b>Hidrogenólise</b> | <b>Hidrogenólise e Reforma</b> |
|---|---|----------------------|--------------------------------|
| Custo de aquisição (CP)                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bombas</li> <li>• Trocadores de calor</li> <li>• Reatores</li> <li>• Vaso <i>flash</i></li> <li>• Compressores</li> <li>• Torres de destilação</li> <li>• Caldeira</li> <li>• PSA</li> <li>• Tubulações e infraestrutura</li> </ul>  | US\$<br>6.520.809,46 | US\$<br>8.496.261,72           |
| Custo anual de Operação (COP)             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Matérias primas</li> <li>• Catalisadores</li> <li>• Utilidades</li> <li>• Impostos locais</li> <li>• Seguro</li> </ul>   | US\$<br>6.515.990,04 | US\$<br>7.354.640,44           |
| Custo anual de serviço e manutenção (CSM) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mão-de-obra</li> <li>• Manutenção e reparos</li> <li>• Suprimentos operacionais</li> <li>• Supervisão técnica</li> <li>• Encargos de laboratório</li> <li>• Empacotamento e estocagem</li> <li>• Custos administrativos</li> <li>• Distribuição e venda de produtos</li> </ul> | US\$<br>1.856.824,54 | US\$<br>2.423.100,69           |
| Lucro anual                               |   | US\$<br>5.331.953,42 | US\$<br>3.927.026,87           |
| Tempo de vida útil de operação            |   | 20 anos              | 20 anos                        |
| Produção anual de propileno glicol        |   | 6526,08 t            | 6526,08 t                      |

No estudo do processo convencional, da Silva et al. (2017) estimaram valores na moeda brasileira real, diferente das propostas sustentáveis da Tabela 3.8 para os quais valores financeiros foram apresentados em dólar. Para o cálculo das análises financeiras, foi realizada a conversão no dia 25 de dezembro de 2022, data a qual a cotação do dólar frente ao real estava em R\$ 5,17/US\$.

Um ajuste linear do consumo de energia elétrica e utilidades é realizado, de forma a apresentar um valor compatível com a produção de 824 kg/h de propileno glicol, e assim, as métricas financeiras quantitativas podem ser calculadas em mesma base de produção de propileno glicol.

A Tabela 3.9 apresenta os dados econômicos de custos, lucro e produção do processo convencional.

**Tabela 3.9 Dados econômicos do processo convencional**

| <b>Parâmetro</b>                          | <b>Valores</b>    |
|---|-------------------|
| Custo de aquisição (CP)                   | US\$ 5.080.076,87 |
| Custo anual de Operação (COP)             | US\$ 9.815.549,10 |
| Custo anual de serviço e manutenção (CSM) | US\$ 1.531.576,31 |
| Lucro anual                               | US\$ 2.357.642,59 |
| Tempo de vida útil de operação            | 20 anos           |
| Produção anual de propileno glicol        | 6526,08 t         |

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Pontuação das métricas qualitativas

O conjunto de pontuações das métricas qualitativas gerou a matriz GD com as pontuações que cada processo recebeu para cada *Green Design Criteria* (GDC) conforme seu desempenho ambiental. A matriz GD é mostrada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 Matriz GD**

|                                    | #GDC<br>1 | #GDC<br>2 | #GDC<br>3 | #GDC<br>4 | #GDC<br>5 | #GDC<br>6 | #GDC<br>7 | #GDC<br>8 | #GDC<br>9 | #GDC<br>10 | #GDC<br>11 | #GDC<br>13 |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| <b>Hidrogenólise</b>               | 3,0       | 1,0       | 3,0       | 3,0       | 1,0       | 1,0       | 3,0       | 1,0       | 3,0       | 1,0        | 1,0        | 9,0        |
| <b>Hidrogenólise<br/>+ Reforma</b> | 3,0       | 1,0       | 3,0       | 3,0       | 1,0       | 1,0       | 3,0       | 1,0       | 3,0       | 3,0        | 1,0        | 9,0        |
| <b>Convencional</b>                | 9,0       | 3,0       | 9,0       | 9,0       | 9,0       | 1,0       | 1,0       | 1,0       | 3,0       | 1,0        | 3,0        | 9,0        |

Essa análise é subjetiva e as pontuações foram julgadas pelo autor em discussão com os orientadores desse presente trabalho. A participação de pessoas envolvidas na operação industrial pode trazer um refinamento maior ainda nesta análise.

O processo convencional apresentou pior desempenho ambiental com o maior número de GDCs com nota 9 de pior desempenho. Os processos verde e parcialmente verdes possuíram avaliação mais positiva nesse aspecto. As #GDC2 (Incorporar todos os materiais utilizados no processo no produto final, projetando sob medida para necessidades com a máxima eficiência), #GDC4 (Reconhecer os impactos ambientais e econômicos das necessidades energéticas e minimizá-las), #GDC5 (Usar materiais renováveis em vez de esgotá-los) e #GDC11 (A complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica) explicitaram a diferença entre os processos gliceroquímicos do convencional.

A única diferença de desempenho ambiental na análise das GDCs entre os dois processos sustentáveis está nos perigos inerentes ao processo quando se trabalha em condições mais severas de operação, denotado pela #GDC10. O processo contendo a

reforma à vapor possui um reator que trabalha sob temperatura de 700 °C, enquanto o processo contendo apenas a hidrogenólise opera sob condições mais brandas de temperatura.

A Tabela 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam um detalhamento melhor acerca das justificativas de cada pontuação para cada métrica no processo de hidrogenólise, hidrogenólise com reforma a vapor e convencional, respectivamente.

**Tabela 4.2 Pontuações das GDCs e justificativas da hidrogenólise do glicerol**

| <b>Hidrogenólise do glicerol</b>   |                  |  |
|--|------------------|--|
| <i>Green Design Criteria</i>   | <b>Pontuação</b> | <b>Justificativa</b>   |
| GDC#1: Prevenir ao invés de tratar resíduos é a melhor estratégia de proteção ambiental.   | 3                | Na planta proposta, não consta estratégias de tratamento de subprodutos como etilenoglicol, etanol, metanol, propanol e ácido propanoico. Por outro lado, considerando o hidrogênio um possível resíduo no vaso flash, pode-se dizer que o reciclo do gás hidrogênio evita o seu tratamento como subproduto. |
| GDC#2: Incorporar todos os materiais utilizados no processo no produto final, projetando sob medida para necessidades com a máxima eficiência. | 1                | As entradas no processo são apenas o glicerol e o hidrogênio necessários para a reação que ocorrerá no reator. Ademais, o glicerol, antes de entrar na corrente de entrada do reator, realiza uma integração energética ao trocar calor com a corrente de saída do reator.                                   |
| GDC#3: Utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, preservando a eficácia do uso.  | 3                | O processo utiliza o glicerol, que não é tóxico, como principal reagente. Porém, gera subprodutos como etilenoglicol, etanol, metanol, propanol e ácido propanoico, os quais possuem toxicidade aos seres humanos e alguns deles, à natureza.  |
| GDC#4: Reconhecer os impactos  | 3                | A corrente de entrada de glicerol, ao  |

ambientais e econômicos das necessidades energéticas e minimizá-las.

trocar calor com corrente de saída do reator antes de chegar à corrente de entrada, tem-se uma integração energética, o que acarreta uma possível diminuição dos impactos ambientais, econômicos e energéticos. Para além, o reciclo de hidrogênio também corrobora que essa métrica se adequa a este processo.

Entretanto, há uma taxa de emissão de carbono na produção do hidrogênio externo ao processo de hidrogenólise e este fator deve ser considerado para a análise.

GDC#5: Usar materiais renováveis em vez de esgotá-los.

1

O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação de biodiesel a partir de uma biomassa. Assim, considera-se que o glicerol é renovável.

GDC#6: Evitar desnecessária derivatização (formar substâncias químicas semelhantes às reagidas) e minimizar a complexidade dos produtos.

