

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE PENTEADO HARDT

APROVEITAMENTO DE CO₂ PARA SÍNTESE DE CARBONATO DE DIETILA:
MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CICLO DE VIDA

CURITIBA

2025



FELIPE PENTEADO HARDT

APROVEITAMENTO DE CO₂ PARA SÍNTESE DE CARBONATO DE
DIETILA: MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CICLO DE VIDA

Dissertação apresentação ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial obrigatório à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira
Santos

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Hardt, Felipe Penteado

Aproveitamento de CO₂ para síntese de carbonato de dietila: modelagem, simulação e ciclo de vida / Felipe Penteado Hardt. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Alexandre Ferreira Santos

Coorientador: Marcos Lúcio Corazza

1. Carbonato de dietila. 2. Dióxido de carbono. 3. Etanol. 4. Biocombustíveis. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Santos, Alexandre Ferreira. IV. Corazza, Marcos Lúcio. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia vinte e sete de janeiro de dois mil e vinte e cinco às 13:00 horas, na sala Aplicativo Microsoft Teams, Plataforma Online, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **FELIPE PENTEADO HARDT**, intitulada: **Aproveitamento de CO2 para síntese de carbonato de dietila: modelagem, simulação e ciclo de vida**, sob orientação do Prof. Dr. ALEXANDRE FERREIRA SANTOS. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: ALEXANDRE FERREIRA SANTOS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), HENRIQUE ANIBAL SANTOS DE MATOS (INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DA UNIVESIDADE DE LISBOA), FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, ALEXANDRE FERREIRA SANTOS, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 27 de Janeiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

29/01/2025 17:58:54.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

29/01/2025 15:51:41.0

HENRIQUE ANIBAL SANTOS DE MATOS

Avaliador Externo (INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DA UNIVESIDADE DE LISBOA)

Assinatura Eletrônica

30/01/2025 16:24:13.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FELIPE PENTEADO HARDT** intitulada: **Aproveitamento de CO₂ para síntese de carbonato de dietila: modelagem, simulação e ciclo de vida**, sob orientação do Prof. Dr. ALEXANDRE FERREIRA SANTOS, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Janeiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

29/01/2025 17:58:54.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

29/01/2025 15:51:41.0

HENRIQUE ANIBAL SANTOS DE MATOS

Avaliador Externo (INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DA UNIVESIDADE DE LISBOA)

Assinatura Eletrônica

30/01/2025 16:24:13.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*“Se você não pode fazer coisas grandiosas, faça
pequenas coisas de uma maneira grandiosa”*

Napoleon Hill

AGRADECIMENTOS

De início agradeço minha saudosa e querida vó Inez, que me ensinou a ser justo, a fazer o melhor e que nos momentos em que estivemos juntos, foram os momentos mais felizes da minha vida. Aos meus pais, Maria Cecília e Mauro que me passaram a humildade e perseverança deles, e me ensinaram a nunca desistir, lutar e correr atrás do que desejo, e pela educação que me deram, de modo que, desta forma, pude tomar as decisões que me fizeram chegar aqui. Ao meu irmão Guilherme por sua sabedoria, e por compartilhar seus ensinamentos. E também a minha tia Bárbara que com sua simplicidade encanta a todos.

Agradeço ao Professor Dr. Alexandre Ferreira Santos, que antes de ser para mim um professor é um amigo. Um excelente profissional e inteligência estratosférica. Professor agradeço por aceitar sem hesitar me orientar neste projeto, por sua paciência, ensinamentos e conselhos, depositando em mim muita confiança e por nunca se negar a ajudar ou tirar as dúvidas mesmo sem marcar as reuniões. Por me direcionar, mostrando o caminho para grandes oportunidades.

Ao meu co-orientador professor Dr. Marcos Lúcio Corazza, que me informou e me convidou para realização deste mestrado, e graças a isto tive a oportunidade de realizar este projeto e por compartilhar seu vasto conhecimento.

Ao estimado Professor Dr. Henrique A. Matos, por abrir as portas do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, para proporcionando uma passagem enriquecedora tanto profissional quanto pessoal, de muito aprendizado com sua grandiosa experiência e sabedoria.

O apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015 e o PRH12.1 da Universidade Federal do Paraná. Mais especificamente a Dra. Renata Valt, que sempre se dispôs a resolver os mais diversos problemas e por fazer questionamentos que vieram a enriquecer este trabalho.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná (UFPR), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e ao Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) grupo ao qual faço parte. Cito também a técnica do laboratório Msc Aline Lima, e a Dr^a Fabiane Hamerski e o professor Dr. Luis Kanda pelos ensinamentos com todo aparato experimental utilizado. Ao mestre Paulo B. Cleto e a aluna de iniciação científica Gabriela Godoi que sempre se voluntariaram para ajudar nas pesquisas e nas etapas experimentais.

E por fim, agradeço ao demais familiares, amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para a produção deste trabalho.

RESUMO

Esta dissertação investiga a produção sustentável de carbonato de dietila (DEC) a partir de dióxido de carbono (CO_2) e etanol, com foco na otimização energética, impacto ambiental e viabilidade econômica. O DEC é um composto de grande interesse devido às suas aplicações como aditivo de combustíveis e em baterias. A pesquisa envolveu modelagem e simulação de duas configurações de plantas químicas no software Aspen Plus v12.1, com integração energética realizada pelo FI²EPI e análise de ciclo de vida (ACV) conduzida no OpenLCA 2.0, utilizando os bancos de dados Agribalyse e Ecoinvent. As simulações consideraram a carbonilação oxidativa do etanol com 2-cianopiridina como agente desidratante e dióxido de cério (CeO_2) como catalisador. Duas configurações de plantas foram projetadas: a Planta 1, com condensadores e reboilers acoplados às colunas de destilação, e a Planta 2, com esses equipamentos separados. A integração energética permitiu reduzir significativamente o consumo de utilidades. Na Planta 1, o consumo de utilidades quentes foi reduzido de 169,5 kW para 50,4 kW (uma economia de 70,3%), enquanto na Planta 2, a redução foi ainda mais expressiva, de 301 kW para 42,8 kW (economia de 85,8%). Esses resultados destacam a importância da integração energética no aumento da eficiência operacional e na redução de custos. A análise de ciclo de vida foi realizada para avaliar os impactos ambientais das plantas, considerando emissões diretas e indiretas de carbono, oriundas de processos internos e da produção e transporte de matérias-primas. A ACV revelou que as plantas com integração energética, denominadas Plantas 3 e 4, são significativamente mais sustentáveis. A Planta 3 apresentou uma redução de 15,90% nas emissões de CO_2 equivalente em relação à Planta 1, enquanto a Planta 4 reduziu as emissões em 15,44% em relação à Planta 2. Além disso, ao comparar as plantas mais sustentáveis, a Planta 4 destacou-se como a mais eficiente, emitindo 4,92% menos CO_2 equivalente do que a Planta 3. A análise econômica demonstrou a viabilidade financeira do processo, especialmente devido à redução significativa nos custos operacionais proporcionada pela integração energética. A produção média de 414 kg/h de DEC, com pureza superior a 99% em massa, garante o potencial comercial do produto, enquanto o reaproveitamento de CO_2 reciclado no processo contribui para reduzir os custos e reforçar a sustentabilidade econômica e ambiental. Os resultados obtidos ressaltam a importância da integração energética e da análise do ciclo de vida como ferramentas fundamentais para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes e ambientalmente amigáveis. O trabalho contribui para a viabilização técnica, econômica e sustentável da produção de DEC, promovendo soluções alinhadas às metas globais de mitigação das emissões de gases de efeito estufa e economia de recursos.

Palavras-chave: Carbonato de dietila; CO₂, integração energética, ciclo de vida

ABSTRACT

This dissertation investigates the sustainable production of diethyl carbonate (DEC) from carbon dioxide (CO_2) and ethanol, focusing on energy optimization, environmental impact, and economic feasibility. DEC is a compound of significant interest due to its applications as a fuel additive and in batteries. The research involved modeling and simulation of two chemical plant configurations using Aspen Plus v12.1, with energy integration performed via FI²EPI and a life cycle assessment (LCA) conducted using OpenLCA 2.0, leveraging the Agribalyse and Ecoinvent databases. The simulations considered ethanol oxidative carbonylation with 2-cyanopyridine as a dehydrating agent and cerium dioxide (CeO_2) as a catalyst. Two plant configurations were designed: Plant 1, with condensers and reboilers coupled to the distillation columns, and Plant 2, where these components were decoupled. Energy integration significantly reduced utility consumption. In Plant 1, hot utility demand decreased from 169.5 kW to 50.4 kW (a 70.3% reduction), while in Plant 2, it dropped from 301 kW to 42.8 kW (an 85.8% reduction). These results underscore the critical role of energy integration in enhancing operational efficiency and reducing costs. LCA was performed to assess the environmental impacts of the plants, accounting for direct and indirect carbon emissions from internal processes and the production and transportation of raw materials. The analysis revealed that the plants with energy integration, designated as Plants 3 and 4, were significantly more sustainable. Plant 3 achieved a 15.90% reduction in CO_2 equivalent emissions compared to Plant 1, while Plant 4 achieved a 15.44% reduction compared to Plant 2. Moreover, when comparing the most sustainable configurations, Plant 4 emerged as the most efficient, emitting 4.92% less CO_2 equivalent than Plant 3. Economic analysis demonstrated the financial viability of the process, particularly due to the substantial operational cost reductions enabled by energy integration. The average production rate of 414 kg/h of DEC with a purity exceeding 99% by mass ensures the commercial potential of the product. Additionally, the recycling of CO_2 within the process contributes to cost reductions while enhancing both economic and environmental sustainability. These findings highlight the importance of energy integration and life cycle assessment as essential tools for developing more efficient and environmentally friendly industrial processes. This work contributes to the technical, economic, and sustainable viability of DEC production, aligning with global goals for reducing greenhouse gas emissions and conserving resources.

Keywords: Diethyl carbonate; CO_2 , energy integration, life cycle

Lista de Símbolos

2CP	2-cianopiridina
2PA	Picolinamida
ACV	Análise de Ciclo de Vida
AFPM	American Fuel & Petrochemical Manufacturers
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CAGR	Crescimento Anual Composto
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CeO ₂	Dióxido de Cério
CO ₂	Dióxido de Carbono
DAC	Captura Direta de Ar
DEC	Carbonato de Dietila
EC	Uretano
EIA	Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos
EP	Picolinato de etila
EPI	Picolinimidato de Etila
ETBE	Éter Etil Terc Butílico
EtOH	Etanol
eV	EletroVOlt
FC	Pegada de Carbono
	Ferramenta Informática de Integração Energética de Processos Industriais
FI ² EPI	
GC-MS	Cromatógrafo Gasoso com Espectrômetro de Massa
GEE	Gases do Efeito Estufa
<i>GWP100</i>	<i>Climate Warming Potential</i>
H ₂ O	Água
IEA	Instituto de Economia Agrícola
IEA	Impacto Eletrônico
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima
KF	Karl Fischer
kW	Kilowatts
kWh	kiloWatts-hora
MER	Mínima de Energia Requerida
MME	Ministério de Minas e Energia
MTBE	Éter Metil-Terc-Butílico
NH ₃	Amônia
NRTL	Non-Random Two Liquid
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis
ONU	Organizações das Nações Unidas

PE Ponto de Estrangulamento
Unica União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo

LISTAS DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Estrutura molecular do DEC</i>	20
<i>Figura 2 – Principais características do DEC</i>	22
<i>Figura 3 - Fórmula molecular do etanol</i>	24
<i>Figura 4 - Comparativo da redução dos GEE de cada matriz com a gasolina</i> .	25
<i>Figura 5 - Energia contida do etanol por energia fóssil consumida</i>	26
<i>Figura 6 - Produtividade brasileira de cana-de-açúcar no Brasil por ano</i>	27
<i>Figura 7 - Participação regional na produção de cana-de-açúcar</i>	28
<i>Figura 8 - Localização das usinas de açúcar e etanol no Brasil</i>	29
<i>Figura 9 - Estrutura molecular do CO₂</i>	30
<i>Figura 10 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável</i>	32
<i>Figura 11 – Processo de dióxido de carbono via captura direta do ar</i>	34
<i>Figura 12 - Método de estocagem geológica de carbono</i>	35
<i>Figura 13 Principais fornecedores de combustíveis para o Brasil em 2023 em %</i>	36
<i>Figura 14 - Perspectiva de mercado do MTBE</i>	39
<i>Figura 15 - Aumento de mercado previsto do MTBE até 2029</i>	40
<i>Figura 16 - Mercado mundial consumidor de MTBE</i>	41
<i>Figura 17 - Perspectiva de mercado do ETBE em bilhões de dólares</i>	43
<i>Figura 18 - Consumo de ETBE no Japão em milhões de litros por ano</i>	43
<i>Figura 19 - Alimentação dos componentes no Aspen Plus v12.1</i>	48
<i>Figura 20 - Propriedades dos compostos no sistema produtor de DEC</i>	49
<i>Figura 21 – Página inicial do FI2EPI</i>	55
<i>Figura 22 - Veracidade da simulação com a literatura</i>	58
<i>Figura 23 - Condições operacionais do reator em função da conversão do etanol</i>	59
<i>Figura 24 - Produção de DEC variando a temperatura</i>	59
<i>Figura 25 - Gráfico de fases ao longo do reator</i>	60
<i>Figura 26 - Diagrama de fases ao longo do reator separadamente</i>	60
<i>Figura 27 - Diagrama de blocos da planta produtora de DEC</i>	61
<i>Figura 28 - Produção de DEC variando a temperatura com as novas vazões de alimentação</i>	63
<i>Figura 29 - Dados das correntes de processo da planta 1 no FI2EPI</i>	64
<i>Figura 30 - Dados alimentados de utilidades para integração energética da planta 1</i>	65
<i>Figura 31 - Curvas compostas do processo de integração energética da planta 1</i>	66
<i>Figura 32 - Cascata de Calor da planta produtora de DEC 1</i>	68
<i>Figura 33 - Utilização da Rede MER para planta 1</i>	69
<i>Figura 34 - Resultados da Rede MER para planta 1</i>	70
<i>Figura 35 - Arranjo esquemático para cada trocador de calor</i>	71

<i>Figura 36 - Dados alimentados para a integração energética da planta 2</i>	<i>72</i>
<i>Figura 37 - Alimentação dos dados das utilidades da planta 2</i>	<i>72</i>
<i>Figura 38 - Resultados da Curva Composta para a planta 2</i>	<i>73</i>
<i>Figura 39 - Cascata de Calor referente a planta 2</i>	<i>74</i>
<i>Figura 40 - Resultados da Rede Mer para a planta 2.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 41 - Arranjo dos trocadores de calor para integração energética da planta 2</i>	<i>76</i>
<i>Figura 42 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 1....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 43 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 1 ..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 44 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 2....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 45 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 2 ..</i>	<i>80</i>
<i>Figura 46 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 3....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 47 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 3 ..</i>	<i>81</i>
<i>Figura 48 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 4....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 49 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 4 ..</i>	<i>82</i>
<i>Figura B-1 - Cromatograma da 2-cianopiridina (reagente).....</i>	<i>113</i>
<i>Figura B-2 - Cromatograma do etanol (reagente).....</i>	<i>114</i>
<i>Fugira B-3 - Equipamentos utilizados na etapa reacional.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura B-4 - Cromatograma do experimento 1</i>	<i>118</i>
<i>Figura B-5 – Cromatograma do experimento 2</i>	<i>119</i>
<i>Figura C-1 – Comparativo dos dados medidos com os dados encontrados na literatura.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura C-2 – Comparativo dos dados binários CO₂ + DEC com a literatura....</i>	<i>129</i>
<i>Figura C-3 – Diagrama com os dados do sistema 1:1.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura C-4 – Diagrama com os dados do sistema 1:2.....</i>	<i>130</i>