1

No processo de hidrogenólise do glicerol, não há formação de substâncias parecidas com essa matéria-prima.

GDC#7: Evitar subprodutos usando reagentes catalíticos mais seletivos possível.

3

O catalisador utilizado é o Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma razão molar de 1:1:0,5 de Cu/Zn/Al, oferecendo uma alta seletividade para a formação de propileno glicol. Apesar disso, há formação de subprodutos e estes são separados na torre de destilação após a reação de hidrogenólise.

GDC#8: O produto não deve persistir no ambiente após a utilidade.

1

O propileno glicol é empregado na indústria de cosméticos, farmacêutica e

|   |   |  |
|---|---|--|
| Durabilidade direcionada e não perpetuação devem ser um objetivo de design.   |   | de alimentos, desta forma este produto tem uma finalidade e durabilidade direcionada, não persistindo no ambiente.   |
| GDC#9: Monitorar e controlar em tempo real o processo para minimizar a poluição e a liberação de substâncias perigosas.                       | 3 | A simulação da hidrogenólise prevê uma emissão de carbono de 632,33 kg/h ao produzir 824 kg/h de propileno glicol, isso acarreta numa previsibilidade de emissão de poluentes e um possível monitoramento da poluição provocada.                 |
| GDC#10: Incorporar uma abordagem holística de sistemas para a redução de risco.   | 1 | O reator, o vaso flash e as colunas de destilação operam em temperaturas não severas e pressões moderadas, o que reduz a possibilidade de acidentes.   |
| GDC#11: A complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica. | 1 | A corrente de reciclo de hidrogênio não reagido no vaso flash de separação pode ser considerado um investimento em complexidade do processo visando a reutilização deste gás para a aumentar o rendimento da reação que gera o propileno glicol. |
| GDC#13: Design para desempenho em um comercial "pós-vida". Projeto para desmontagem.  | 9 | Na rota em questão, não há projeto para desmontagem de planta após seu ciclo de vida.  |

**Tabela 4.3 Pontuações das GDCs e justificativas da reforma a vapor seguida da hidrogenólise do glicerol**

| <b>Reforma a vapor e consequente hidrogenólise do glicerol</b>   |                  |  |
|--|------------------|--|
| <i>Green Design Criteria</i>   | <b>Pontuação</b> | <b>Justificativa</b>   |
| GDC#1: Prevenir ao invés de tratar resíduos é a melhor estratégia de proteção ambiental.   | 3                | Apesar de não haver previsão para tratar subprodutos da hidrogenólise, há o reciclo de água no vaso flash na reforma e de hidrogênio na hidrogenólise, o que pode ser considerado uma prevenção de formação de resíduos. Na caldeira do processo de reforma a vapor, gases de combustão emitidos e, não há projeto para o tratamento desses. |
| GDC#2: Incorporar todos os materiais utilizados no processo no produto final, projetando sob medida para necessidades com a máxima eficiência. | 1                | Além do glicerol e hidrogênio necessários e a integração energética da entrada de glicerol no reator de hidrogenólise com a sua corrente de saída, na reforma a vapor do glicerol para a produção de hidrogênio a saída de água do vaso de separação para reciclo troca calor com a corrente de saída do 1° reator da reforma.               |
| GDC#3: Utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, preservando a eficácia do uso.  | 3                | O processo utiliza o glicerol, que não é tóxico, como principal reagente. Porém, gera subprodutos como etilenoglicol, etanol, metanol, propanol e ácido propanoico, os quais possuem toxicidade aos seres humanos e alguns deles, à natureza.  |
| GDC#4: Reconhecer os impactos ambientais e econômicos das necessidades energéticas e minimizá-   | 3                | Apesar de haver correntes de integração energética contribuindo para minimizar os esforços econômicos  |

|   |   |   |
|---|---|---|
| las.  |   | e impactos ambientais, a emissão de gases poluentes na caldeira é um fator a se considerar ao avaliar essa métrica.   |
| GDC#5: Usar materiais renováveis em vez de esgotá-los.  | 1 | O glicerol é um subproduto da reação de transesterificação de biodiesel a partir de uma biomassa. Assim, considera-se que o glicerol é renovável.   |
| GDC#6: Evitar desnecessária derivatização (formar substâncias químicas semelhantes às reagidas) e minimizar a complexidade dos produtos.      | 1 | Não há formação de espécies químicas semelhantes às reagidas, além de não haver produtos complexos formados.  |
| GDC#7: Evitar subprodutos usando reagentes catalíticos mais seletivos possível.   | 3 | Na reforma a vapor do glicerol, um catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3$ foi usado para o reator HTS. Para o reator LTS, um catalisador $\text{CuO}$ de alta atividade foi usado. Apesar disso, há formação de subprodutos e estes são separados na torre de destilação após a reação de hidrogenólise. |
| GDC#8: O produto não deve persistir no ambiente após a utilidade. Durabilidade direcionada e não perpetuação devem ser um objetivo de design. | 1 | O propileno glicol é empregado na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos, desta forma este produto tem uma finalidade e durabilidade direcionada, não persistindo no ambiente.  |
| GDC#9: Monitorar e controlar em tempo real o processo para minimizar a poluição e a liberação de substâncias perigosas.                       | 3 | A simulação da reforma seguida da hidrogenólise prevê uma emissão de carbono de 608 kg/h ao produzir 824 kg/h de propileno glicol, isso acarreta numa previsibilidade de emissão de poluentes e um possível monitoramento da poluição provocada.  |

---

|   |   |  |
|---|---|--|
| GDC#10: Incorporar uma abordagem holística de sistemas para a redução de risco.   | 3 | A temperatura de reação do primeiro reator é de 700 °C, o que pode se considerar uma condição severa, o que torna o potencialmente mais perigoso.  |
| GDC#11: A complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica. | 1 | Além da corrente de reciclo de hidrogênio não reagido no vaso flash de separação na hidrogenação, outro investimento complexidade do processo encontra-se na reforma a vapor do glicerol, com o reciclo do vapor d'água condensado do vaso de separação. |
| GDC#13: Design para desempenho em um comercial "pós-vida". Projeto para desmontagem.  | 9 | Na rota em questão, não há projeto para desmontagem de planta após seu ciclo de vida.  |

---

**Tabela 4.4 Pontuações das GDCs e justificativas do processo convencional**

| <b>Processo convencional de produção de propileno glicol</b>   |                  |   |
|--|------------------|---|
| <i>Green Design Criteria</i>   | <b>Pontuação</b> | <b>Justificativa</b>  |
| GDC#1: Prevenir ao invés de tratar resíduos é a melhor estratégia de proteção ambiental.   | 9                | Há formação de espécies não reagidas como óxido de propileno e metanol e parte destes não é reciclada no processo.  |
| GDC#2: Incorporar todos os materiais utilizados no processo no produto final, projetando sob medida para necessidades com a máxima eficiência. | 3                | As espécies não reagidas pode ser considerada um excesso que poderia ser evitado, ou seja, a eficiência dos recursos empregados no processo poderia ser maximizada. |
| GDC#3: Utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, preservando a eficácia do uso.  | 9                | Óxido de propileno e metanol não reagidos que saem do processo são espécies químicas que podem ser agressivas à saúde humana e ao meio ambiente.                    |
| GDC#4: Reconhecer os impactos ambientais e econômicos das necessidades energéticas e minimizá-las.   | 9                | É o processo que mais emite carbono para produzir propileno glicol.   |
| GDC#5: Usar materiais renováveis em vez de esgotá-los.   | 9                | Projeto não prevê a utilização de materiais renováveis, apenas de fontes petroquímicas.   |
| GDC#6: Evitar desnecessária derivatização (formar substâncias químicas semelhantes às reagidas) e minimizar a complexidade dos produtos.       | 1                | Não há formação de substâncias química semelhante aos reagentes.  |
| GDC#7: Evitar subprodutos usando reagentes catalíticos mais seletivos possível.  | 1                | Não há formação de subprodutos, apenas espécies não-reagidas como água e metanol, que parte delas é reciclada no processo.  |