LISTAS DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do DEC</i>	21
<i>Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do etanol</i>	24
<i>Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do CO₂</i>	30
<i>Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do 2CP</i>	31
<i>Tabela 5 – em milhões de m³ importados de Diesel e de Gasolina pelo Brasil</i> 36	
<i>Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do MTBE</i>	37
<i>Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do Éter etil terc butílico</i>	41
<i>Tabela 8 - Reações de síntese direta de DEC a partir de etanol e CO₂</i>	50
<i>Tabela 9 - Equações cinéticas para produzir DEC a partir de etanol e CO₂</i>	51
<i>Tabela 10 - Comparação do consumo de utilidades entre simulações</i>	77
<i>Tabela 11 - Alimentação de dados para ACV</i>	78
<i>Tabela 12 - Resultados da categoria de impacto: Climate change Global temperature change potential (GTP100)</i>	83
<i>Tabela 13 - Resultados da categoria de impacto: Climate change Global warming potential (GWP100)</i>	83
<i>Tabela 14 - Comparação das emissões de carbono entre fluxogramas GTP100</i>	85
<i>Tabela 15 - Emissão de CO₂ de cada planta</i>	86
<i>Tabela 16 - Quantidade de CO₂ evitado de ser emitidos por planta por ano</i>	87
<i>Tabela 17 - Custos de cada operação unitária da planta 1</i>	87
<i>Tabela 18 - Custos de cada operação unitária da planta 2</i>	88
<i>Tabela 19 - Custos de cada operação unitária da planta 3</i>	88
<i>Tabela 20 - Custos de cada operação unitária da planta 4</i>	89
<i>Tabela 21 - Custos totais por cada planta</i>	90
<i>Tabela 22 - Custo total por planta de DEC</i>	91
<i>Tabela 23 - Dados do financiamento da planta 1 em 10 anos</i>	92
<i>Tabela 24 - Dados do financiamento da planta 2 em 10 anos</i>	92
<i>Tabela 25 - Dados do financiamento da planta 3 em 10 anos</i>	93
<i>Tabela 26 - Dados do financiamento da planta 4 em 10 anos</i>	93
<i>Tabela 27 - Avaliação do custo por ano de cada planta</i>	94
<i>Tabela B-1 – Resultados experimentais por KF</i>	117
<i>Tabela C-1 – Produtos químicos usados neste trabalho, seu fornecedor, pureza e propriedade</i>	122
<i>Tabela C-2 – Medições de equilíbrio de fase para o sistema binário {CO₂ (1) + DEC (2)} na temperatura T, fração molar x e pressão P</i>	125
<i>Tabela C-3 – Medições de equilíbrio de fase para o sistema ternário {CO₂ (1) + DEC (2) + etanol (3)} na temperatura T, fração molar x e pressão P</i>	126

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	OBJETIVOS	18
2.	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	Rotas produtoras de DEC	19
2.2	Carbonato de dietila (DEC)	20
2.3	Etanol	24
2.4	Dióxido de Carbono.....	29
2.5	2-Cianopiridina	30
2.6	Políticas de Mitigação e Acordos Internacionais	31
2.7	Ciclo e sequestro do Carbono.....	33
2.8	Mercado de gasolina e diesel no Brasil.....	35
2.9	Éter Metil Terc Butílico (MTBE)	37
2.10	Éter Etil Terc Butílico (ETBE)	41
3.	MODELOS TERMODINÂMICOS	44
3.1	SR-POLAR.....	44
3.2	Equação de estado Peng-Robinson.....	44
3.3	Modelo NRTL	45
4.	METODOLOGIA.....	48
4.1	Simulação das Plantas Produtoras de DEC.....	48
4.2	Integração Energética	54
4.3	Análise do Ciclo de Vida (ACV).....	56
5.	Resultados e Discussões da Simulação	58
5.1	Simulação das plantas produtoras de DEC.....	58
5.2	Integração Energética – FI ² EPI.....	63
5.3	Análise do Ciclo de Vida do berço ao portão	77
5.3.1	ACV somente das plantas	85
5.4	Análise Econômica.....	87
6.	CONCLUSÃO	95
6.1	Projeções Futuras	96
7.	REFERÊNCIAS.....	97
	Resultados Experimentais – Produção de DEC	113

1. Introdução	121
2. Experimental	122
2.1 Materiais.....	122
2.2 Aparatos e procedimento experimental.....	122
3. Discussões e Resultados	124
4. CONCLUSÃO	131
5. Referências	132

1. INTRODUÇÃO

As revoluções industriais alavancaram as produções dos mais diversos produtos pelo mundo afora. Estes períodos originaram-se com a evolução da tecnologia, isto é, o desenvolvimento das máquinas a vapor, a partir da queima do carvão, gerando energia em forma de vapor d'água, que em seguida eram convertidas em força para mover todo maquinário industrial. Por consequência, houve emissão, em grande escala, dos gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera. Na segunda metade do século XX, o excesso destes gases emitidos, provocou uma aceleração do aumento da temperatura no globo terrestre. (MOOMAW, 1996)

Neste contexto, despertou a preocupação dos principais líderes mundiais juntamente com os representantes das Organizações das Nações Unidas (ONU), que organizaram a primeira reunião com intuito de discutir sobre os alicerces da sustentabilidade, com enfoque maior ao meio ambiente. Evento conhecido por “A Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente” realizada em Estocolmo, na Suécia, na data de 16 de julho de 1972. A partir de então, desencadeou diversas outras reuniões, de modo a aprimorar os cuidados com a natureza e redução drástica das emissões de carbono. (BERTAGNOLL, 2006)

Frente a estes problemas, os países, principalmente os mais desenvolvidos juntamente com as grandes companhias, estão se comprometendo a ampliar suas políticas de sustentabilidade, com tratados e gerando relatórios de sustentabilidade com suas metas, objetivos alcançados e desejados.

Focando neste cenário, existem inúmeros investimentos em pesquisa com intuito de remoção dos GEE da atmosfera e reutilizá-los, proporcionando uma economia circular, uma vez que ao ser consumido pelos motores à combustão retornará à atmosfera em forma de CO₂ e reduzindo não somente a emissão destes gases como também, reduzindo o volume já emitido na atmosfera terrestre. Ainda deste contexto, muito se estuda em reduzir a dependência energética de origem fóssil, partindo para fontes renováveis. Como resultado do Acordo de Paris, no ano de 2015, estabeleceu 17 acordos globais denominados por Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS), que devem ser atingidos até o ano de 2030, com objetivo de melhorias ambientais, sociais e de governança. (BARBADO; LEAL, 2021)

Dentro desta elevada gama de estudos, destaca-se o uso do dióxido de carbono como matéria-prima para os mais diversos produtos, um exemplo destes é o carbonato de dietila (DEC), composto este que pode ser utilizado de diversas maneiras, como em baterias e como aditivo de combustíveis, independentemente de serem fontes fósseis ou verdes.

Tendo em vista a sustentabilidade, este estudo propõe a produção do composto carbonato de dietila, a partir do dióxido de carbono e da fonte altamente renovável, o etanol, que é que é produzido amplamente no território brasileiro a partir da cana-de-açúcar. Por consequência, pretende-se investigar

as melhores condições operacionais da reação e de purificação deste carbonato, com a finalidade de avaliar os fatores ambientais e econômicos da planta química, com base em softwares de simulação, e também, analisar a viabilidade de alguns desidratantes ainda não estudados, visando maior conversão e seletividade reacional, tornando este procedimento ainda mais promissor.

1.1 JUSTIFICATIVA

A procura por produtos substituintes dos aditivos poluentes em combustíveis oriundos do petróleo vem sendo estudado em demasia, buscando baixos custos e baixo índice de emissão de poluentes, constituindo, portanto, um grande desafio da contemporaneidade. Neste mesmo contexto, é crescente a busca de tecnologias para fixação e conversão do dióxido de carbono produzido em larga escala pela queima de combustíveis, transformando-o em produtos com valor agregado, reduzindo assim sua presença na atmosfera.

Dentre os aditivos utilizados mundialmente no mercado de gasolinas, o éter metil-terc-butilíco (MTBE) surgiu como alternativa para substituição do tetraetilchumbo, que é altamente poluidor e nocivo à saúde humana. Contudo, o MTBE, é poluidor de águas e solos e, portanto, há uma necessidade de uma nova substituição visando a sustentabilidade. Neste cenário, um substituto potencial seria o composto biodegradável, o carbonato de dietila (DEC), sobretudo se for considerada a rota de produção de DEC a partir da carbonilação oxidativa do etanol, na qual o dióxido de carbono e o etanol reagem com auxílio de um catalisador produzindo DEC e água, constituindo, portanto, uma rota verde.

Vale ressaltar a dificuldade para atingir elevados índices de conversão da rota de produção de DEC via carbonilação oxidativa do etanol, pois esta reação é termodinamicamente desfavorável, ou seja, a termodinâmica favorece a formação do CO_2 pois o módulo da energia livre de Gibbs da reação indireta é superior ao da reação direta. Desta maneira, quanto maior a produção de água, maior a tendência de a reação indireta ocorrer. A remoção de água durante a reação, seja pela adição de um agente supressor ou outra via, favorece a reação direta, ocasionando maior rendimento reacional.

Outra dificuldade relacionada à produção de DEC a partir de dióxido de carbono e etanol é a escolha do catalisador. Apesar do potencial desta rota, a literatura sobre catalisadores de carbonilação de etanol ainda é escassa, não havendo ainda consenso sobre ativação e desativação de catalisadores. Neste trabalho, optou-se por utilizar o dióxido de Cério (CeO_2) como catalisador, tendo em vista seu emprego em um trabalho relativamente recente (GIRAM et. al. 2018).

1.2 OBJETIVOS

O trabalho proposto tem como objetivo principal analisar a viabilidade técnica e econômica de uma planta produtora de carbonato de dietila, a partir de etanol e dióxido de carbono, com dióxido de Cério como catalisador.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Simular uma planta produtora de DEC a partir de etanol e CO₂;
- Avaliar as possibilidades de redução de consumo de utilidades através de integração energética;
- Investigar o ciclo de vida do DEC e impactos ambientais do processo de produção;
- Otimizar a planta, maximizando lucro e minimizando o impacto ambiental;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Rotas produtoras de DEC

O carbonato de dietila, como já apresentado, possui diversas aplicações, e, portanto, há diversos estudos focando na viabilidade da produção deste éster. Visando este cenário, diversas rotas produtoras de DEC foram desenvolvidas.

Um das estas reações, a alcoólise da ureia, foi estudada por Wang, *et. al.* (2007) emergindo como uma rota promissora na produção de DEC, oferecendo uma abordagem inovadora e sustentável. Nesse processo, a ureia, um composto nitrogenado, reage com álcoois, geralmente o etanol, para gerar DEC e amônia como produtos. Esta estratégia tem atraído crescente atenção devido à sua eficiência e ao caráter mais ecológico em comparação com métodos convencionais.

A alcoólise da ureia apresenta vantagens significativas, incluindo a utilização de ureia como matéria-prima acessível e amplamente disponível. Além disso, a reação ocorre em condições moderadas de temperatura e pressão, contribuindo para uma abordagem energeticamente eficiente.

Esse processo não apenas converte a ureia em DEC, um éster amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, mas também representa um passo em direção à química verde, reduzindo a dependência de reagentes tóxicos e gerando subprodutos menos prejudiciais ao meio ambiente.



A fosgenação do etanol é uma outra rota química utilizada na produção de DEC, representando uma estratégia importante na síntese deste éster. Nesse processo, o fosgênio reage com o etanol para formar DEC e subprodutos, sendo uma alternativa versátil e eficiente na produção industrial. (XIN, *et. al.* 2014)

A equação química que representa a fosgenação do etanol para produção de DEC é a seguinte:

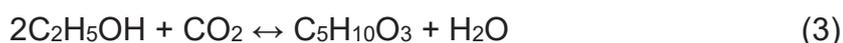


Essa reação envolve a substituição do hidrogênio do grupo hidroxila do etanol pelos grupos carbonila do fosgênio, resultando na formação de DEC e ácido clorídrico como subproduto.

Apesar da eficiência e versatilidade desta reação, é importante notar que o fosgênio é um reagente tóxico e perigoso, o que ressalta a necessidade de rigorosos protocolos de segurança na manipulação dessa substância. (SHUKLA; SRIVASTAVA, 2016)

A produção de DEC a partir de etanol e dióxido de carbono é uma abordagem interessante que envolve a carbonilação oxidativa do etanol. Neste processo, o etanol reage com CO₂ para formar DEC e subprodutos.

A equação química básica para a reação é:



Nesse contexto, o etanol atua como um componente-chave, fornecendo os grupos etila que se combinam com o CO₂ para formar DEC. O álcool é utilizado para facilitar a reação e permitir a formação do éster desejado.

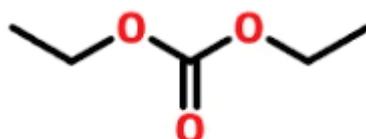
Essa abordagem tem vantagens potenciais, pois utiliza o etanol, que pode ser derivado de fontes renováveis (cana-de-açúcar, milho, beterraba), e o CO₂, que pode ser capturado de fontes industriais. Ao integrar esses componentes, a produção de DEC pode ter um impacto mais sustentável, especialmente se forem implementadas práticas de captura e armazenamento de carbono (CCS) para reduzir as emissões líquidas de CO₂. (OLIVEIRA, 2022)

Além disso, essa abordagem alinha-se com esforços mais amplos para desenvolver processos químicos mais sustentáveis e reduzir a dependência de matérias-primas não renováveis. (RAMOS et. al. 2022)

2.2 Carbonato de dietila (DEC)

O carbonato de dietila é um éster produzido a partir de diversas rotas químicas. Sua estrutura molecular é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular do DEC



Fonte: Alfa Chemical, 2024

As propriedades físico-químicas do DEC são apresentadas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do DEC

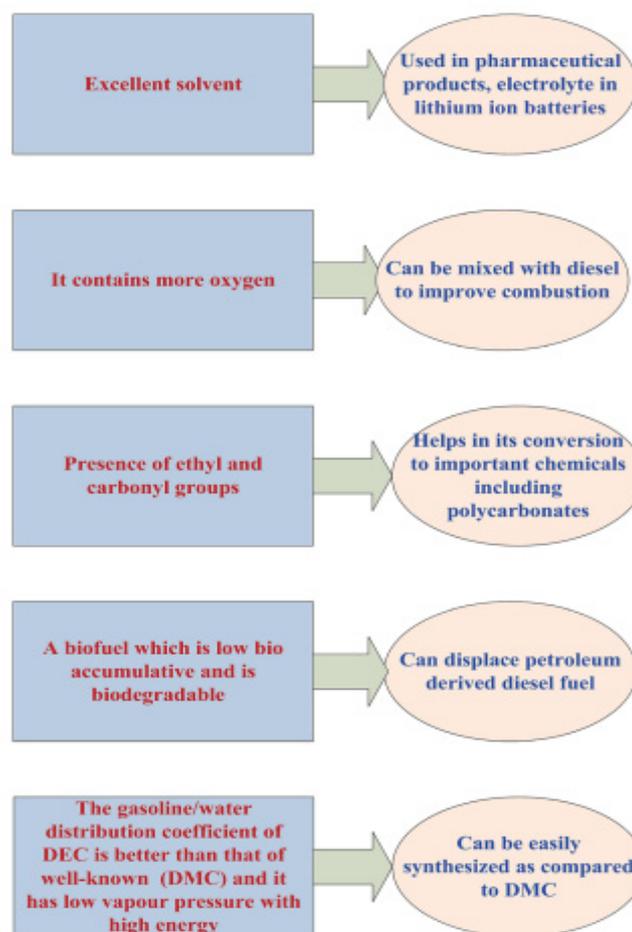
Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Peso Molecular	118,13 g/mol
Ponto de Ebulição	126,80 °C
Ponto de Fusão	-43 °C
Temperatura Crítica	302,85 °C
Pressão Crítica	33,9 bar
Calor latente de vaporização	73 cal/g
Calor de combustão	-5210 cal/g
Solubilidade em água	Não solúvel

Fonte: Adaptado FISPQ carbonato de dietila, 2024

Devido às vantagens ambientais do DEC, como biodegradabilidade e baixa volatilidade, este composto é alternativa para propostas mais sustentáveis. A indústria que, cada vez mais procura novas alternativas para redução de emissão dos gases do efeito estufa e em paralelo a utilização destes gases como reagentes para produção de novos compostos com características cada vez mais sustentáveis, fortalece a necessidade por componentes ambientalmente favoráveis. A partir deste cenário, o carbonato de dietila, oriundo de fontes renováveis, aparece como potencial solução para a substituição dos aditivos de combustíveis em vigor no mercado mundial, tais como MTBE e ETBE. (WANG; HAO; WOHLRAB, 2017)

A gama de aplicações de DEC é elevada, devido suas propriedades as quais destacam-se, ser altamente biodegradável, polar e baixa toxicidade. A Figura 2 ilustra as principais características do DEC que o tornam vantajoso do ponto de vista da sustentabilidade.