|   |   |  |
|---|---|--|
| GDC#8: O produto não deve persistir no ambiente após a utilidade. Durabilidade direcionada e não perpetuação devem ser um objetivo de design. | 1 | O propileno glicol é empregado na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos, desta forma este produto tem uma finalidade e durabilidade direcionada, não persistindo no ambiente.               |
| GDC#9: Monitorar e controlar em tempo real o processo para minimizar a poluição e a liberação de substâncias perigosas.                       | 3 | Apesar desse processo ser o mais poluente, a previsibilidade da simulação acerca da quantidade de emissão de carbono, pode ser considerado um fator positivo para um possível monitoramento dessa emissão. |
| GDC#10: Incorporar uma abordagem holística de sistemas para a redução de risco.   | 1 | Nesse processo não há condições operacionais severas.  |
| GDC#11: A complexidade deve ser vista como um investimento ao fazer escolhas de design sobre reciclagem, reutilização ou disposição benéfica. | 3 | Não há integração energética no processo, porém o reciclo de espécies não reagidas pode ser considerado uma complexidade investida.  |
| GDC#13: Design para desempenho em um comercial "pós vida". Projeto para desmontagem.  | 9 | Na rota em questão, não há projeto para desmontagem de planta após seu ciclo de vida.  |

## 4.2 Pontuações das métricas quantitativas

As métricas quantitativas calculadas estão presentes na Tabela 4.5. Seus valores são normalizados e estes estão presentes na Tabela 4.6, e, em sequência, é atribuída uma pontuação para cada através de critérios abordados no Capítulo 3.3.2, gerando uma matriz  $MN_{i,j}$  expressa pela Tabela 4.7.

**Tabela 4.5 Métricas quantitativas calculadas**

| Métricas  |  | Hidrogenólise | Reforma +<br>Hidrogenólise | Convencional |
|-----------|--|---------------|----------------------------|--------------|
| Ambiental | E-factor para produção química (kg insumo/kg propileno glicol)   | 0,65          | 0,99                       | 5,26         |
|           | EEI – Intensidade de energia elétrica                            | 2,54          | 2,68                       | 1,25         |
|           | TEI – Intensidade de energia térmica                             | 0,14          | 0,20                       | 0,15         |
|           | CI (carbon intensity) (kg CO <sub>2</sub> / kg propileno glicol) | 0,77          | 0,74                       | 2,71         |
|           | WI ( <i>water intensity</i> ) (kg água / kg propileno glicol)    | 0,32          | 0,48                       | 4,49         |
| Econômica | LCC - Análise do custo de ciclo de vida                          | 1.332,94      | 1.563,35                   | 1.777,66     |
|           | VPL - Valor presente líquido (US\$)                              | 17.053.422,60 | 8.866.350,99               | 5.343.797,51 |
|           | <i>Payback time</i> (anos)                                       | 5,24          | 6,56                       | 7,54         |

**Tabela 4.6 Métricas quantitativas normalizadas**

|                                    | <i>E-factor</i><br>química | EEI  | TEI  | CI   | WI   | LCC  | VPL  | <i>Payback</i><br>time |
|------------------------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------------------------|
| <b>Hidrogenólise</b>               | 0,28                       | 1,18 | 0,29 | 0,55 | 0,18 | 0,86 | 1,64 | 0,81                   |
| <b>Hidrogenólise<br/>+ Reforma</b> | 0,43                       | 1,24 | 0,41 | 0,52 | 0,27 | 1,00 | 0,85 | 1,02                   |
| <b>Convencional</b>                | 2,28                       | 0,58 | 0,31 | 1,93 | 2,54 | 1,14 | 0,51 | 1,20                   |

O tempo de construção das plantas analisadas foi definido em 3 anos e este período foi considerado para o cálculo do valor presente líquido (VPL) e tempo de *payback*. Tal período foi estimado com base no ano (2006) que a tecnologia da empresa Archer Daniels Midland foi licenciada para produzir propileno glicol com glicerol como matéria-prima (PACIFIC NORTHWEST, 2020), pôde-se inferir que a construção começou no ano seguinte, além disso, a projeção para início de operação foi para meados de 2010.

Para o cálculo do VPL de cada processo, é empregado uma taxa de atratividade de 14%, valor próximo a taxa Selic determinada pelo Banco Central em dezembro de 2022, a qual encontrava-se em 13,75% a.a. (BCB, 2022).

Na pontuação das métricas quantitativas após a sua normalização, verifica-se a necessidade de mudar a lógica de critério de pontuação para a métrica VPL, já que quanto maior esses valores já normalizados, melhor o desempenho, ao contrário do restante das métricas.

**Tabela 4.7 Matriz MN**

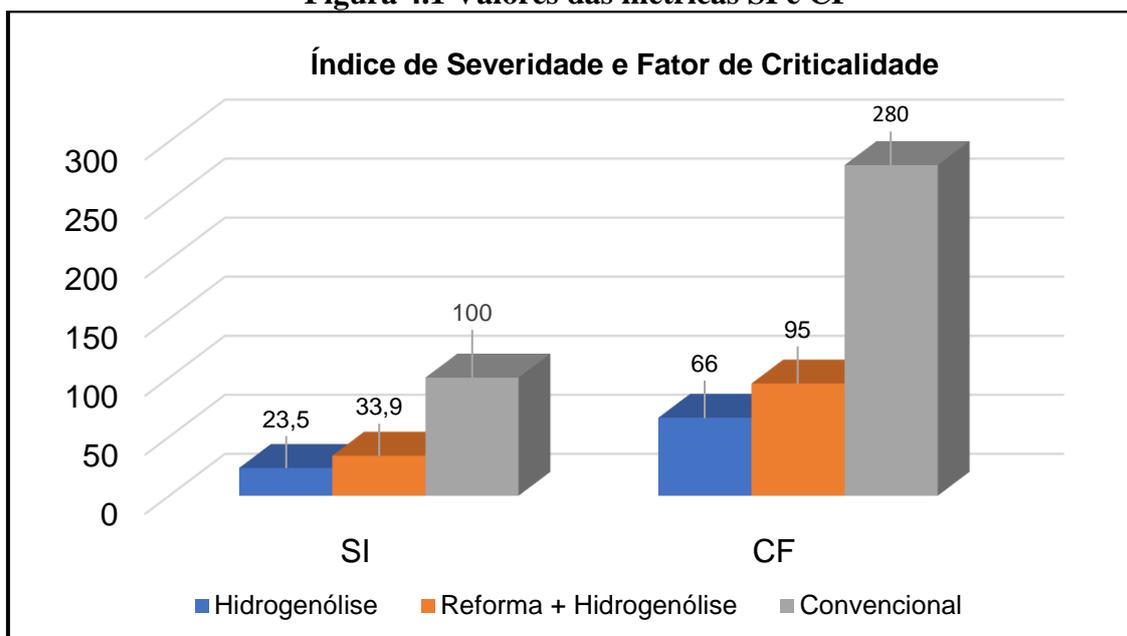
|                                    | <i>E-factor</i><br>química | EEI | TEI | CI | WI | LCC | VPL | <i>Payback</i><br>time |
|------------------------------------|----------------------------|-----|-----|----|----|-----|-----|------------------------|
| <b>Hidrogenólise</b>               | 1                          | 9   | 1   | 3  | 1  | 3   | 1   | 3                      |
| <b>Hidrogenólise<br/>+ Reforma</b> | 1                          | 9   | 1   | 3  | 1  | 9   | 3   | 3                      |
| <b>Convencional</b>                | 9                          | 3   | 1   | 9  | 9  | 9   | 9   | 9                      |

### 4.3 Índice de Severidade, Fator de Criticalidade e Grau de Sustentabilidade

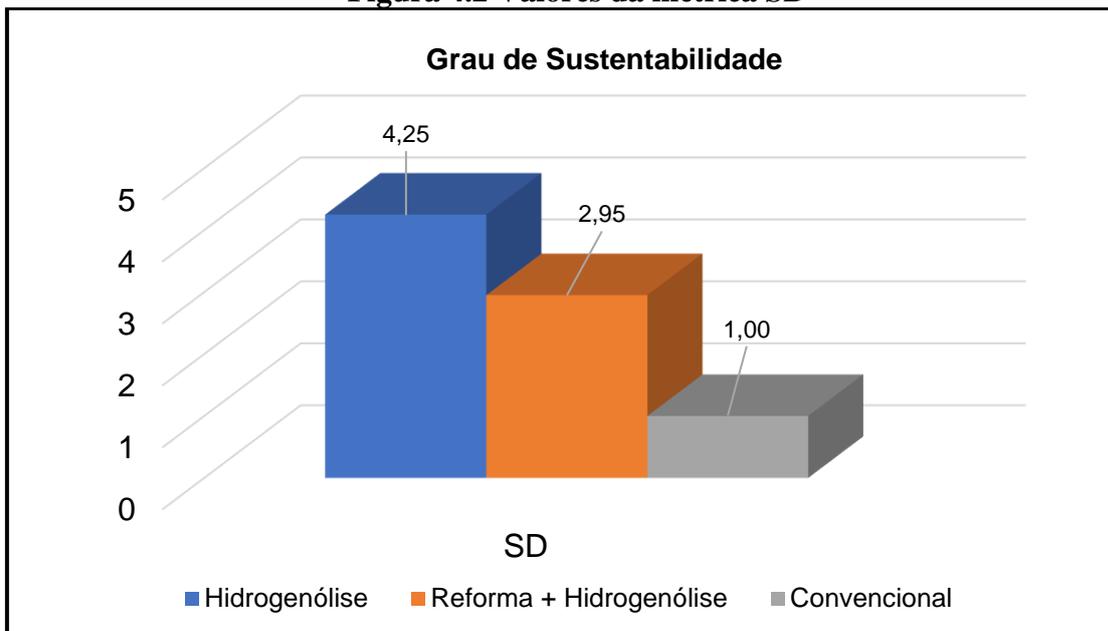
Para o cálculo da Matriz Severidade (SM), e, posteriormente do Índice de Severidade (SI), todos os vetores de ponderação da matriz PWV (*policy weight vector*) são considerados iguais, ou seja, nenhuma métrica é tratada com maior importância em relação às outras.

O cálculo das matrizes SI, CF e SD foi realizado no *software* Sci-Lab versão 6.1.1 e os resultados são expressos pelos gráficos contidos nas Figuras 4.1 e 4.2, onde estão os valores das métricas calculadas para o processo com hidrogênio oriundo de fonte externa, hidrogênio vindo da reforma à vapor e do processo convencional.

**Figura 4.1 Valores das métricas SI e CF**



**Figura 4.2 Valores da métrica SD**



O processo convencional de produção de propileno glicol apresenta indicadores de sustentabilidade piores, como Índice de Severidade (SI) e Fator de Criticalidade (CF) mais altos, além do Grau de Sustentabilidade (SD) mais baixo comparado aos processos verdes.

O processo gliceroquímico com hidrogênio provindo de uma fonte externa (“parcialmente verde”) possui indicadores de sustentabilidade mais favoráveis frente ao processo que emprega hidrogênio da reforma à vapor do glicerol.

#### 4.4 Análise e discussão dos resultados

A análise das métricas qualitativas, com as pontuações atribuídas dos processos em cada métrica, encontram-se nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4. São escolhidas doze GDCs dos quatorze presentes no artigo de Araújo et al. (2015) e, com as notas 1, 3 ou 9 atribuídas, forma-se a matriz GD apresentada pela Tabela 4.1.

As métricas quantitativas são de caráter ambiental e econômico, a fim de, após o seu cálculo e posterior normalização, formar uma matriz MN, representada pela Tabela 4.3, com os mesmos valores que constituem a matriz GD.

Com GD e MN calculados, foi possível calcular SI, CF e SD através da metodologia descrita no Capítulo 3.3 sobre a análise multicritério empregando o cálculo de matrizes.

O cálculo dessas matrizes foi facilitado computacionalmente uma vez que se adotou três valores fixos para qualificar cada métrica, seja ela qualitativa (subjetiva), ou quantitativa (objetiva).

A análise dos resultados foi dividida em duas partes: a primeira tratou as diferenças do processo convencional com os processos verdes, já a segunda analisou a comparação entre os processos verdes.

#### 4.4.1 Comparação com processo convencional

O processo convencional apresentou pior desempenho nos três indicadores calculados e um dos motivos centrais esteve por se tratar de uma rota petroquímica, empregando o óxido de propileno como matéria-prima. O óxido de propileno é produto da reação de epoxidação do propeno e este é um composto não renovável (CARVALHO, 2016). Essa análise justifica o fato da GDC#5 representar um desempenho ambiental desfavorável para o processo convencional.

Dentre as métricas qualitativas, é importante destacar a GDC#2, GDC#4, GDC#5 e GDC#11, nas quais o processo convencional obteve pior desempenho comparado aos outros dois processos mais sustentáveis. Para a primeira métrica, ficou evidente a falta de um direcionamento correto para o tratamento de uma corrente com espécies não reagidas. Já para GDC#4, o baixo desempenho nelas esteve diretamente relacionado a maiores emissões de carbono no processo convencional, enquanto para a GDC#5, o fato da não utilização de recursos renováveis como o glicerol fez com que o processo convencional tivesse uma nota pior. Por fim, a diferença nas pontuações na GDC#11 para cada processo explicita a falta de um projeto de integração energética no processo convencional analisado.

Além disso, a métrica GDC#3 possui desempenho mais favorável aos processos gliceroquímicos, porque, apesar dos três processos analisadores gerarem produtos que possuam certa toxicidade à natureza e aos seres humanos, os processos verdes utilizam o glicerol, que não é classificado como tóxico (QUIMESP QUÍMICA, 2021), como matéria-prima para produzir propileno glicol, enquanto o processo convencional emprega o óxido de propileno que é tóxico ao sistema respiratório e tem periculosidade aguda em ambiente aquático (MERCK, 2021).

Outro fator ambiental prejudicial foi o gasto de água de processo que, para produzir a mesma vazão de propileno glicol (824 kg/h), o processo convencional demanda praticamente 10 vezes mais de alimentação de água (3699,82 kg/h) se comparado com os processos gliceroquímicos (267,5 kg/h para o projeto com hidrogênio provindo de fonte externa e 394,5 kg/h para o processo com reforma a vapor). A métrica WI (*water intensity*) denota essa diferença, com um valor significativamente mais alto para o processo convencional.

A análise evidenciou também a diferença dos três processos no que tange a emissão de carbono, sendo o processo convencional disparadamente o mais poluente nessa questão, já que para produzir 824 kg/h de propileno glicol, o processo convencional emite uma vazão de 2237 kg/h de carbono na atmosfera, enquanto os processos “verde” e “parcialmente verde” emitem, respectivamente, 608 kg/h e 632,33 kg/h. A emissão de carbono influenciou na métrica CI (*carbon intensity*) e esta possui um valor maior para o processo convencional.

O gasto de insumos para produzir a mesma quantidade de produto foi maior na rota convencional de produção de propileno glicol. Foram necessários 5157,19 kg/h de insumos (óxido de propileno, metanol e água de processo) no processo convencional, enquanto a demanda dos processos gliceroquímicos foi de 1638,5 kg/h e 1337,5 kg/h (glicerol e água de processo) para os processos “verde” e “parcialmente verde”, respectivamente. Assim, o *E-factor* para a produção química possui um número consideravelmente maior para o processo convencional.