Figura 2 – Principais características do DEC



Fonte: (SHUKLA; SRIVASTAVA, 2016)

As indústrias de manufatura geram efluentes com elevada concentração de compostos fenólicos, que, por característica própria, são altamente tóxicos ao meio ambiente. Para solucionar este problema ambiental, é comum utilizar a prática de extração destes compostos com solventes. No passado, os solventes se baseavam em hidrocarbonetos aromáticos, que também são nocivos ao meio ambiente. Por isto, estes hidrocarbonetos foram atualizados por diversos ésteres. Contudo, com avanço dos estudos e tecnologias, e de acordo com a Diretiva da União Europeia 2001/59/EC que invoca a utilização de recursos ambientalmente mais favoráveis, é que o DEC pode entrar fortemente neste mercado, uma vez que é um composto, hidrofóbico e por ser apto a recuperar grandes percentagens de fenóis que estejam em contato direto com a água tendo uma recuperação de fenóis acima de solventes como hexano e tolueno. (OLEJNICZAK; STANIEWSKI; SZYMANOWSKI, 2005)

Outra vertente que envolve muito investimento e estudo, é na produção de baterias de lítio. O funcionamento das baterias dá-se por uma diferença de

potencial, transmitida de um polo a outro por sua condutividade iônica. A dificuldade deste ramo, é desenvolver eletrólitos mais estáveis, proporcionando maior estabilidade química, melhor condutividade iônica gerando assim, baterias com maior desempenho e mais duráveis. (LOURENÇO et.al, 2022) Convencionalmente, são utilizados eletrólitos orgânicos não aquosos. Entretanto, estes eletrólitos são voláteis e inflamáveis, aumentando a periculosidade e toxicidade da bateria com o meio ambiente. (ZHENG;et.al., 2006) Focando neste caso, o carbonato de dietila, prolonga a vida útil do ciclo da bateria, devido à sua elevada condutividade iônica, demonstrando desta forma, sua viabilidade de aplicação no sistema de baterias de lítio. (JOTE, et.al. 2020)

A variabilidade de aplicações do DEC é notória, podendo ser aplicado também como fármaco, devido à sua atividade anti-inflamatória, segundo Avnir, Ladkani e Bialer (1995). Além de ser usado como removedor de tinta na indústria de tintas, o DEC também é empregado em resina sintética e resina natural no setor de impressão e tingimento de têxteis, e pode uniformizar o tingimento. Enquanto na síntese de plásticos pode ser utilizado como solvente plastificante. (ATAMA CHEMICALS, 2024)

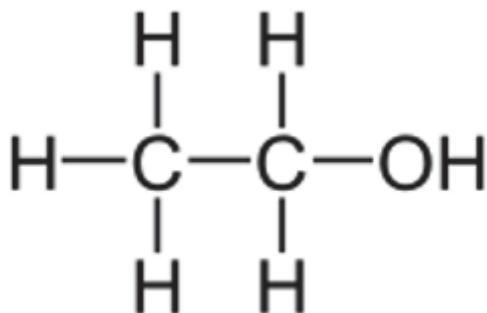
No contexto dos combustíveis, o DEC tem mostrado potencial para melhorar as características de ignição, reduzir emissões de carbono e atuar como um aditivo mais sustentável em comparação com outros compostos tradicionalmente utilizados. A mistura de diesel com DEC promove a vantagem de reduzir consideravelmente a emissão de particulados, que são altamente poluidores. A redução da emissão de fumaça desta mistura é de até 35%, segundo Nakamura et. al. (2015) ao comparar com a emissão do diesel sem a adição do DEC em uma proporção de 5 wt % no diesel, e também provocando uma redução de aproximadamente 50% da emissão de particulados à atmosfera após a queima deste combustível. Ao comparar o diesel aditivado com MTBE e com DEC, a segunda opção apresenta maiores vantagens no ponto de vista ambiental, por possuir maior teor de oxigênio, uma vez que o DEC possui 40,6% enquanto o MTBE somente 18,2%, ou seja, os ensaios com os dois compostos geraram uma redução drástica das emissões de monóxido de carbono (que é letal à saúde humana), promovendo maior teor de combustão completa dos motores à combustão, e no ponto de vista de performance, o DEC mostrou-se mais viável que o MTBE, aumentando a octanagem do combustível. (DUNN, et. al. 2001)

A mistura de DEC com a gasolina, requer uma menor pressão de vapor na queima dentro no motor veicular, de modo que há uma redução do gasto energético do veículo, reduzindo a emissão do CO₂ e dos particulados, semelhantemente ao ser adicionado com o diesel, que por consequência aumenta a performance automotiva. (SHUKLA; SRIVASTAVA, 2016)

2.3 Etanol

O etanol, também chamado de álcool etílico, oriundo da fermentação de açúcares, hidratação do etileno, por exemplo, comumente encontrado em bebidas como cerveja e vinhos e em combustíveis para motores de combustão, cuja sua estrutura molecular é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Fórmula molecular do etanol



Fonte: (LIMA, 2024)

As propriedades físico-químicas do etanol estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do etanol

Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Massa Molecular	46,07 g/mol
Ponto de Ebulição	78,4 °C
Ponto de Fusão	-114,3 °C
Temperatura Crítica	516,26 K
Pressão Crítica	63,84 bar
Calor latente de vaporização	~200 cal/g
Calor de combustão	~5210cal/g
Solubilidade em água	Solúvel em águas e solventes orgânicos

Fonte: Adaptado FISPQ etanol hidratado, 2024

As preocupações ambientais tornam-se cada vez mais rigorosas com o passar dos anos. Por estas razões o etanol é considerado um combustível promissor por ser altamente renovável. Considera-se o etanol renovável, pelo motivo de ter origem natural, ou seja, é produzido a partir de fontes vegetais, tais como milho, no caso dos Estados Unidos da América, da beterraba, comumente produzido na China e uma outra maneira possível é a partir da cana-de-açúcar, esta, muito popular no mercado brasileiro. E ao comparar com a gasolina como combustível e focando nas emissões dos GEE, o resultado por diferente matrizes, é ilustrado na Figura 4.

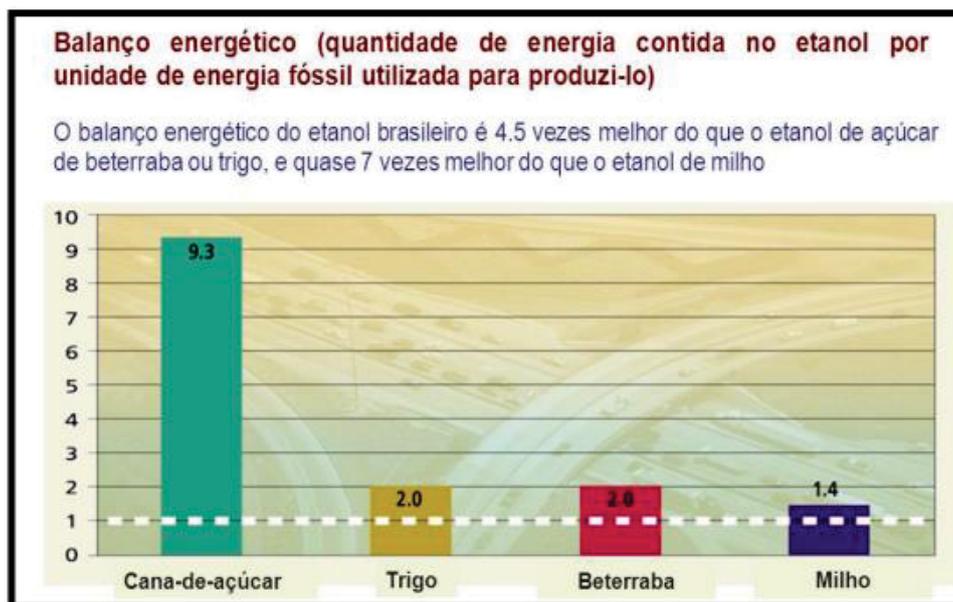
Figura 4 - Comparativo da redução dos GEE de cada matriz com a gasolina



Fonte: Cartilha do etanol, 2008

Cada matriz do etanol possui diferenças entre si, ao focar na quantidade de energia contida por unidade de energia fóssil utilizada para produzi-lo, pode ser observado na imagem a seguir.

Figura 5 - Energia contida no etanol por energia fóssil consumida



Fonte: Única, 2008

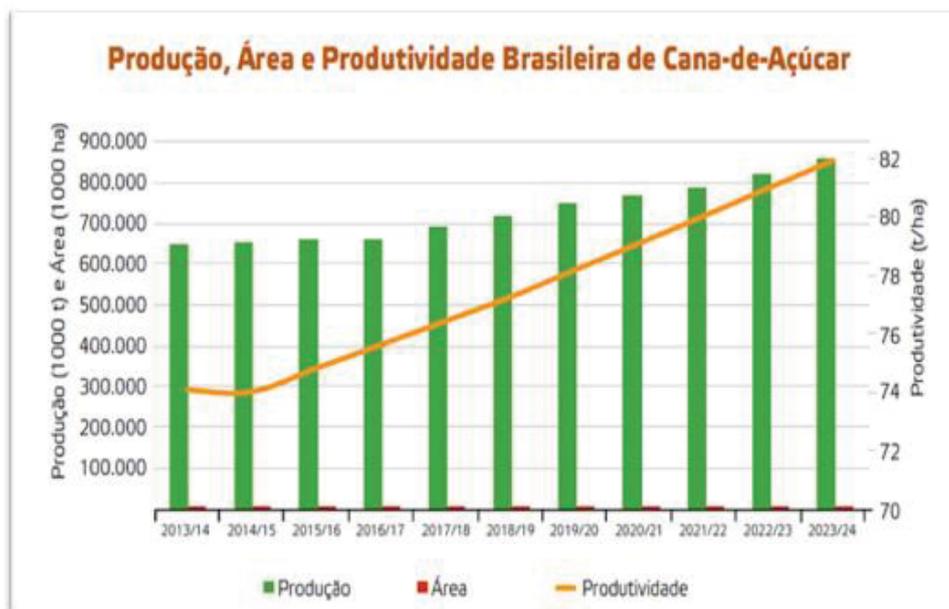
O Brasil foi pioneiro na utilização de biocombustíveis, sendo exemplar para as demais civilizações mundiais. Contudo, apenas cerca de 2% da energia global é utilizada pela nação brasileira. (MOTA; MONTEIRO, 2013).

Como consequência de provocarem menor impacto ambiental, os biocombustíveis, a exemplo o etanol, deverão ser utilizados em maior escala, com o intuito de substituir os combustíveis de origem fósseis, e segundo Rosa, Garcia (2019) estes novos combustíveis devem atingir por volta de 4% a 8% da demanda mundial até 2030.

O Brasil possui maior vantagem em comparação às demais nações mundiais, devido ao seu rico solo e habilidades agrícolas, além do mais, por que detém vasta disponibilidade de terras agriculturáveis, clima favorável para a plantação da cana-de-açúcar, e por este insumo ser perene, conforme Cinelli (2012).

Em 2020, segundo cálculos da União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo (Unica), o mercado brasileiro de etanol ultrapassou o valor de 590 milhões de toneladas, equivalente a um aumento de cerca de 3% em comparação aos dois anos anteriores, e surpreendentemente, utilizando uma área aproximada de 2% menor, isto devido às maiores e melhores tecnologias, em conjunto do clima favorável, principalmente no nordeste e sudeste brasileiro. (ESTADO DE MINAS, 2020) E conforme a Figura 6, a produção de cana-de-açúcar vem crescendo com o passar dos anos, suprimindo a produção de etanol, reagente fundamental para a produção de DEC.

Figura 6 - Produtividade brasileira de cana-de-açúcar no Brasil por ano

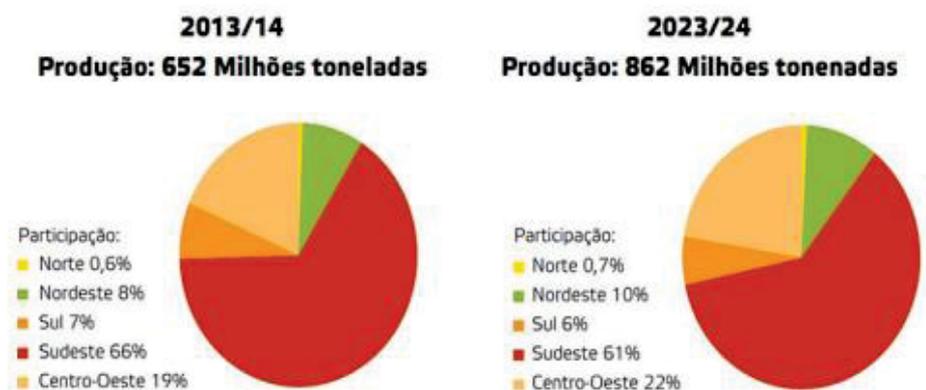


Fonte: https://www.novacana.com/pdf/estudos/Estudo_Fiesp_MBagro.pdf

Comprovando a importância dada ao setor do etanol no Brasil, a RenovaBio, que é uma política de Estado que visa atribuir maior atenção ao mercado de biocombustíveis no mercado nacional criada pelo Ministério de Minas e Energia (MME), visava fomentar os agricultores que produziam cana-de-açúcar seguindo boas práticas socioambientais. (ESTADO DE MINAS, 2020)

A crescente demanda pelo etanol na forma de combustíveis, acelera ainda mais a produção de cana-de-açúcar e este considerável aumento é informado na Figura 7.

Figura 7 - Participação regional na produção de cana-de-açúcar



Fonte: https://www.novacana.com/pdf/estudos/Estudo_Fiesp_MBagro.pdf

A produção de etanol, a partir da cana-de-açúcar, tem como seu maior produtor o Brasil. Visando este cenário, as tecnologias vêm se desenvolvendo em paralelo com a criação de novas usinas produtoras por todo território nacional, movimentando fortemente a economia brasileira. (NUNES, 2017)

Há no Brasil indústrias produtoras de etanol e açúcar por todas as regiões. No entanto, a maior concentração em número de indústrias está nas regiões nordeste e sudeste, sendo esta última a maior produtora de etanol. Vale chamar a atenção aos dois estados com maior número de usinas de açúcar e etanol, que são em São Paulo e Minas Gerais, com 172 e 44 respectivamente. (NOVA CANA, 2024) A Figura 8 ilustra a distribuição das usinas de açúcar e etanol por todo território brasileiro.