Nas métricas econômicas como LCC, VPL e *Payback* o processo convencional possuiu desempenho pior frente aos processos verdes, apesar de possuir um custo de aquisição da planta menor. Isso acontece por conta do custo mais elevado com matérias-primas como óxido de propileno e metanol, influenciando diretamente no custo anual de produção. O processo convencional custa, em matérias-primas, US\$ 9,104,868,75 enquanto os processos com hidrogênio que provém de fonte externa e hidrogênio oriundo da reforma custam, respectivamente, US\$ 5.958.018,00 e US\$ 6.404,112,00.

Por outro lado, a demanda por energia elétrica foi menos favorável para os processos verdes frente ao processo convencional, impactando na métrica de Intensidade de Energia Elétrica (EEI). Esse fato é justificado pela maior quantidade de equipamentos envolvidos nos processos gliceroquímicos que demandam um maior gasto com energia elétrica, principalmente pelas utilidades inerentes das torres de destilação.

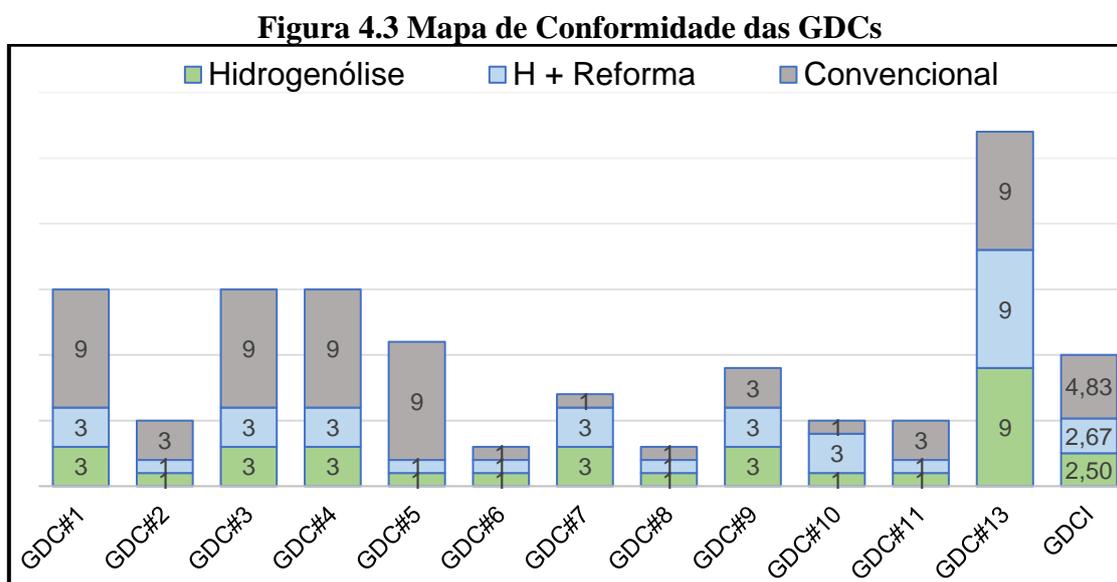
#### 4.4.2 Comparação entre processos gliceroquímicos

Os processos verdes possuem desvantagem apenas na formação de subprodutos, como o etileno glicol, metanol, etanol, propanol e ácido propanoico, em comparação com o processo convencional, refletindo no desempenho pior dos processos gliceroquímicos na métrica GDC#7.

Apesar do processo que realiza a hidrogenólise do glicerol com o hidrogênio da reforma a vapor do glicerol ser considerado um processo “verde” por utilizar um hidrogênio já produzido no processo, a rota que emprega um hidrogênio de fonte externa para reagir com o glicerol apresentou um desempenho sustentável mais positivo, como é possível observar com os resultados das matrizes CF, SI e SD.

Os processos “verde” e “parcialmente verde” possuíram desempenhos próximos na análise qualitativa das GDCs, com uma diferença apenas na GDC#10, onde o processo contendo apenas a hidrogenólise do glicerol possuiu um desempenho mais favorável por operar em condições físicas mais brandas que o processo com reforma à vapor, gerando riscos inerentes atrelados ao processo.

A Figura 4.3 mostra um gráfico de barras com as pontuações atribuídas a cada GDC para cada processo estudado, além de um Índice de GDC (GDCl), proposto por Araújo et al. (2015), o qual representa a média de cada processo das pontuações atribuídas. Os valores de GDCl calculados reforçam o melhor desempenho do processo considerado “parcialmente verde” comparado ao processo “verde”.



O processo com reforma à vapor requer maior quantidade de insumos, como a matéria-prima glicerol e a água de alimentação ao processo, em relação ao processo com hidrogênio oriundo de fonte externa, demandando um gasto de 253,96 kg/h a mais em insumos, apesar da alimentação de hidrogênio no processo “parcialmente verde”. Com um maior gasto com glicerol e água, as métricas de *E-factor* para produção química e WI (*water intensity*) apresentaram resultados favoráveis ao processo considerado “parcialmente verde”.

Os processos “verde” e “parcialmente verde” possuem emissões de carbono próximas e significativamente menores que o processo convencional, como é possível observar pela métrica CI (*carbon intensity*). Este evento pode ser explicado já que apesar do processo de reforma a vapor do glicerol emitir gases poluentes na etapa de queima do glicerol na caldeira, o hidrogênio de fonte externa também tem emissão de CO<sub>2</sub> atrelada a sua produção através da reforma a vapor do metanol. A reforma do metanol gera um H<sub>2</sub> que custa 2,45 US\$/kg, processo com o valor próximo custo médio do gás hidrogênio considerado neste estudo (2,50 US\$/kg), o que determinou escolha deste processo para calcular a emissão de CO<sub>2</sub>.

As métricas de energia como EEI e TEI apresentaram gastos elétricos e térmicos ligeiramente maiores para o processo que contém a reforma à vapor, uma vez que esse processo possui seis equipamentos a mais em relação ao processo que realiza a hidrogenólise com hidrogênio não produzido no processo.

Métricas de caráter financeiro (LCC, VPL e *Payback*) apresentaram resultados favoráveis ao processo de hidrogenólise do glicerol com hidrogênio de fonte externa. Uma justificativa para esses resultados está no maior custo de aquisição para o processo com reforma à vapor, pois demanda um gasto maior na compra de equipamentos em relação ao processo somente contendo hidrogenólise do glicerol. Além disso, o custo de operação para o processo contendo a reforma do glicerol foi maior, uma vez que se gasta US\$ 446.094,00 a mais com matéria-prima nesse processo em relação ao processo “parcialmente verde”, e, também há um gasto a mais com eletricidade no processo pela maior quantidade de equipamentos. Para além, o custo de serviço e manutenção para o projeto contendo a reforma é o maior dentre os três projetos analisados, já que há uma maior necessidade de mão-de-obra em função da quantidade de equipamentos, além do investimento de aquisição da planta ser também o maior, o que implica em um maior gasto anual de serviço e manutenção.