Figura 8 - Localização das usinas de açúcar e etanol no Brasil



Fonte: CTC – NIPE (2005)

As produções de cada usina giram em torno de 42 litros de etanol para cada tonelada de cana processada, podendo uma usina de grande porte produzir 400.000 litros de etanol por dia. (NOVA CANA, 2024) Segundo O Instituto de Economia Agrícola (IEA) o Brasil produzia cerca de 29,7 bilhões de litros de etanol oriundos da cana-de-açúcar em 2021 e com perspectiva de chegar a produzir de 50 bilhões de litros por ano até 2030.

Devido a esta alta produção de etanol e por suas propriedades de aumento de octanagem, atualmente utiliza-se no Brasil o etanol anidro em toda gasolina comercializada na proporção de 27% em volume, segundo a lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997. No entanto, neste ano de 2024 a Câmara dos Deputados pelo Projeto de Lei 528/2020, aprovou a possibilidade de elevar a proporção de etanol anidro na gasolina para até 35% (MORENO, 2024).

2.4 Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono, popularmente conhecido por gás carbônico, é produto da combustão completa dos compostos orgânicos. É um composto linear, apolar e altamente estável com apenas um único átomo de carbono e dois de oxigênio. A estrutura molecular dá-se pela Figura 9.

Figura 9 - Estrutura molecular do CO₂



Fonte: ChemSpider, 2024

As propriedades físico-química do dióxido de carbono estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do CO₂

Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Peso Molecular	46,07 g/mol
Ponto de Ebulição	-78,5 °C
Ponto de Fusão	-56,6 °C
Temperatura Crítica	31,0 °C
Pressão Crítica	73,8 bar
Calor latente de vaporização	83 cal/g
Calor de combustão	Não pertinente
Solubilidade em água	Solúvel em águas

Fonte: Adaptado FISPQ dióxido de carbono, 2024

2.5 2-Cianopiridina

As propriedades físico-química da 2-cianopiridina estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do 2CP

Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Peso Molecular	104,11 g/mol
Ponto de Ebulição	212-215 °C
Ponto de Fusão	24-27 °C
Temperatura Crítica	451,0 °C
Pressão Crítica	Não disponível
Calor latente de vaporização	Não disponível
Calor de combustão	Não disponível
Solubilidade em água	Solúvel em águas

Fonte: Adaptado FISPQ 2-cianopiridina, 2024

A 2-cianopiridina é um composto orgânico heterocíclico contendo um anel piridínico substituído por um grupo ciano (-CN) na posição 2. Sua estrutura química confere propriedades únicas que a tornam amplamente utilizada como intermediário na síntese de produtos farmacêuticos, agroquímicos e catalisadores. (VERIFIEDMARKET, 2025)

No contexto da síntese de carbonato de dietila (DEC), a 2-cianopiridina desempenha um papel essencial como agente desidratante, facilitando a conversão de etanol e CO₂ em DEC ao promover a remoção seletiva da água gerada na reação. Esse efeito melhora a conversão do processo e favorece a seletividade do produto desejado, tornando a rota de síntese mais eficiente. (YU; et. al. 2020)

2.6 Políticas de Mitigação e Acordos Internacionais

Por volta dos últimos 200 anos, as atividades humanas tiveram forte impacto ambiental, principalmente com a descoberta e uso excessivo das fontes energéticas fósseis, resultando num desequilíbrio no ecossistema global, ou seja, aumentando a concentração de CO₂ na atmosfera terrestre que por consequência desenvolveu uma aceleração no aquecimento global. (FALKOWSKI et. al., 2000) Com a percepção deste agravante, os diversos líderes mundiais em conjunto com a Organização das Nações Unidas (ONU) se uniram em 1972, sendo este um marco histórico, pois a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente realizado em Estocolmo (Suécia) foi o evento pioneiro sobre o tema, focado em discutir questões mais amplas de conservação e desenvolvimento sustentável, incluindo a abordagem para que as grandes

potências se esforçassem para conter/reduzir as emissões dos GEE, incluindo o CO₂. (SOHN, 1973)

A compreensão crescente do impacto do CO₂ nas mudanças climáticas impulsionou a necessidade de ações coordenadas em nível internacional. O Protocolo de Quioto, adotado em 1997, foi um marco significativo ao estabelecer metas específicas para redução das emissões de gases de efeito estufa, com ênfase particular no CO₂, pelos países industrializados. Esse esforço, no entanto, destacou os desafios de envolver todas as nações em um acordo vinculativo. (TARDI, 2003)

O século XXI testemunhou o crescimento de acordos internacionais mais inclusivos, culminando no Acordo de Paris em 2015. Este acordo histórico comprometeu quase todos os países a limitar o aumento da temperatura global e a enfrentar os desafios impostos pelo CO₂. A meta de limitar o aumento da temperatura a 1,5 graus Celsius exigiu uma transformação global em direção a uma economia de baixo carbono, reforçando a necessidade de mitigar as emissões de CO₂ de maneira significativa. Neste Acordo foram criados os dezessete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que visam combater as climáticas, erradicar a pobreza e combater desigualdade e injustiça. Com estas metas desenvolvidas com o prazo para até 2030. A Figura 10 ilustra os 17 ODS.

Figura 10 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável



Fonte: (PIMENTEL, 2022)

A implementação do Acordo de Paris e o desenvolvimento subsequente de políticas nacionais para lidar com as emissões de CO₂ destacaram a complexidade e a necessidade de abordagens multifacetadas com incentivos para energias renováveis, investimentos em tecnologias limpas e programas de sequestro de carbono tornaram-se elementos fundamentais nas estratégias nacionais para atender às metas estabelecidas. (STALLARD, 2024)

2.7 Ciclo e sequestro do Carbono

O ciclo do carbono é um processo complexo que descreve a circulação do carbono nos âmbitos geológico e biológico. Começando com a absorção de dióxido de carbono pelas plantas durante a fotossíntese, o carbono é incorporado aos tecidos orgânicos. O processo continua percorrendo a cadeia alimentar, transferindo o carbono entre os organismos. A respiração celular e a decomposição devolvem o carbono na atmosfera como CO₂. O ciclo também inclui processos geológicos, como a formação de sedimentos e combustíveis fósseis, onde o carbono pode permanecer aprisionado por milhões de anos. (BARDGETT; FREEMAN; OSTLE, 2008)

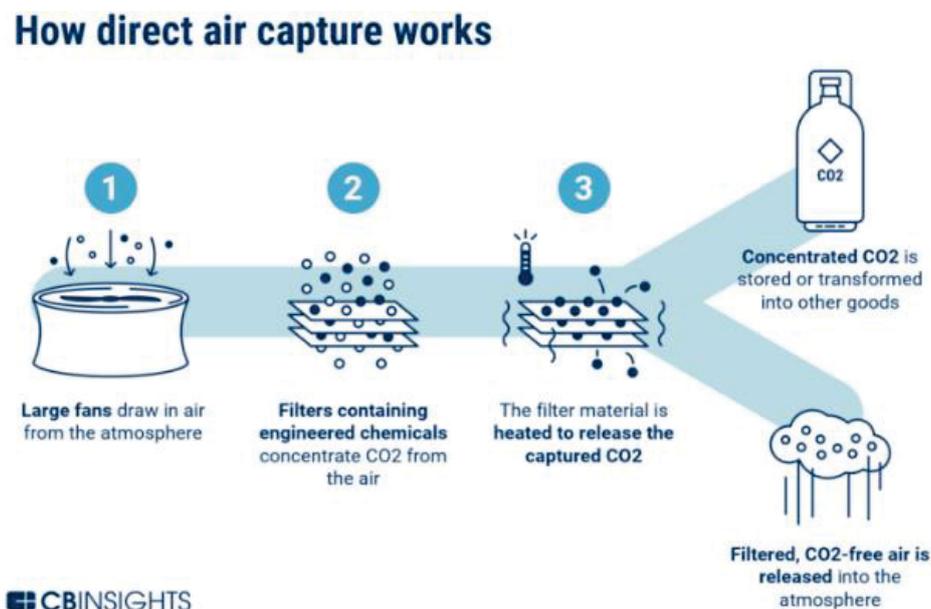
Com o aumento das emissões antropogênicas de CO₂, o equilíbrio natural do ciclo do carbono foi alterado, contribuindo para o aquecimento global e mudanças climáticas. Nesse contexto, estratégias de sequestro de carbono ganharam destaque.

Captura de carbono e estocagem, do inglês *carbon capture and storage* (CCS) termo muito utilizado quando se trata de metodologias de retirar o dióxido de carbono da atmosfera, focadas em remediar a saúde global. Dentro destas metodologias se destacam algumas como captura do CO₂ diretamente do ar e a estocagem geológicas deste gás. A captura de carbono direta do ar (DAC, do inglês) é uma tecnologia muito estudada na contemporaneidade, que resulta em apanhar diretamente o ar atmosférico e separar o dióxido de carbono dos demais componentes. Atualmente, existem 19 plantas operacionais com a tecnologia DAC e com capacidade de captura de aproximadamente 10.000 toneladas de CO₂ por ano. (AYELERU et. al., 2023)

Esta tecnologia baseia-se em três passos. O primeiro destes inclui um ventilador que aspira o ar atmosférico localizado no interior do coletor, em seguida, este ar coletado passa por um filtro que também se encontra no interior do coletor retendo as partículas do gás carbônico. A segunda etapa, inicia-se quando o coletor satura, ou seja, todos os seus poros estão preenchidos de modo a não conseguir efetuar mais a filtragem do CO₂, e então, o coletor fecha e eleva a temperatura para cerca de 100°C (necessária para evaporar a água). E a última etapa decorre do aumento da temperatura proporcionando que o filtro

libere o dióxido de carbono, de modo que enfim, seja coletado, como ilustra a Figura 11. (OKESOLA, et. al. 2018)

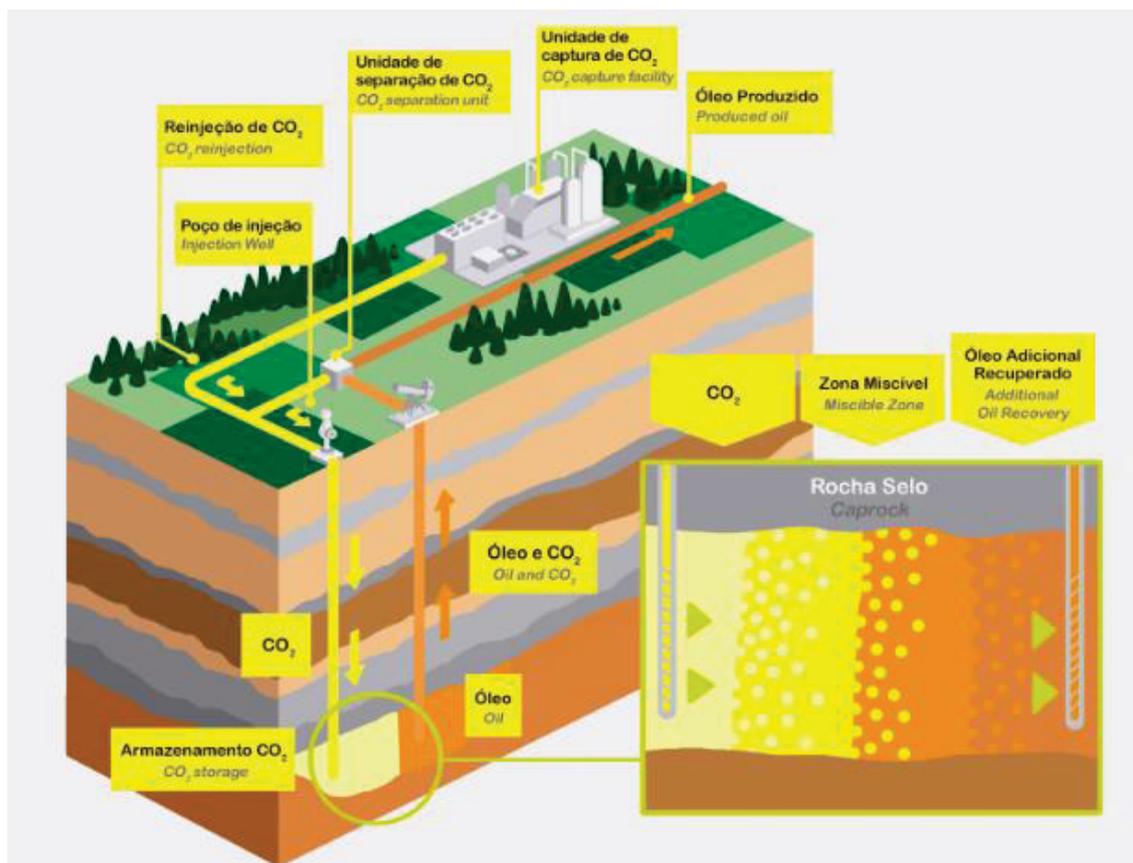
Figura 11 – Processo de dióxido de carbono via captura direta do ar



Fonte: (CBINSIGHTS, 2021)

Uma das demais alternativas para reduzir as concentrações de carbono na atmosfera é a estocagem geológica. Esta técnica é considerada ambientalmente amigável sendo prática operacionalmente viável para criar um caminho para proteger o meio ambiente, controlando o aquecimento global para que fique abaixo de 2 °C até o final do século XXI. Este método consiste em quatro etapas, sendo a captura, seguida da compressão e transporte e por fim, a injeção do CO₂. A captura pode ser efetuada através das mais variadas técnicas, posteriormente, necessita comprimir este gás carbônico capturado por volta de 10 MPa e então, é transportado por dutos e navios para enfim injetá-lo em formações subterrâneas. Para aplicação deste procedimento deve-se realizar um estudo anterior, de modo que, as propriedades petroquímicas e físico-químicas permitam esta injeção sem ocasionar nenhum dano futuro. (ALI et. al. 2022) A Figura 12 ilustra o procedimento de estocagem geológica.

Figura 12 - Método de estocagem geológica de carbono



Fonte: (OLIVEIRA, 2023)

2.8 Mercado de gasolina e diesel no Brasil

Com base nos dados de consumo de combustíveis no Brasil em 2023, a demanda potencial por carbonato de dietila (DEC) como aditivo varia conforme sua aplicação em gasolina e diesel. No setor de gasolina, considerando um consumo total de 46 bilhões de litros e uma proporção de 10% (v/v) de DEC (Dunn *et. al.* 2022), a demanda anual estimada fica entre 230 milhões e 460 milhões de litros, assumindo que entre 10% e 20% do mercado utilize gasolina aditivada (Folha de S. Paulo/UOL, 2024). Já para o diesel, com um consumo de 65,5 bilhões de litros e um teor de 5% (wt) de DEC (Ramos *et. al.* 2022), a necessidade anual do aditivo alcançaria aproximadamente 1,96 bilhão de kg, o que equivale a cerca de 1,91 bilhão de litros, considerando a densidade do combustível entre 815,0 e 865,0 kg/m³ uma vez que o diesel é uma mistura de compostos.

Diante desses números, a capacidade produtiva estimada das plantas estudadas, 414 kg/h, representa uma fração mínima desse mercado, atingindo apenas 0,1% da demanda nacional. Isso evidencia a necessidade de expansão

industrial significativa para viabilizar a inserção do DEC como um aditivo competitivo e sustentável no setor de combustíveis.

Somente em três dos primeiros anos desta década o Brasil, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) em seus dados divulgados em 29 de dezembro de 2023, importou aproximadamente 43 milhões de m³ de litros de óleo diesel e neste mesmo período, o valor ultrapassa os 10 milhões de m³ de gasolina girando um capital superior a 35 milhões de dólares somados estes três anos.

A Tabela 5 ilustra a quantidade em milhões de m³ de Diesel e gasolina A importados nos anos de 2021, 2022 e 2023.