#### 4.4.3 Contribuição de cada métrica para a análise de sustentabilidade

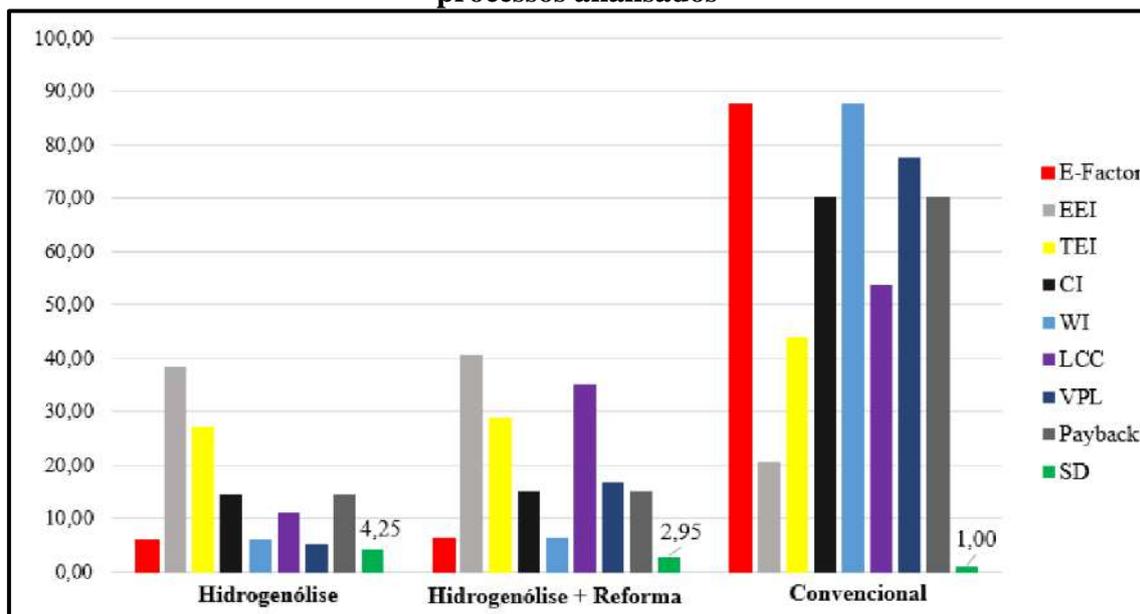
O resultado do cálculo da matriz SM (Matriz de Severidade) é mostrado na Equação (4.4) e a Contribuição de Severidade (SC) é apresentada posteriormente na Equação (4.5).

$$SM = \begin{bmatrix} 3,00 & 27,00 & 3,00 & 9,00 & 3,00 & 9,00 & 3,00 & 9,00 \\ 3,16 & 28,50 & 3,16 & 9,50 & 3,16 & 28,15 & 9,50 & 9,50 \\ 43,50 & 14,50 & 4,83 & 43,50 & 43,50 & 43,50 & 43,50 & 43,50 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

$$SC = \begin{bmatrix} 9,09 & 27,27 & 9,09 & 9,09 & 9,09 & 9,09 & 9,09 & 9,09 \\ 5,26 & 15,78 & 5,26 & 5,26 & 5,26 & 15,78 & 15,78 & 15,78 \\ 13,04 & 4,34 & 4,34 & 13,04 & 13,04 & 13,04 & 13,04 & 13,04 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Ao comparar as métricas qualitativas econômicas e ambientais com o grau de sustentabilidade (SD), auxilia na tomada de decisão em direção ao processo mais sustentável. A Figura 4.4 retrata os três processos analisados e elucida quais métricas qualitativas possuem maior impacto no desempenho sustentável através da comparação com o valor de SD para cada processo.

**Figura 4.4 Contribuições de Severidade (SC) e Graus de Sustentabilidade (SD) dos processos analisados**



O desempenho sustentável dos processos verdes sofre um impacto significativo da

energia elétrica e térmica demandadas expressas pela métricas EEI e TEI, respectivamente.

As métricas econômicas como LCC e VPL influenciam diretamente no desempenho sustentável do processo de produção de propileno glicol com reforma à vapor para gerar hidrogênio gasoso se comparado com o processo utilizando H<sub>2</sub> de fonte externa, implicando em um desempenho sustentável, expresso em Grau de Sustentabilidade (SD), menor que a metade do processo contendo apenas hidrogenólise do glicerol.

Os processos gliceroquímicos possuem sua sustentabilidade aumentada frente ao processo convencional por conta de fatores ambientais como gasto de água e insumo para processo, emissão de carbono, visto que este último tem altas emissões de carbono e demanda mais insumos para a produção de propileno glicol. Além disso, as métricas de caráter financeiro também são fatores determinantes para um desempenho sustentável favorável dos processos gliceroquímicos frente ao convencional.

É importante salientar que dependendo dos pesos atribuídos para cada métrica qualitativa GDC na matriz PWV (*Policy Weight Vector*), a análise de sustentabilidade pode ter resultados totalmente diferentes. Sendo assim, esse procedimento é flexível para acomodar diversos cenários na tarefa de se analisar a sustentabilidade de um conjunto de processos (ARAÚJO et al., 2015).

## 5 CONCLUSÃO

A estrutura da Análise Multicritério para avaliação da sustentabilidade de processos condensa valores de pontuações de GDCs determinados de maneira subjetiva pelo autor, as quais são empregadas para reforçar as pontuações de métricas quantitativas econômicas e ambientais, gerando assim um Fator de Criticalidade e Grau de Sustentabilidade e Índice de Sustentabilidade, permitindo classificar as alternativas de projetos no que tange à sustentabilidade.

As GDCs são capazes de atestar de maneira mais clara e direta que o processo convencional não é a alternativa mais verde. Entretanto, dentre os processos verdes, as diferenças de desempenho sustentável tornam-se mais sutis, ficando estes dois processos sensíveis ao peso que cada métrica teria na análise por meio do PWV (*Policy Weight Vector*). Por exemplo, dependendo do local onde a planta for construída, as políticas ambientais regionais podem influenciar na importância que uma GDC teria diante das demais.

Para além, a matriz de Contribuição de Severidade (SC) auxilia o engenheiro projetista a identificar quais métricas quantitativas impactam no Grau de Sustentabilidade (SD), sendo o processo com a reforma à vapor tendo métricas econômicas como fator negativo frente ao processo contendo apenas a hidrogenólise do glicerol. Além disso, por se tratar de um processo de caráter petroquímico, métricas ambientais como *E-factor* para produção química e Intensidade de Carbono ponderam negativamente para um baixo desempenho do processo convencional.

O processo considerado “parcialmente verde”, realizando a hidrogenólise do glicerol com hidrogênio oriundo de fonte externa, obtém o melhor desempenho sustentável da análise deste presente trabalho, uma vez que este possui gasto com insumos, equipamentos e outros custos inerentes ao processo menores, gerando custo de ciclo de vida menores e maior valor presente líquido. Além disso, apesar de haver uma emissão de carbono simulada em 24,33 kg/h a mais, esse processo requer menor consumo de água de processo comparado ao processo considerado “verde”.

## REFERÊNCIAS

ABRAHAM, M., & NGUYEN, N. **Green engineering: defining the principles e results from the San Destin Conference. In Sustainability in the Design, Synthesis and Analysis of Chemical Engineering Processes.** Environmental Progress 2003 ;22(4) 223e36. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802032-6.00009-8>>. Acesso em: 02 nov 2022.

ADHIKARI, S. et al. **A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 14, p. 2875–2880, set. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319907001735>>. Acesso em: 22 out 2022.

ADHIKARI, S. et al. **Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts.** Catalysis Today, 129(3–4), 355–364, dec. 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.038>>. Acesso em: 05 nov 2022.

AGHBASHLO, M. et al. **Machine learning technology in biodiesel research: A review.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 85, p. 100904, 1 jul. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100904>>. Acesso em: 28 set 2022.

AHMED, S.; KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells** International Journal of Hydrogen Energy. v.26 (297-301), abr. 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00097-5)>. Acesso em: 05 nov 2022.

ANASTAS, P. T.; ZIMMERMAN, J. B. **Design through the twelve principles of green engineering.** / Environmental Science & Technology, mar 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es032373g>>. Acesso em: 01 nov 2022.

ANP. **Produção de biocombustíveis** out. 2020 Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-biocombustiveis>> Acesso em: 15 out 2022.

ARAÚJO, O. de Q. F. et al. **Metrics for sustainability analysis of post-combustion abatement of CO2 emissions: Microalgae mediated routes and CCS**

**(carbon capture and storage)**. *Energy*, v. 92, p. 556–568, 1 dez. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.116>>. Acesso em: 03 out 2022.