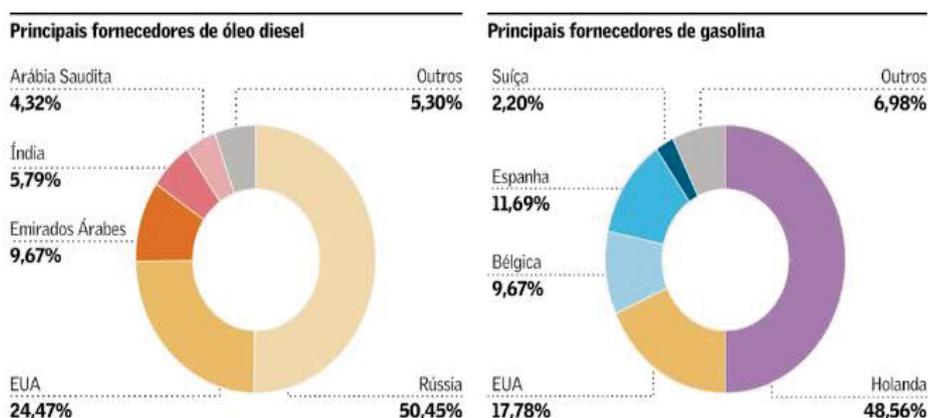
Tabela 5 – em milhões de m³ importados de Diesel e de Gasolina pelo Brasil

	2021	2022	2023
Diesel	14,4	15,9	14,7
Gasolina	2,4	4,3	4,16

Fonte: ANP adaptado, 2023

Dentro destes volumes de combustíveis importados, o Brasil diversifica suas importações, vindouros dos mais variados países do mundo, como mostra a Figura 13.

Figura 13 Principais fornecedores de combustíveis para o Brasil em 2023 em %



Fonte: COUTO, 2024

Segundo o relatório da StoneX, o Brasil consumiu cerca de 46,2 bilhões de litros de gasolina, enquanto para o diesel este valor aumenta para 65,1 bilhões de litros no ano de 2023. (NOGUEIRA, 2024)

Países como Índia, China, Coreia do Sul e Indonésia estão investindo significativamente em refinarias para aumentar sua capacidade de produção. Em 2021, a Índia consumiu cerca de 4,65 milhões de barris diários de petróleo e combustíveis líquidos, enquanto a China alcançou 15,25 milhões de barris por dia, em um contexto de consumo global de 97,07 milhões de barris diários. O consumo de gasolina foi particularmente expressivo, com a Índia registrando 627 mil barris por dia e a China, 3,22 milhões de barris por dia no mesmo período. (MORDOR INTELLIGENCE, 2024)

2.9 Éter Metil Terc Butílico (MTBE)

As propriedades físico-química do MTBE estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do MTBE

Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Peso Molecular	88,15 g/mol
Ponto de Ebulição	55-56 °C
Ponto de Fusão	-108,6 °C
Temperatura Crítica	224 °C
Pressão Crítica	35,9 bar
Calor latente de vaporização	Não disponível
Calor de combustão	Não disponível
Solubilidade em água	42 g/L em 20 °C

Fonte: Adaptado FISPQ Éter Metil Terc Butílico, 2024

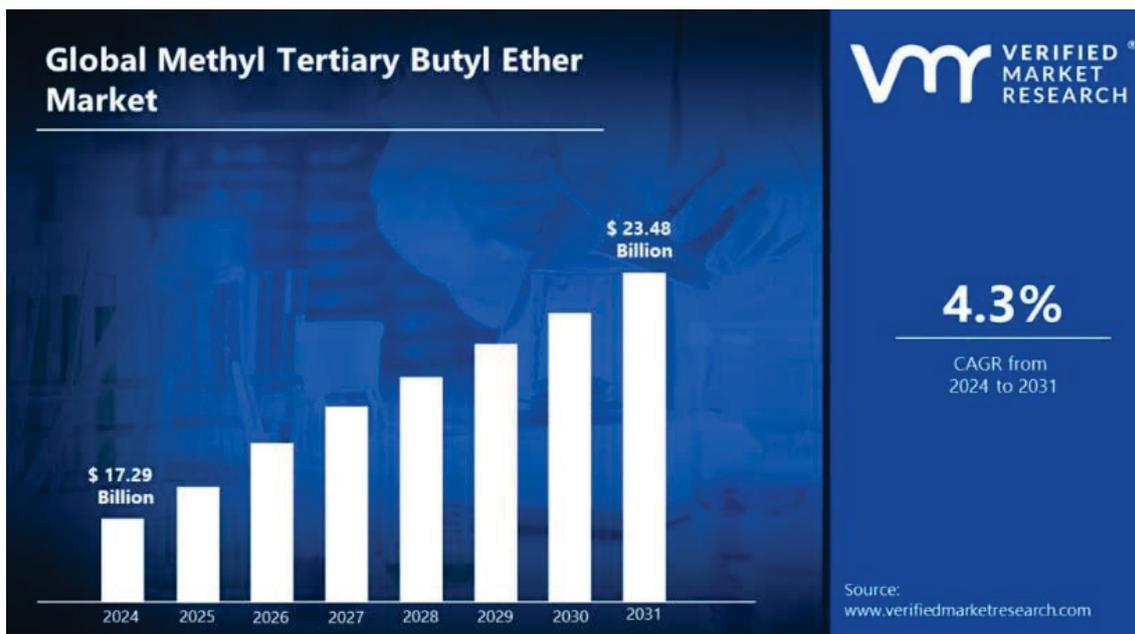
O MTBE foi durante muito tempo um importante aditivo da gasolina automotiva, capaz de aumentar a octanagem, resultando numa combustão mais limpa e reduzindo as emissões após a queima deste combustível. Outro fator que impulsionou a produção deste composto oxigenado foi a substituição de aditivos anteriormente utilizados, que possuíam altos índices de chumbo. Devido o chumbo ser altamente tóxico ao meio ambiente e aos seres humanos, o MTBE era considerado um substituto ambientalmente melhor. Assim, o MTBE foi utilizado nos Estados Unidos da América no período de 1979 a 2006. (NATIONAL SCIENCE ANS TECHNOLOGY COUNCIL 1997) Com produção de 3 bilhões de barris por ano, em 2000 nos EUA, segundo Department of Energy, 2000.

Este novo aditivo de combustíveis foi também muito consumido no mercado brasileiro, contudo o Estado brasileiro se antecipou as grandes potências mundiais ao banir o MTBE em seu território desde 1996 (Brasil, 1996) pois, embora o MTBE seja menos poluente e prejudicial ao ecossistema ao comparar com os compostos com chumbo (com potencial cancerígeno, por exemplo), este composto não é considerado um componente verde, ou seja, também tem sua toxicidade elevada, principalmente ao entrar em contato com águas e solos. E, portanto, alguns estados dos EUA a partir de 1999 começaram a banir este aditivo e trocar por etanol, conforme McCarthy e Tiemann, 2006, exatamente como é feito até os dias atuais no Brasil.

Em 1994, aproximadamente 42.000 litros de gasolina foram liberados em um aquífero raso devido a uma falha em um tanque de armazenamento de combustível em Ronan, Montana. Oito anos após o incidente, foram detectados MTBE (éter metil-terc-butílico) e TBA (álcool terc-butílico) na área afetada (LOUSTAUNAU, 2003). Foram também reportadas concentrações extremamente elevadas de MTBE em águas subterrâneas; por exemplo, detectou-se uma concentração de 185 mg L^{-1} de MTBE a cerca de 5 km de Leuna, Saxônia-Anhalt (KOLB e PUTTMAN, 2006a; KOLB e PUTTMAN, 2006b). Squillace et al. (1996) relataram que, entre 1993 e 1994, o MTBE foi o segundo composto mais frequentemente detectado em um estudo com 60 áreas urbanas nos EUA. Em águas subterrâneas contaminadas com MTBE, é comum a presença de compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) (HAPPEL et al., 1998). A alta frequência de detecção de MTBE em águas potáveis levou à sua proibição na Califórnia (Brenda et al., MTBE em águas potáveis levou à sua proibição na Califórnia (Brenda et al., 2007), destinando-se muitos recursos financeiros para a recuperação das áreas contaminadas.

Apesar de movimentos importantes no sentido da não utilização do MTBE como aditivo de gasolina no mercado interno norte-americano, a produção e o consumo deste componente tendem a crescer na escala global. De acordo com um analista da Verified Market Research, o mercado de MTBE deve alcançar um valor estimado de US\$ 23,48 bilhões até 2031, superando os US\$ 17,29 bilhões previstos para 2024. Seguindo o mercado de gasolina que, segundo a Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos (EIA), o consumo deste combustível deve crescer para 28,7 milhões de barris por dia até 2025.

Figura 14 - Perspectiva de mercado do MTBE



Fonte: Verified market research, 2024

Além disso, a indústria petroquímica da América do Norte, com destaque para os Estados Unidos – dominante no mercado mundial, tem registrado um crescimento expressivo, resultando em um aumento na produção e exportação de MTBE. Dados da American Fuel & Petrochemical Manufacturers (AFPM) mostram que, em 2018, as exportações petroquímicas dos EUA atingiram um recorde de US\$ 30 bilhões, com o MTBE desempenhando um papel relevante. O crescimento na capacidade produtiva e nas exportações está contribuindo para o avanço do mercado de MTBE na região. Com um aumento de mercado consumidor previsto de 6,00% até 2029, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Aumento de mercado previsto do MTBE até 2029

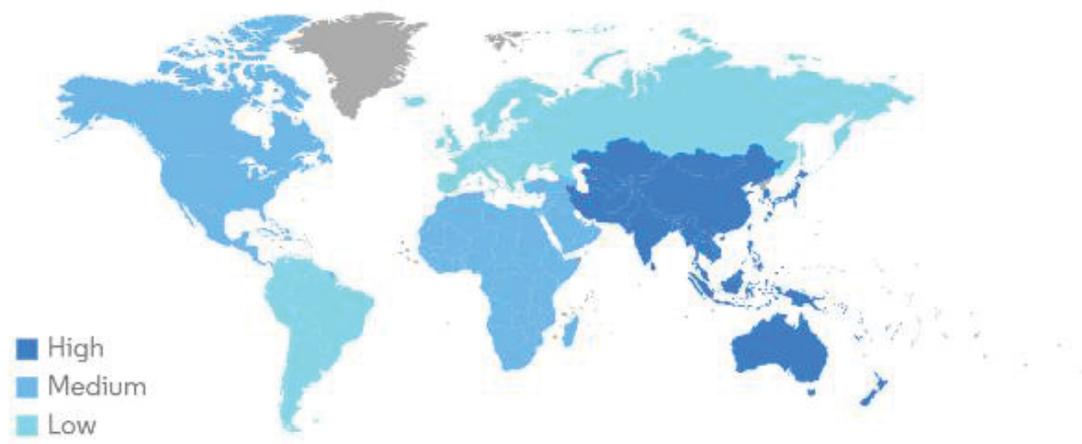


Fonte: Mordor Intelligence, 2024

A região da Ásia-Pacífico está crescendo exponencialmente, impulsionada pela crescente demanda por gasolina, que eleva o consumo de MTBE na região. A disponibilidade abundante de MTBE como uma matéria-prima acessível e sua atratividade como substituto para compostos aromáticos na gasolina têm acelerado ainda mais esse crescimento.

Diversos projetos em andamento destacam os esforços de expansão na região, como a segunda fase do projeto petroquímico da S-Oil Corp. em Ulsan, Coreia do Sul, e o investimento de US\$ 4 bilhões para modernização das instalações da Pertamina Balikpapan, na Indonésia. Na Índia, a Nayara Energy está finalizando a ampliação de uma planta de MTBE com capacidade de 200.000 toneladas em Vadinar, Gujarat. Além disso, a parceria de US\$ 44 bilhões entre a Arábia Saudita e a Índia para uma refinaria e projeto petroquímico na costa oeste de Maharashtra, bem como o investimento da Saudi Aramco em uma refinaria e instalação petroquímica na província de Zhejiang, China, são exemplos de iniciativas que devem impulsionar ainda mais o mercado na região. (VERIFIED MARKET RESEARCH, 2024) E para corroborar o elevado consumo de MTBE pelo leste asiático, a Figura 16, ilustra o consumo e crescimento de mercado ao redor do globo terrestre.

Figura 16 - Mercado mundial consumidor de MTBE



Fonte: Mordor Intelligence, 2024

2.10 Éter Etil Terc Butílico (ETBE)

As propriedades físico-química do Éter etil terc butílico estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do Éter etil terc butílico

Propriedade Físico-química	Valor/Unidade
Peso Molecular	102,17 g/mol
Ponto de Ebulição	~66,9 °C
Ponto de Fusão	Não disponível
Temperatura Crítica	Não disponível
Pressão Crítica	Não disponível
Calor latente de vaporização	Não disponível
Calor de combustão	Não disponível
Solubilidade em água	2,3 g/L em 20 °C

Fonte: Adaptado FISPQ Éter Metil Terc Butílico, 2024

Embora seja proibido o mercado interno brasileiro, a empresa Braskem, possui uma planta produtora de ETBE, que é voltada somente para exportação com a Europa e Leste Asiático como seus principais clientes. Esta planta gera ETBE utilizando a rota a partir de etanol e isobuteno, localizada no Polo de Camaçari - BA. Em 2021, a Braskem investiu cerca de R\$ 5 milhões, de modo a duplicar sua produção de ETBE. Segundo a própria empresa para cada tonelada de ETBE produzida, evita a emissão de 847 kg de CO₂ ao comparar com a mesma tonelada produzida de MTBE. (BRASKEM, 2021)

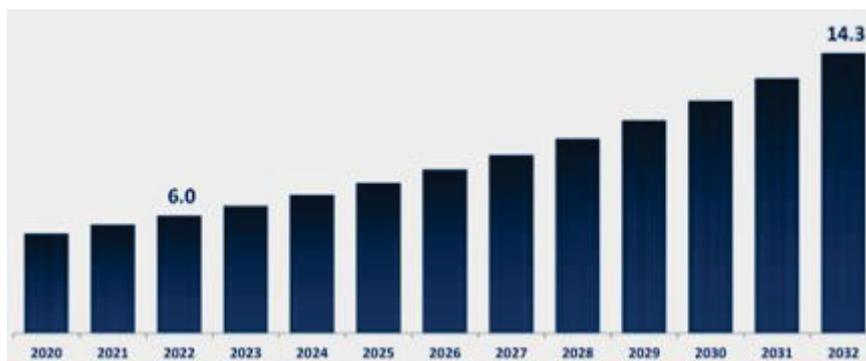
O ETBE apresenta certas vantagens ambientais em comparação com o MTBE, principalmente no que se refere a menores emissões de formaldeído, óxidos de enxofre (SO_x), hidrocarbonetos e metano. Contudo, o ETBE não apresenta benefícios semelhantes em relação ao MTBE quando se trata de emissões de partículas, dióxido de nitrogênio (NO₂), acetaldeídos e amônia, áreas nas quais o MTBE pode demonstrar melhor desempenho, segundo Agriculture for Chemical and Energy (2006).

Focando no meio ambiente, o ETBE provou ser mais ambientalmente amigável em comparação ao MTBE, pois é o ETBE que possui menor solubilidade em água em comparação ao MTBE, o que representa uma vantagem significativa ao reduzir os riscos de contaminação dos sistemas de águas subterrâneas que o MTBE acarreta. O ETBE apresenta menor propensão para dessorver da fase sólida do solo para as águas subterrâneas, limitando, assim, sua migração a distâncias mais curtas em casos de derramamento. (YUAN, 2006)

Além disso, um fator crítico a considerar é a capacidade de transformação microbiana e a biodegradação do ETBE. A detecção de MTBE em águas subterrâneas e superficiais ilustra que, ao adicionar produtos químicos à gasolina que resistem à biodegradação, como o MTBE, consequências ambientais adversas podem surgir (ULRICH, 2004). Dessa forma, compreender a biodegradabilidade do ETBE é essencial para avaliar seu impacto ambiental, uma vez que apenas a biodegradação completa assegura a remoção efetiva desses compostos. Tanto o MTBE quanto o ETBE são reconhecidos como substâncias com baixa biodegradabilidade conforme, Environmental Restoration Technology Transfer, 2006, tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias.

Focando no mercado internacional de ETBE que, em 2023, alcançou um valor de US\$ 5,91 bilhões. Segundo o IMARC Group, espera-se que esse mercado atinja US\$ 12,11 bilhões até 2032, registrando um crescimento anual composto (CAGR) de 8,30% no período de 2023 a 2032. Atualmente, a Europa e a América do Norte lideram o consumo global de ETBE. De maneira semelhante, segundo a Acumen Research and Consulting, o mercado de ETBE girou um capital de 6 bilhões de dólares, com perspectiva de aumento para 14,3 bilhões de dólares até 2032, conforme ilustra a Figura 17.

Figura 17 - Perspectiva de mercado do ETBE em bilhões de dólares

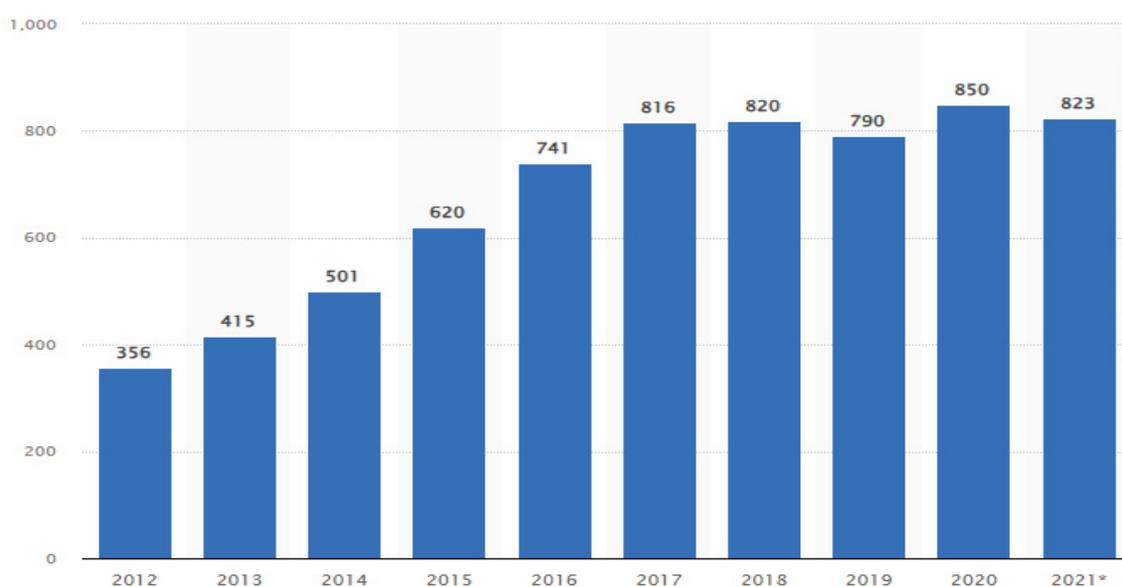


Fonte: Acumen Research and Consulting, 2024

O consumo de ETBE é predominante nos países da Europa Ocidental, mas a demanda no Japão tem mostrado crescimento significativo devido às regulamentações relacionadas aos biocombustíveis. O mercado global de ETBE está projetado para crescer a uma taxa anual de 4%, com os países da União Europeia e o Japão liderando esse crescimento.

O Japão, em particular, deverá apresentar o maior aumento na demanda por ETBE, enquanto o mercado europeu deve desacelerar, levando a um aumento nas exportações para atender às necessidades do mercado japonês.

Figura 18 - Consumo de ETBE no Japão em milhões de litros por ano



Fonte: Statista, 2021

3. MODELOS TERMODINÂMICOS

Como um dos objetivos é a simulação do desenvolvimento de uma planta produtora de DEC, o(s) modelo(s) termodinâmico(s) são fundamentais para maior rigor e aproximação com a realidade. De tal forma que estes modelos determinam a idealidade ou realidade do sistema, e assim deve-se escolher com cautela e precisão qual modelo é crucial para validação da simulação. Um modelo termodinâmico é uma representação matemática ou física que descreve o comportamento de sistemas termodinâmicos em diferentes condições de temperatura, pressão e volume. Uma escolha mal efetuada pode ocasionar diversos perigos e danos em caso de retirar o projeto do papel, isto é, construção da planta. Devido as características dos compostos no sistema, e também pelas condições operacionais dos equipamentos, foram utilizados na simulação três modelos termodinâmicos distintos, sendo eles, SR-Polar, Peng-Robinson e NRTL.

3.1 SR-POLAR

O método de propriedade SR-POLAR (utilizado principalmente na etapa reacional da simulação) é baseado na equação de estado modelo de Schwarzenuber and Renon, que por sua vez é uma extensão da equação de estado de Redlich-Kwong-Soave que pode ser aplicada a componentes não polares e altamente polares e deve ser utilizado em altas temperaturas e pressões. Ele requer parâmetros polares para componentes polares e parâmetros binários para modelagem precisa de equilíbrio de fase, embora eles possam ser estimados se não forem fornecidos. O SR-POLAR oferece uma alternativa aos métodos de coeficiente de atividade, como o WILSON, para modelagem de sistemas não ideais.

3.2 Equação de estado Peng-Robinson

As equações que definem o modelo termodinâmico de Redlich-Kwong estão dispostas abaixo.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4)$$

Sendo P a pressão do sistema, T a temperatura do sistema, R a constante universal dos gases, V o volume molar do sistema. Os parâmetros “a” e “b” podem ser definidos de acordo com as equações 5 a 8.

$$a_i = 0,45724 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (5)$$

$$a = \sum_{i,j} x * (a_i)^2 \quad (6)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (7)$$

$$b = \sum_{i,j} x * b_i \quad (8)$$

Sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e x_i a fração de vapor do componente i .

Para esse método, também foi necessário calcular a solubilidade de gases supercríticos (ou incondensáveis) utilizando a lei de Henry. Nesse sistema, foram considerados o CO_2 como componente de Henry.

3.3 Modelo NRTL

O modelo termodinâmico NRTL (Non-Random Two Liquid) deve ser utilizado principalmente em sistemas que apresentam interações não ideais entre os componentes, especialmente em misturas líquidas com comportamento de fase líquido-líquido ou líquido-vapor. O NRTL é indicado para sistemas em

que há forças intermoleculares significativas, como interações de hidrogênio, e é eficaz para prever equilíbrios de fases em misturas complexas. (SILVA; MELLO; PIRES; DANTAS, 2022) Comumente utilizado em condições mais brandas, como em pressões abaixo de 10 bar.

Esse modelo é amplamente utilizado para misturas com grandes diferenças de polaridade entre os componentes ou para sistemas com diferentes forças intermoleculares.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \tau_{ij} G_{ij} \frac{x_j}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ik}} \quad (9)$$

Onde:

- G^{ex} : Energia de Gibbs em excesso (energia associada à não idealidade do sistema);
- R: Constante universal dos gases;
- T: Temperatura;
- x_i : Fração molar do componente i;
- τ_{ij} : Parâmetro de interação entre o componente i e o componente j, relacionado à diferença de energia entre as interações i-i; i-j; j-i; j-j;
- $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$ Fator de não aleatoriedade (que inclui o parâmetro de interação α_{ij});

O parâmetro τ_{ij} é frequentemente expresso como uma função linear da temperatura:

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (10)$$

Onde G_i e G_j são os parâmetros de energia de Gibbs molares parciais dos componentes i e j, respectivamente, e Δg_{ij} é a diferença de energia entre as interações i-j-i-j.

Para calcular os coeficientes de atividade, o modelo NRTL multicomponente propõe a equação abaixo:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^C G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^C \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \right) \quad (11)$$

Para sistemas fortemente não ideais, o modelo NRTL pode fornecer uma boa representação dos dados experimentais (Sena, 2014).

4. METODOLOGIA

4.1 Simulação das Plantas Produtoras de DEC

Nesta dissertação, foram investigadas diferentes estratégias de produção de DEC partindo de uma planta básica baseada no estudo de Yu et al (2020), descrita nesta seção. A planta foi simulada através do software Aspen Plus v12.1. Adotou-se o SR-Polar como modelo termodinâmico para a etapa reacional. Em seguida, adicionaram-se todos os compostos participantes da reação de carbonilação oxidativa do etanol, conforme descrito na Figura 19, a saber: etanol (EtOH), dióxido de carbono (CO₂), carbonato de dietila (DEC), 2-cianopiridina (2CP), água (H₂O), amônia (NH₃), picolinamida (2-PA), picolinimidato de etila (EPI), picolinato de etila (EP), carbamato de etila (EC).

Figura 19 - Alimentação dos componentes no Aspen Plus v12.1

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS number
CIANO	Conventional	2-CYANOPYRIDINE	C6H4N2-N2	100-70-9
DEC	Conventional	DIETHYL-CARBONATE	C5H10O3-D1	105-58-8
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	124-38-9
ETHANOL	Conventional	ETHANOL	C2H6O-2	64-17-5
WATER	Conventional	WATER	H2O	7732-18-5
2-PA	Conventional	PICOLINAMIDE	C6H6N2O-N1	1452-77-3
AMMON-01	Conventional	AMMONIA	H3N	7664-41-7
EC	Conventional	URETHANE	C3H7NO2-N1	51-79-6
EPI	Conventional	P-NITROSODIMETHYLANILINE	C8H10N2O	138-89-6
EP	Conventional	ACETAMINOPHEN	C8H9NO2	103-90-2
*				

Find Elec Wizard SFE Assistant User Defined Reorder Review

Fonte: O autor, 2025

Para definir algumas propriedades que ainda não foram determinadas no software, é necessário selecionar cada componente individualmente e clicar em "User Defined." O exemplo a seguir será ilustrado com o composto DEC.

Clica-se em "Next>" e depois em "Define molecule by its connectivity", na aba "Structure and Functional Group" e por fim em "Calculate Bonds". Ao realizar esta etapa com todos os componentes adicionados ao sistema, é necessário adicionar os dados para que o programa avance normalmente, conforme a Figura 20 a seguir.

Figura 20 - Propriedades dos compostos no sistema produtor de DEC

Pure component scalar parameters													
Parameters	Units	Data set	Component DEC	Component CO2	Component ETHANOL	Component WATER	Component AMMON-0	Component EP	Component EC	Component CIANO	Component 2-PA	Component EPI	
API		1	13,94	340	46,7	10	340	23,6214					
CHARGE		1		0	0		0						
DCPLS	cal/mol-K	1	1,92225	3,40556	5,37642	9,08288	6,06676	10,7506	7,03108				
DGFORM	kcal/mol	1	-110,98	-94,1937	-40,0903	-54,5935	-3,91707	-30,8589					
DGSFRM	kcal/mol	1				-56,5492		-38,5975					
DHAQFM	kcal/mol	1		-98,8344	-68,8593		-19,1769						
DHFORM	kcal/mol	1	-152,646	-93,9882	-56,1168	-57,7572	-10,9625	-68,5249	-106,157	67,0378	-15,5972	43,9402	
DHSFRM	kcal/mol	1				-69,9627		-94,5913	-124,924	50,1514	-37,3412	24,5861	
DHVLB	kcal/mol	1	8,62353	3,90998	9,35915	9,71952	5,57189	14,4148					
FREEZEPT	C	1	-43	-56,57	-114,1	0	-77,74	167,5	48,248	28,95	106,35	85,72	
HCOM	kcal/mol	1	-596,016		-294,975		-75,6735	-917,168					
HFUS	kcal/mol	1	2,27142	2,15415	1,17775	1,43349	1,35115	6,61603	4,01118		4,58584		
MUP	debye	1	1,10024	0	1,69083	1,84972	1,46899	3,95727					
MW		1	118,133	44,0098	46,069	18,0153	17,0306	151,165	89,0941	104,111	122,127	150,18	
OMEGA		1	0,485692	0,223621	0,643558	0,344861	0,252608	0,799722	0,578351		0,337236		
PC	N/sqm	1	3,39e+06	7,383e+06	6,137e+06	2,2064e+07	1,128e+07	4,26e+06	6,49813e+06	4,52249e+06	6,04747e+06		
RKTZRA		1	0,25846	0,27256	0,24686	0,243172	0,24658	0,31496					
S025E	cal/mol-K	1		50,3696	120,879		69,7011						
SG		1	0,97291	0,3	0,7939	1	0,3	0,912189	1,08583	1,09205	1,17447		
TB	C	1	126,8	-78,45	78,29	100	-33,43	256,85	185,124	215	285,322		
TC	C	1	302,85	31,06	240,85	373,946	132,5	462,85	409,85	451	606,85	582,85	
TPT	C	1	-43	-56,57	-114,1	0,01	-77,74	167,5	48,248	28,95	106,35	85,72	
VB	cum/kmol	1	0,138788	0,0350189	0,0626953	0,0188311	0,0249801	0,202732					
VC	cuft/lbmol	1	5,70257	1,50574	2,6911	0,896188	1,16086	7,24035	4,44272	4,8514	5,68028	7,26125	
VLSTD	cuft/lbmol	1	1,94988	0,857914	0,931837	0,289133	0,857914	2,6612		1,53028			
ZC		1	0,252	0,274	0,241	0,229	0,242	0,315	0,317367		0,293093		
OMGPRS		1		0,231	0,637	0,348	0,255						
PCPRS	bar	1		73,76	61,5	221,19	112,77						
RGYR	meter	1	3,986e-10	1,04e-10	2,259e-10	6,15e-11	8,533e-11						
TCPRS	C	1		31	240,77	374,2	132,4						

Fonte: O autor, 2025

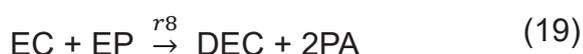
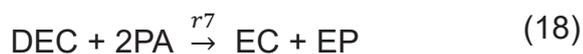
As células vazias podem ser complementadas com a adição de valores da literatura, proporcionando mais dados para que assim a simulação ocorra sem limitações. É necessário registrar o dióxido de carbono como componente de Henry.

Com base no fluxograma proposto por Yu, et.al. (2020), foram definidos dois fluxogramas principais que se diferenciam principalmente quanto ao arranjo de duas destiladoras, de modo a simular os casos sem integração energética (planta 1) e com integração energética (planta 2). As plantas obtidas bem como os resultados de simulação serão apresentados no próximo capítulo. Na planta 1, os condensadores e refeedores seguem o padrão convencional e estão acoplados às colunas de destilação. Na planta 2, estes trocadores de calor estão desacoplados das colunas, permitindo a integração energética dos mesmos. Este desacoplamento requer a inserção de tanques flash para a obtenção de condensado e refluxo para as colunas; permitindo, futuramente, a integração energética dos mesmos. Este desacoplamento requer a inserção de tanques flash para a obtenção de condensado e refluxo para as colunas; assim, no ambiente de simulação, estes tanques flash atuam como condensador parcial.

As separações entre refluxo e correntes de processos foram realizadas com auxílio da ferramenta Split, do próprio Aspen Plus.

As simulações consideraram reator alimentado com 4 kmol/h de 2-cianopiridina, 10 kmol/h de etanol e 5 kmol/h de dióxido de carbono, passando as correntes líquidas (2-cianopiridina e etanol) por trocadores de calor até a temperatura reacional de 150 °C. As reações descritas na Tabela 8 foram incluídas no bloco de reação, bem como os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 9. O reator escolhido foi do tipo PFR (RPLUG) com 20 tubos de uma polegada de diâmetro e 5 metros de comprimento, com o catalisador dióxido de Cério (CeO₂) com densidade de 7130 kg/m³ e porosidade de 0,4, conforme Ramos et. al. (2022) e Hardt, Santos, Corazza (2023). O modelo termodinâmico do reator foi o SR-Polar, devido às condições operacionais.