AZAPAGIC, A., & PERDAN, S. (2000). **Indicators of sustainable development for industry: A general framework**. *Process Safety and Environmental Protection*, 78(4), 243–261, jul. 2000. Disponível em <<https://doi.org/10.1205/095758200530763>>. Acesso em: 27 out 2022.

BALARAJU, M. et al. **Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, v. 354, n. 1–2, p. 82–87, 15 fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.010>>. Acesso em: 02 nov 2022.

BANCO CENTRAL DO BRASIL **Taxa Selic**, out. 2022. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/controleinflacao/taxaselic>>. Acesso em: 23 dez 2022.

BIODIESELBR. **Novo uso para a glicerina se desenvolve**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/novo-uso-glicerina-desenvolve-14-07-08>>. Acesso em: 22 out. 2022.

BIODIESELBR. **Glicerina - Sub-produto do biodiesel**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina>>. Acesso em: 22 out 2022b.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia - **Valores das bandeiras tarifárias são atualizados para o período 2022-2023**. Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2022/valores-das-bandeiras-tarifarias-sao-atualizados-para-o-periodo-2022-2023>>. Acesso em: 25 nov 2022.

BUITELAAR, M. M. et al. **Process Designs for Converting Propylene Glycol to Acrylic Acid via Lactic Acid and Allyl Alcohol**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 3, p. 1183–1192, 22 jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04334>>. Acesso em: 25 nov 2022.

CARVALHO, M. V. DOS S. **Estudo sobre a ação do íon haleto na síntese de resinas epóxi líquidas e na hidrólise do óxido de propileno**. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11013>>. Acesso em: 01 nov 2022.

CHEMICAL ENGINEERING MAGAZINE. **The Chemical Engineering Plant Cost Index**. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/pci-home>>. Acesso em: 25 nov 2022.

CHIU, C. W., et al. (2008). **Low-pressure packed-bed gas phase conversion of glycerol to acetol**. *AIChE Journal*, 54(9), 2456–2463, jul 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aic.11567>>. Acesso em: 02 nov 2022.

CORA. **O que são encargos trabalhistas e como fazer os cálculos?** Disponível em: <<https://www.cora.com.br/blog/encargos-trabalhistas/>>. Acesso em: 24 dez 2022.

COSTA, J. B. R. DA S.; CHAVES, P. C. P.; ROCHA, T. C. DE F. **Simulação de uma planta de produção de propilenoglicol a partir da hidrogenólise do glicerol**. Universidade Federal Fluminense – UFF, 2021. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/handle/1/22031>>. Acesso em: 22 out 2022.

CUSTÓDIO, A. C. et al. **Purificação Simplificada do Rejeito de Glicerina Bruta da Produção de Biodiesel da Biorrefinaria Berso-UFPE: Uma Prática Sustentável** *Revista Brasileira de Geografia Física* v.15, n.05 (2022) 2226-2237. Disponível em: <<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe>>. Acesso em: 01 out 2022.

DA CRUZ, D. M. DE B. et al. **Otimização do processo de produção de biodiesel e glicerol a partir do óleo de palma e soja por modelagem no software DWSIM**. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 8, p. 77121–77145, 5 ago. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv7n8-094>>. Acesso em: 22 out 2022.

DA SILVA, M. E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/106446>>. Acesso em: 05 nov 2022.

DE SOUZA, A. C. C. **Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio**. Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, 2004. Disponível em: <[http://www.abenge.org.br/cobenge/legado/arquivos/15/artigos/01\\_363.pdf](http://www.abenge.org.br/cobenge/legado/arquivos/15/artigos/01_363.pdf)>. Acesso em: 05 nov 2022.

DRUMM, F. C. et al. **Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores**. *Revista Eletrônica em*

Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, n. 1, 7 abr. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.5902/2236117010537>>. Acesso em: 22 out 2022.

ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. **Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd, v. 39, p. 748 – 764, nov. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>>. Acesso em: 29 set 2022.

ESPALLARGAS, J. et al. **Análisis tecnoeconómico de la producción de propilenglicol a partir de óxido de propileno.** Universidad de Sevilla. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, 2019. Disponível em: <<https://hdl.handle.net/11441/91907>>. Acesso em: 01 out 2022.

FILHO, S. da S. R. **Avaliação dos impactos econômicos, sociais e ambientais da produção de hidrogênio verde com ênfase no processo de fermentação aeróbica.** UFRN, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/50197>> Acesso em: 25 dez 2022.

FIUME, M. M. et al. **Safety Assessment of Propylene Glycol, Tripropylene Glycol, and PPGs as Used in Cosmetics.** International Journal of Toxicology, v. 31 p. 246 – 260, out. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/109158181246138>>. Acesso em: 01 out 2022.

FOO, D. C. Y.; EL-HALWAGI, M. M. **Process intensification and integration for sustainable design.** 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818730>>. Acesso em: 25 nov 2022.

FORNARI, A. C. **Síntese e avaliação de catalisadores Sol-Gel destinados à reforma a vapor de metanol.** Universidade Estadual de Maringá, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3829>>. Acesso em: 25 dez 2022.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. **Economics of biodiesel production: Review.** Energy Conversion and Management, v. 168 p. 74 – 84, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>>. Acesso em: 29 set 2022.

GHANNADZADEH, A.; TARIGHALESAMI, A. H. **Exergy-aided environmental life cycle assessment of propylene oxide production.** International

Journal of Life Cycle Assessment, v. 27, n. 1, p. 20–37, 1 jan. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11367-021-01969-z>>. Acesso em: 01 out 2022.

GLASSDOOR. **Salários de Operador Industrial**. Disponível em: <<https://www.lovemondays.com.br/salarios/cargo/salario-operador-industrial>>. Acesso em: 25 nov 2022.

GOMES, K. D. S. **Aços microligados para uso nos depósitos de biodiesel, diesel marítimo e veicular**. Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, 2020. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/tcc/cn/Karolyna-Gomes-dos-Santos.pdf>>. Acesso em: 07 nov 2022.

HASAN, M. M.; RAHMAN, M. M. **Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd, v. 74, p. 938 – 948, jul. 2017. Acesso em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045>>. Acesso em: 29 set 2022.

JIMÉNEZ, R. X.; YOUNG, A. F.; FERNANDES, H. L. S. **Propylene glycol from glycerol: Process evaluation and break-even price determination**. Renewable Energy, v. 158, p. 181–191, 1 out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.126>>. Acesso em: 25 set 2022.

KAWABATA, T.; YAMAMOTO, J. **Trends and views in the development of technologies for propylene oxide production**. SUMITOMO KAGAKU (English Edition) 2019, Report 1. Disponível em: <[https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/2019E\\_1.pdf](https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/2019E_1.pdf)>. Acesso em: 01 out 2022.

LANCKER, E.; NIJKAMP, P. **A policy scenario analysis of sustainable agricultural development options: A case study for Nepal**. Impact Assessment and Project Appraisal, v. 18, n. 2, p. 111–124, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.3152/147154600781767493>>. Acesso em: 03 out 2022.

LEITE, R. C. DE C.; LEAL, M. R. L. V. **O biocombustível no brasil**, out 2007. Acesso em: <<https://doi.org/10.1590/S0101-33002007000200003>>. Disponível em: 22 out 2022.

MANFRO, R. L.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de NiCu obtidos a partir de precursores tipo-hidrotalcita.** Disponível em: <<https://doi.org/10.22409/engevista.v15i3.492>>. Acesso em: 05 nov 2022.

MERCK. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico** Disponível em: <<https://www.merckmillipore.com>>. Acesso em: 29 dez 2022.

MOTA, C. J. A.; GONÇALVES, C. X. A. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** *Quim. Nova*, v. 32, p. 639 - 648, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>>. Acesso em: 22 out 2022.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. **Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química.** *Revista Virtual de Química Sociedade Brasileira de Química*, p. 135-149, jan. 2017. Disponível em: <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v9n1a11.pdf>>. Acesso em: 02 nov 2022.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis.** *Catalysis Science and Technology*, v. 1, p. 179 - 190, fev. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0CY00054J>>. Acesso em: 31 out 2022.