Tabela 8 - Reações de síntese direta de DEC a partir de etanol e CO₂





Fonte: Adaptado (Yu et al., 2020; Giram et al., 2018)

Tabela 9 - Equações cinéticas para produzir DEC a partir de etanol e CO₂

Equações cinéticas	E_a (kJ/kmol)	k_0 (kmol/kgcat.s)	
$r_1 = k_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right)$	150,163	$4.608 \cdot 10^{14}$	(21)
$r_2 = k_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) \frac{X_{DEC} X_{H_2O}}{X_{CO_2} X_{EtOH}^2}$	125,359	$5.550 \cdot 10^{17}$	(22)
$r_3 = k_3 \exp\left(\frac{-E_{a3}}{RT}\right) X_{2CP} X_{H_2O}$	258	7.048	(23)
$r_4 = k_4 \exp\left(\frac{-E_{a4}}{RT}\right) X_{2CP} X_{EtOH}$	15,259	$3.851 \cdot 10^{-5}$	(24)
$r_5 = k_5 \exp\left(\frac{-E_{a5}}{RT}\right) X_{2PA} X_{EtOH}$	6,919	$2.151 \cdot 10^{-2}$	(25)
$r_6 = k_6 \exp\left(\frac{-E_{a6}}{RT}\right) X_{EP} X_{NH_3}$	1,937	8.726	(26)
$r_7 = k_7 \exp\left(\frac{-E_{a7}}{RT}\right) X_{DEC} X_{2CP}$	69,837	$7.133 \cdot 10^5$	(27)
$r_8 = k_8 \exp\left(\frac{-E_{a8}}{RT}\right) X_{EC} X_{2EP}$	12,915	$3.133 \cdot 10^1$	(28)
$r_9 = k_9 * T * \exp\left(\frac{-E_{a9}}{RT}\right) X_{EPI} X_{H_2O}$	14,952	$1.114 \cdot 10^2$	(29)

Fonte: Adaptado (Yu et al., 2020; Giram et al., 2018)

A corrente de saída do reator é direcionada para um trocador de calor, onde é resfriada para 130 °C antes de entrar no primeiro tanque flash. Nesse tanque, o excesso de CO₂ é separado da corrente rica em carbonato de dietila (DEC), sob condições operacionais de 49 bar e 130 °C. A fração de vapor resultante, predominantemente CO₂, é reciclada através de um compressor que eleva a pressão para 50 bar, a mesma pressão utilizada no reator.

A fração líquida, após a separação inicial, passa por uma válvula de expansão, onde a pressão é aliviada para 5 bar. Esse alívio provoca a vaporização do CO₂ dissolvido, permitindo sua separação. A corrente rica em DEC segue para um segundo tanque flash, operando a 5 bar e 110 °C. A

separação gasosa aqui segue o mesmo princípio do primeiro flash, com o CO₂ sendo removido na fase vapor.

Entretanto, como a pressão do CO₂ é inferior a 50 bar após o segundo flash, o gás precisa ser comprimido em três estágios, de modo que, cada compressor eleve a pressão de entrada em até três vezes, seguindo a equação 31. Entre cada estágio de compressão, a corrente passa por trocadores de calor para reduzir a temperatura para 25 °C.

$$3 = \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (30)$$

Onde;

P_{out} é a pressão de saída do compressor;

P_{in} é a pressão de entrada no compressor;

O valor 3 é uma convenção e comumente utilizado na indústria evitando sobrecarregar os compressores e reduzindo suas respectivas energias requeridas.

Desta forma, a corrente de topo da saída do flash inicialmente de 4,41 bar, passa por um compressor, que eleva a pressão para 12 bar, posteriormente por um novo compressor que pressuriza a corrente para 36 bar e por fim, um último compressor para que a pressão se iguale a 50 bar que é a pressão reacional. Entre estes compressores, há um trocador de calor que resfria os fluidos para 25 °C, desde que o fluido permaneça na fase gasosa.

A corrente líquida do segundo tanque flash, com 4,41 bar de pressão e 110 °C segue para a primeira destiladora.

A planta 2 que possui o desacoplamento dos trocadores de calor das colunas de destilação requer a inserção de tanques flash para a obtenção de condensado e refluxo para as colunas; assim, no ambiente de simulação, estes tanques flash atuam como condensadores parciais. As separações entre refluxo e correntes de processos foram realizadas com auxílio da ferramenta Split, do próprio Aspen Plus.

Na primeira destiladora da planta 1, incluem-se um refeedor do tipo kettle e no topo um condensador parcial. A corrente de topo encontra-se a 67,77 °C e a 1 bar, enquanto a corrente rica em DEC (de fundo) segue sob pressão atmosférica e 141,16 °C para a segunda destiladora.

A segunda destiladora, com condensador total e refulvedor do tipo *kettle*, da planta de produção de DEC é operada num vácuo de 0,6 bar com saída de topo, que é rica em DEC com uma pureza acima de 99% em mol, em 110,44°C e de fundo 248,68 °C. Esta coluna é operada em baixa pressão para favorecer a separação dos compostos DEC e 2-PA. Vale ressaltar que para a segunda coluna de destilação foi aplicado o modelo termodinâmico NRTL, devido aos compostos presentes, pela baixa pressão e temperaturas moderadas.

A segunda planta segue as mesmas condições da planta 1 até a alimentação da primeira destiladora. Especificamente, as destiladoras da planta 2 foram definidas como duas absorvedoras equipadas com os trocadores de calor (refulvedor e condensador) separadamente.

A partir disto, a corrente de topo da destiladora de separação de DEC e etanol, tem pressão atmosférica e 79,77 °C encaminhando para um trocador de calor com o intuito de manter a mesma temperatura de saída da corrente de topo da planta 1, ou seja, resfriando a corrente até 67,77 °C seguindo para um tanque flash adiabático e com pressão atmosférica que simula um condensador parcial, de modo a retirar toda a fase gasosa predominantemente por gás carbônico. E por fim, adicionou um "FSplit" com 0,38 da vazão total seguindo como corrente de processo com a finalidade de separar as correntes, ou seja, com 38% da vazão total seguindo como corrente de processo enquanto a outra corrente é a de refluxo.

A corrente de fundo da destiladora de número um segue também sob pressão de 1 bar e uma temperatura de 114,89 °C. De maneira similar ao topo, esta corrente segue para um trocador de calor que eleva sua temperatura para 141,89 °C. Passando por um no FSplit com 0,74 da vazão de entrada sendo a corrente de processo, com o restante retornando para a destiladora.

A corrente de fundo de processo, segue por uma válvula para que desta forma, a pressão passe de 1 bar para um vácuo de 0,6 bar. Desta maneira, a corrente de topo desta segunda absorvedora (destiladora) está a 109,33 °C e nos mesmos 0,6 bar de pressão. Seguido por um trocador de calor (condensador total) baixando a temperatura para 108,36 °C, e dividindo a corrente em duas por outro FSplit, com 0,97 da vazão para a corrente de processo, com o restante retornando para a destiladora. Por fim, a corrente de processo (rica em DEC, com 96,88% de pureza) é resfriada para 25 °C para tancagem.

Enquanto isto, a corrente de fundo possui 178,81 °C no mesmo vácuo, sendo aquecida para 247,73 °C, seguindo para separação de corrente, com 0,39 continuando o processo, que por fim, é resfriada para 25 °C.

Quanto às utilidades, foram escolhidas algumas das opções disponíveis no próprio Aspen Plus v12, que já contemplam custos associados, facilitando assim a análise econômica realizada posteriormente.

A primeira utilidade adicionada foi o vapor, com maior temperatura dentro das possíveis para que pudesse se adequar ao sistema. O vapor escolhido foi do “HP Steam” que significa “High Pressure Steam” que possui temperatura de entrada em 250 °C e saída em 249 °C, entrando vapor e saindo líquido saturado. Embora a temperatura mais elevada das plantas seja de aproximadamente 248°C, ainda assim optou-se pela escolha desta utilidade quente por conveniência. O custo deste vapor é dado automaticamente pelo software com um “Energy Price” igual a $1,0467 \cdot 10^{-8}$ \$/cal, isto é, dólares por caloria necessária para a troca térmica. Para uma análise de carbono da planta, na aba “Carbon Tracking” acionou-se o cálculo de emissão de CO₂, considerando a base de dados “US-EPA-Rule-E9-5711”, gerado a partir de gás natural, fonte mais renovável disponível pelo software, com uma eficiência de 0,85.

A utilidade de número dois foi a “Cooling Water”, ou seja, água de torre de resfriamento, também uma das sugestões do próprio Aspen Plus. Considerou-se o custo equivalente a $8,87602 \cdot 10^{-10}$ \$/cal. Esta água de resfriamento é gerada e mantém após resfriamento em um bar de pressão, contudo a temperatura de entrada é de 20 °C e a de saída é de 25 °C. De modo similar ao vapor, o banco de dados para o cálculo da emissão de CO₂ é “US-EPA-Rule-E9-5711”, gerado a partir do gás natural, entretanto seu fator de eficiência é igual a 1.

Para o funcionamento das plantas também considerou-se a eletricidade como a utilidade de número três, empregada no funcionamento de todas as bombas e compressores de cada uma das quatro plantas desenvolvidas. O custo desta utilidade é gerado automaticamente, e equivale a 0,0775 dólares por kWh. E para determinar as emissões de CO₂ das plantas adicionou-se a mesma fonte de dados e de origem citada anteriormente, com uma eficiência igual a 0,58 conforme sugestão do simulador.

4.2 Integração Energética

Para a realização da integração energética foi utilizado o software Ferramenta Informática de Integração Energética de Processos Industriais (FI²EPI) desenvolvido na Universidade de Lisboa. (Pereira, Fernandes, Matos; 2016) A Figura 21 ilustra a tela de abertura do FI²EPI.

Figura 21 – Página inicial do FI²EPI

Fonte: O autor, 2025

Com base em dados de vazão mássica, capacidade calorífica e temperaturas de entrada e saída de cada corrente de processo, a ferramenta permite avaliar a quantidade de energia disponível e as oportunidades de integração energética. Ao inserir esses dados, o software, através da geração da Curva Composta, identifica automaticamente a quantidade mínima de utilidades necessárias para maximizar o aproveitamento da energia disponível no sistema, independentemente do arranjo físico das correntes em cada trocador de calor.

Para as simulações, foram consideradas as seguintes utilidades e suas condições operacionais: água de torre com temperatura de entrada de 18 °C e saída a 40 °C, vapor d'água a 260 °C, considerando apenas a mudança de fase, (única definição possível dentro do software) e além disso inclui-se a eletricidade como utilidade, necessária para o funcionamento de bombas e compressores nas simulações envolvendo o Aspen Plus. Porém, como bombas e compressores não participam diretamente na integração energética, desconsiderou-se a eletricidade no balanço energético e na análise via FI²EPI.

Após a realização das integrações energéticas, com o arranjo otimizado de cada trocador de calor devidamente definido, o processo foi simulado novamente no software Aspen Plus. A partir disso, foram projetadas duas novas configurações de plantas para a produção de carbonato de dietila (DEC). A primeira configuração, denominada Planta 3, corresponde à Planta 1 com a aplicação da integração energética, no entanto, sem a inclusão dos condensadores e refeedores no esquema de integração. A segunda configuração, Planta 4, representa a Planta 2 com a integração energética

completa, incorporando os trocadores de calor das colunas de destilação ao sistema de integração, promovendo uma maior eficiência energética ao processo.

Essa abordagem permite a otimização do uso da energia disponível, minimizando o consumo de utilidades externas e aumentando a eficiência geral do sistema.

4.3 Análise do Ciclo de Vida (ACV)

Para a análise de ciclo de vida (ACV), utilizou-se o software OpenLCA 2.0, versão gratuita, com os bancos de dados *Agribalyse* e *Ecoinvent*. Os dados alimentados na ACV foram extraídos diretamente das simulações realizadas no Aspen Plus, considerando as quantidades de compostos químicos de entrada e saída (em kg/h), assim como as utilidades requeridas para os processos. Os inputs utilizados na ACV foram os seguintes:

- *Carbon dioxide, liquid {RE}| market for | Cut-off, S* – Copiado de Ecoinvent – RER
- *Electricity, medium voltage {BR}| Cut-off, S* – Copiado de Ecoinvent – BR
- *Heat, steam, in Chemical industry {RER}| market for heat, from steam, in chemical industry | Cut-off, S* – Copiado de Ecoinvent – RER
- *Ethanol, 95% in H2O, from sugarcane molasses, at sugar refinery/BR U*
- *Water, deionised, from tap water, at user {RoW}| market for water, deionised, from tap water, at user | Cut-off, S* – Copiado de Ecoinvent

Esses insumos representam as utilidades e reagentes utilizados nas plantas simuladas, permitindo a avaliação ambiental do processo de produção de DEC.

Utilizou-se o método Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC) 2021 para a estimativa da pegada de carbono (FC), uma métrica amplamente reconhecida para quantificar as emissões de gases de efeito estufa ao longo do ciclo de vida de um processo ou produto. Esse método é essencial para avaliar o impacto potencial dessas emissões sobre as mudanças climáticas, fornecendo uma visão detalhada de como as variações nas concentrações atmosféricas desses gases podem amplificar ou mitigar o aquecimento global em diferentes horizontes temporais (curto, médio e longo prazo). Dessa maneira, o cálculo da FC auxilia na previsão e gestão dos impactos ambientais ao longo

do tempo, oferecendo uma base sólida para a criação de estratégias mais eficientes de mitigação das mudanças climáticas (JUNGBLUTH, 2024).

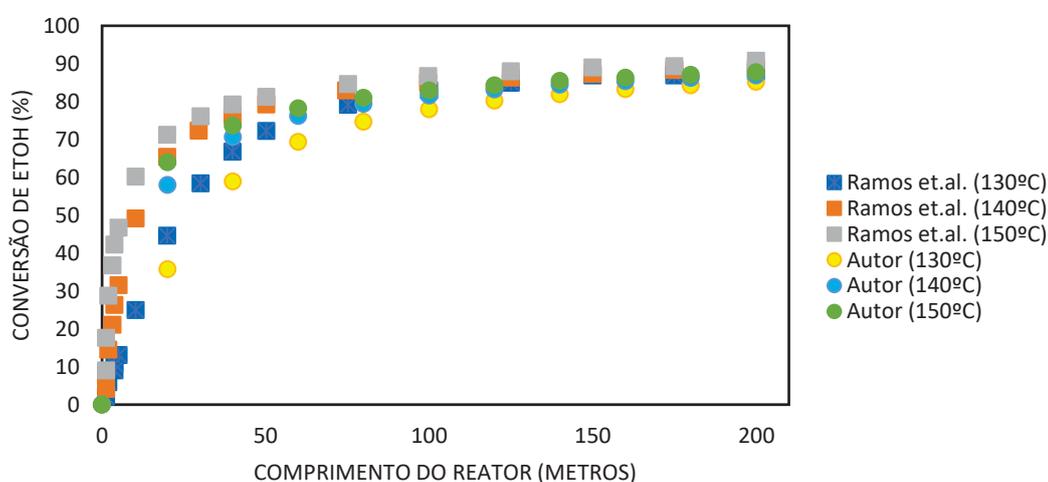
As simulações realizadas basearam-se na produção de 1 kg de carbonato de dietila (DEC), considerando a planta localizada no Brasil, proporcionando dados realistas para a análise ambiental.