NASCIMENTO, A. et al. **Conversão de Glicerol em Propilenoglicol.** Universidade de Brasília – UnB, 2017. Disponível em: <<https://b dm.unb.br/handle/10483/20144>> Acesso em: 22 out 2017.

OLKIEWICZ, M. et al. **Scale-up and economic analysis of biodiesel production from municipal primary sewage sludge.** *Bioresource Technology*, v. 214, p. 122–131, ago. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.098>>. Acesso em: 29 set 2022.

PACIFIC NORTHWEST – NATIONAL LABORATORY. **Catalysis Process for Producing Propylene Glycol Recognized.** Disponível em: <[https://iic.p n n l . g o v / n e w s / t r a n s f o r m a t i o n s / p r o p y l e n e \\_ g l y c o l . s t m](https://iic.p n n l . g o v / n e w s / t r a n s f o r m a t i o n s / p r o p y l e n e _ g l y c o l . s t m)>. Acesso em: 24 dez 2022.

PEITER, G. C. et al. **Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.5, n.4, p.519-537, 2016.

Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/328077621.pdf>>. Acesso em: 22 out 2022.

PEREIRA, A. C. **Síntese de biodiesel, glicerol, solketal e éter de solketal**. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2018. Disponível em: <<http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/handle/1/1823>>. Acesso em: 01 out 2022.

PIMENTEL, G.; PIRES, S. H. **Vista do Metodologias de avaliação de impacto ambiental aplicações e seus limites** Revista De Administração Pública, v. 26, 56 – 68, 1992. Disponível em: <<https://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/rap/article/view/8812>>. Acesso em: 03 out 2022.

PINHO, L. DE A.; TEIXEIRA, F. L. C. **Biodiesel no brasil: uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção**. Revista Brasileira De Administração Política, v. 8, p. 141, 2016. Disponível em: <<https://periodicos.ufba.br/index.php/rebap/article/view/17212>>. Acesso em: 29 set 2022.

PRAKASH MARAN, J.; PRIYA, B. **Modeling of ultrasound assisted intensification of biodiesel production from neem (Azadirachta indica) oil using response surface methodology and artificial neural network**. Fuel, v. 143, p. 262–267, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.058>>. Acesso em: 29 set 2022.

QUIMESP QUÍMICA **Glicerina branca (glicerol) – FISPQ**. Disponível em: <<https://www.quimesp.com.br>>. Acesso em: 29 dez 2022.

QUÍMICA.COM.BR **Glicerina – Oferta restrita e demanda aquecida elevam preços**. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/glicerina-oferta-restrita-e-demanda-aquecida-elevam-precos>>. Acesso em: 25 nov 2022.

RESET **O Brasil na corrida pelo hidrogênio verde (com US\$ 20 bi em projetos)** Disponível em: <<https://www.capitalreset.com/o-brasil-na-corrída-pelo-hidrogenio-verde-com-us-20-bi-em-projetos>>. Acesso em: 25 nov 2022.

REZANIA, S. et al. **Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications**. Energy Conversion and Management v. 201, p. 112115, dez. 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>>. Acesso em: 29 set 2022.

SANDER, A. et al. **The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality**. *Renewable Energy*, v. 118, p. 752–760, abr. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.068>>. Acesso em: 01 out 2022.

SEIDER, Warren D.; SEADER, J. D.; LEWIN, Daniel R. **Product & Process Design Principles**. [S.l: s.n.], 2003. Acesso em: 28 nov 2022.

SIMÃO, C.; BENIGNO, V. **Análise e Pesquisa de Mercado do Propilenoglicol Produzido a Partir da Glicerina Oriunda da Produção de Biodiesel**. Universidade Federal Fluminense – UFF, 2018. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/handle/1/5525>>. Acesso em: 26 out 2022.

SOKAČ, T. et al. **Purification of biodiesel produced by lipase catalysed transesterification by ultrafiltration: Selection of membranes and analysis of membrane blocking mechanisms**. *Renewable Energy*, v. 159, p. 642–651, out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.132>>. Acesso em: 01 out 2022.

SUBHAS K. SIKDAR. **Sustainable Development and Sustainability Metrics**. *AICHE Journal*, v. 49, p. 1928 – 1932, ago. 2003. Disponível em: <[https://www.academia.edu/download/58256019/sustainability\\_metrics.pdf](https://www.academia.edu/download/58256019/sustainability_metrics.pdf)>. Acesso em: 27 out 2022.

SUMSIRS **The Propylene Oxide Market Was Weak in a Stalemate** (November 18-23) Disponível em: <<https://www.sunsirs.com/commodity-news/petail-9653.html>> Acesso em: 25 nov 2022.

TURTON, Richard e colab. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes - Richard Turton, Richard C. Bailie, Wallace B. Whiting, Joseph A. Shaeiwitz - Google Books**. [S.l.]: Pearson Education, 2008. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books/about/Analysis\\_Synthesis\\_and\\_Design\\_of\\_Chemical.html?id=kWXYhVXztZ8C&redir\\_esc=y](https://books.google.com.br/books/about/Analysis_Synthesis_and_Design_of_Chemical.html?id=kWXYhVXztZ8C&redir_esc=y)>. Acesso em: 25 nov 2022.

VASILIADOU, E. S.; LEMONIDOU, A. A. **Glycerol transformation to value added C3 diols: Reaction mechanism, kinetic, and engineering aspects**. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, v. 4, p. 486 – 520, dez. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/wene.159>>. Acesso em: 02 nov 2022.

VIDAL, M. DE F. **Produção e uso de biocombustíveis no brasil**. Editora: Banco do Nordeste do Brasil, ano 4, mai. 2019. Disponível em: <1dspp01.dmz.bnb:8443/s482-dspace/handle/123456789/630>. Acesso em: 22 out 2022.

WACKERNAGEL, M.; REES, W. **Our Ecological Footprint - Reducing Human Impact on the Earth**. [s.l: s.n.], 1998.

ZANG, G. et al. **Technoeconomic and Life Cycle Analysis of Synthetic Methanol Production from Hydrogen and Industrial Byproduct CO<sub>2</sub>**. *Environmental Science and Technology*, v. 55, n. 8, p. 5248–5257, abr. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08237>>. Acesso em: 25 nov 2022.

## APÊNDICE A - CUSTOS DE SERVIÇO E MANUTENÇÃO DETALHADOS

| <b>Custos de Serviço e Manutenção</b> |                     |                               |                     |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| <b>Tipo de Custo</b>                  | <b>Hidrogenação</b> | <b>Hidrogenação + Reforma</b> | <b>Convencional</b> |
| Mão de obra                           | US\$ 185.895,00     | US\$ 306.180,00               | US\$ 131.220,00     |
| Supervisão técnica                    | US\$ 18.589,50      | US\$ 30.618,00                | US\$ 13.122,00      |
| Encargos de Laboratório               | US\$ 27.884,25      | US\$ 45.927,00                | US\$ 19.683,00      |
| Manutenção e Reparos                  | US\$ 372.414,56     | US\$ 485.236,00               | US\$ 290.646,02     |
| Suprimentos Operacionais              | US\$ 55.862,18      | US\$ 72.785,40                | US\$ 43.596,90      |
| Empacotamento e Estocagem             | US\$ 346.139,44     | US\$ 493.220,40               | US\$ 260.992,81     |
| Seguro                                | US\$ 31.034,55      | US\$ 40.436,33                | US\$ 24.220,50      |
| Impostos Locais                       | US\$ 93.103,64      | US\$ 121.309,00               | US\$ 72.661,50      |
| Custos Administrativos                | US\$ 237.094,44     | US\$ 237.094,44               | US\$ 237.094,44     |
| Distribuição e Venda dos<br>Produtos  | US\$ 237.094,44     | US\$ 237.094,44               | US\$ 237.094,44     |