5. Resultados e Discussões da Simulação

5.1 Simulação das plantas produtoras de DEC

Para fins de verificação e confirmação dos dados alimentados ao Aspen Plus v12 efetuou uma comparação dos dados de Ramos *et.al.* (2022), com reator RPlug com um único tubo de uma polegada de diâmetro e variando o comprimento do reator de 0 a 200 metros e com modelo termodinâmico NRTL. O comparativo da conversão do etanol em percentagem molar é ilustrado na Figura 23.

Figura 22 - Veracidade da simulação com a literatura

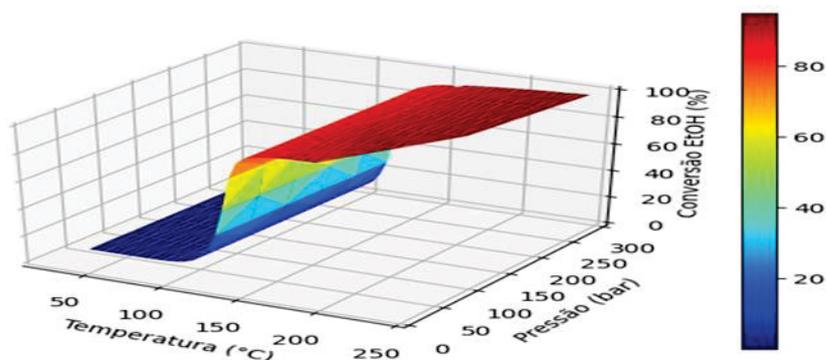


Fonte: O autor, 2025

Observa-se uma boa concordância entre os resultados das simulações deste trabalho e as simulações do estudo de Ramos *et.al.* (2022), para as diferentes temperaturas e comprimento de reator. Estabeleceu-se para as plantas estudadas neste trabalho um reator de 5 metros, com 20 tubos de 1 polegada de diâmetro cada.

De acordo com a Figura 24, a reação não ocorre em pressão atmosférica e as pressões avaliadas pouco interferem na conversão do etanol. Entretanto seu ponto de máximo está em 165°C, nas pressões de 150, 200 e 250 bar, produzindo 4,26kmol/h de DEC, com uma conversão ultrapassando os 90% do etanol. Para uma alimentação de CO₂, etanol, e 2CP, de 15 kmol/h, 10 kmol/h, 5 kmol/h respectivamente, utilizando o modelo termodinâmico NRTL. Estes resultados também estão em boa concordância com os estudos de simulação apresentados por Ramos *et.al.* (2022).

Figura 23 - Condições operacionais do reator em função da conversão do etanol

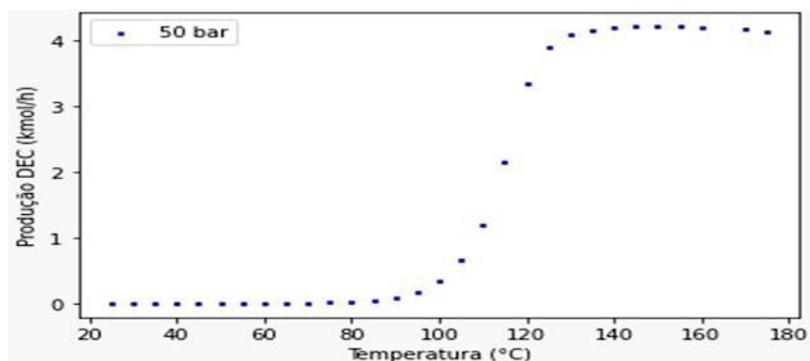


Fonte: O autor, 2025

Contudo, foi escolhido o modelo termodinâmico SR-Polar, devido as elevadas pressões de operação do reator (acima dos 10 bar) e das propriedades dos compostos, recomendação do próprio *Methods Assistant* do Aspen Plus e de livros como o Smith (2007).

Dentre as pressões estudadas, observou-se que a pressão mínima para ocorrência de reação é de 50 bar. A partir disto, fixou-se a pressão em 50 bar e variou-se a temperatura entre 25 °C e 250 °C, visando maior produção de DEC, e o resultado é a Figura 25.

Figura 24 - Produção de DEC variando a temperatura

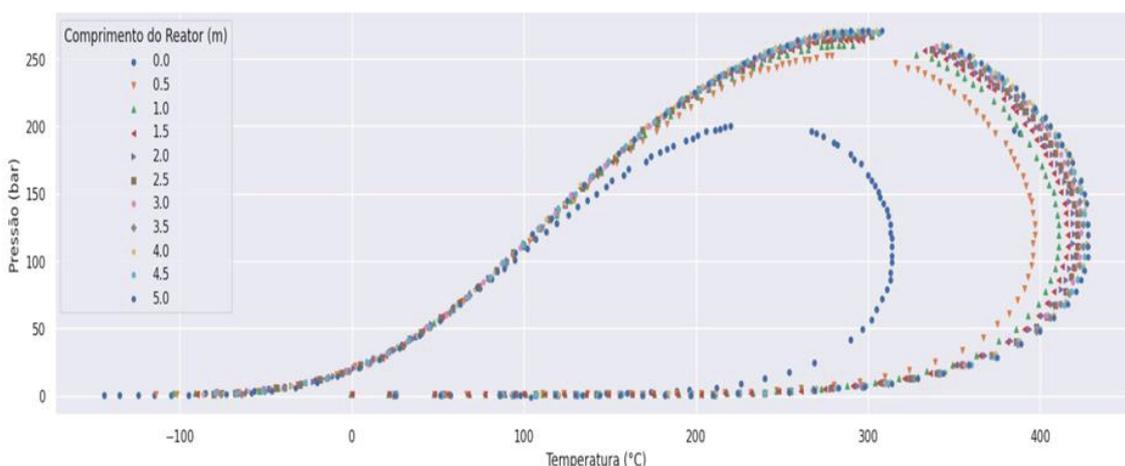


Fonte: O autor, 2025

É perceptível que a temperatura por volta de 150 °C se aproxima do ponto de máximo na produção do DEC. E após os 180 °C a reação nesta pressão fixada deixa de acontecer, conforme o modelo termodinâmico NRTL.

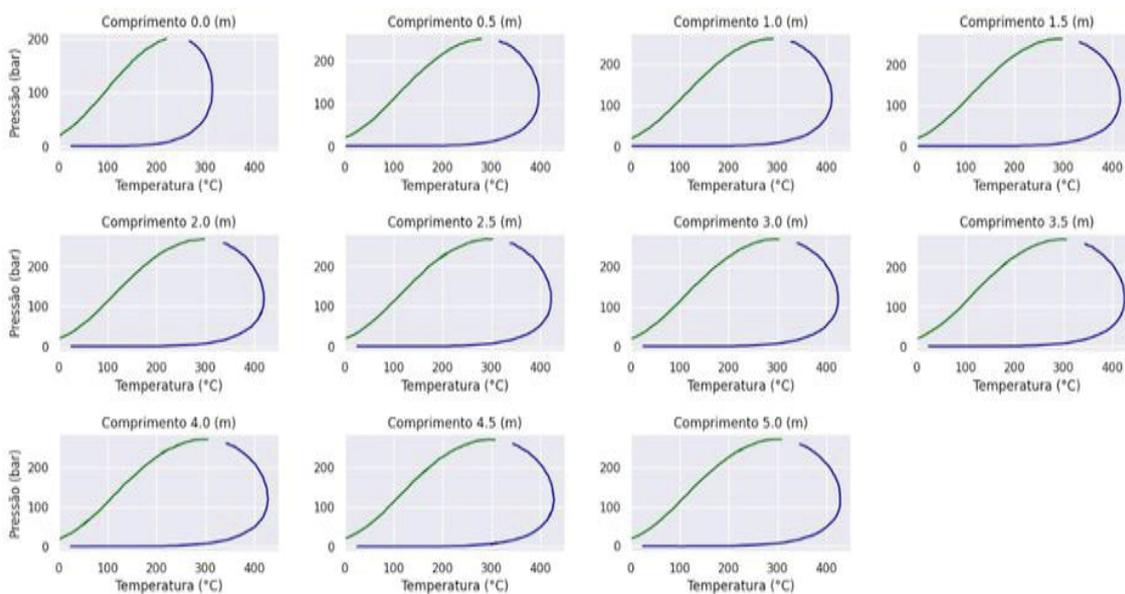
O comportamento das fases ao longo do reator pode ser analisado na Figura 26, que resume as curvas de bolha e de orvalho para misturas do sistema reacional, para diferentes tamanhos de reator, variando em meio metro, do zero até finalizar seu comprimento final de 5 metros. É notório que, antes da reação iniciar-se, o diagrama de fases difere-se muito ao comparar com a reação a partir do primeiro meio metro do reator. Isto ocorre pela mudança drástica das propriedades do sistema, e aumento do número de compostos existentes no interior do reator. E para maior clareza, a Figura 27 ilustra cada diagrama de fases separadamente.

Figura 25 - Gráfico de fases ao longo do reator.



Fonte: O autor, 2025

Figura 26 - Diagrama de fases ao longo do reator separadamente



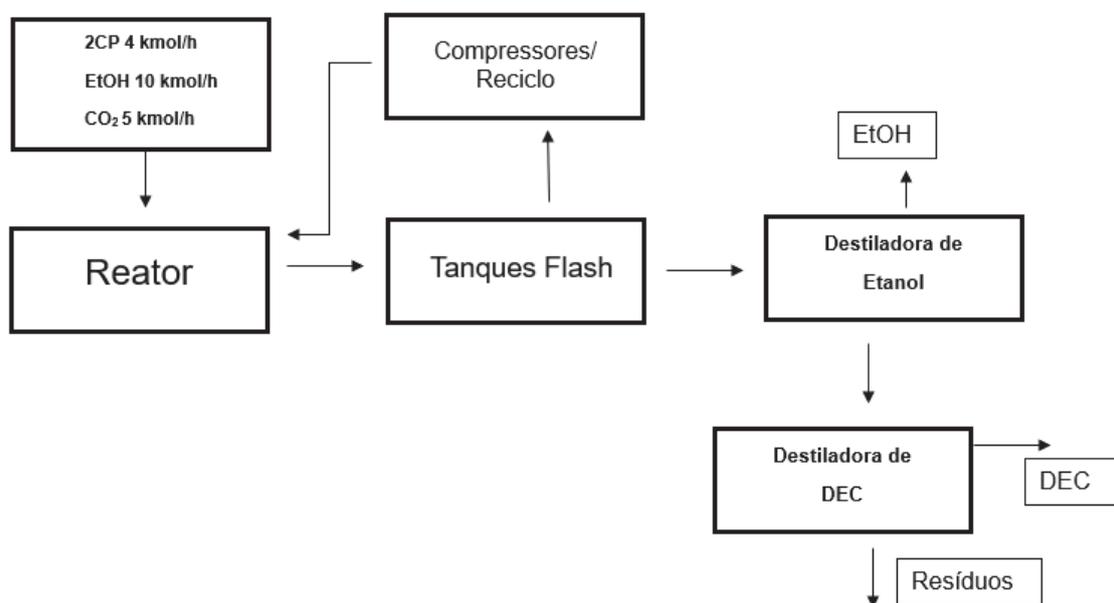
Fonte: O autor, 2025

Com base nas Figuras 26 e 27, é perceptível que conforme há a variação da pressão no sistema as propriedades das fases analisadas pouco se alteram. Isto decorre da alta estabilidade do CO_2 , que por ser utilizado como reagente tende a resultar em baixos rendimentos devido a termodinâmica do equilíbrio ser desfavorável. Isto quer dizer que, conforme há a produção de água no sistema, ocorre a hidrólise do DEC, de modo que a reação retorna no sentido inverso, gerando novamente etanol e dióxido de carbono. Isto se explica pela maior estabilidade do CO_2 em comparação aos demais compostos. Desta forma, adiciona-se a 2-cianopiridina para reagir com a água gerada deslocando o equilíbrio reacional no sentido direto.

Analisando todos estes dados, foram fixadas as condições operacionais do reator em 50 bar (pressão mínima para ocorrência de reação) e 150 °C de temperatura, pois é nesta temperatura o ponto de máximo da produção de DEC nesta pressão de 50 bar.

Com a etapa reacional definida, o passo seguinte foi criar o fluxograma da planta produtora de DEC, com base no fluxograma proposto por Yu, et. al. (2020). Desta forma, elaborou-se o diagrama de blocos apresentado na Figura 28.

Figura 27 - Diagrama de blocos da planta produtora de DEC



Fonte: O autor, 2025

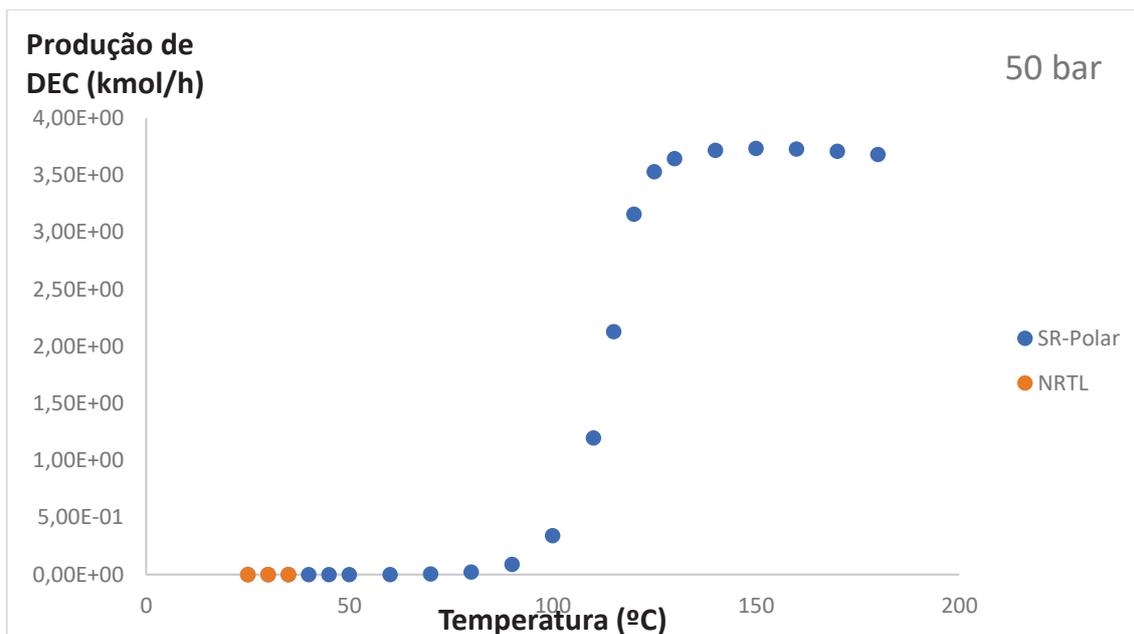
Em seguida, retornando ao Aspen Plus criou-se a primeira planta produtora de DEC desse projeto (planta 1), na qual observou-se excesso tanto de 2-cianopiridina quanto de dióxido de carbono ao seguir os valores de alimentação propostos por Ramos *et. al.* (2022). Optou-se por realizar reciclo das correntes de vapor, ou de topo, dos dois tanques flash visando maior economia, ou seja, menor valor na alimentação dos reagentes, e desta forma, por tentativa e erro decidiu-se que as correntes de alimentação da 2-CP e CO₂ devem ser 4 kmol/h e 5 kmol/h respectivamente, mantendo os 10 kmol/h de etanol.

Aplicando-se os reciclos na planta produtora de DEC e mantendo-se o reator operando a 150 °C e a 50 bar, observou-se um pequeno declínio na produção de DEC de 4,25 para 4,15 kmol/h, uma redução menor que 2,5%, contudo houve uma diminuição de 20% na alimentação da 2-cianopiridina e de 67% na aplicação de CO₂ na planta 1. E deste 4,15 kmol/h de DEC produzidos no reator, 3,54 kmol/h saem com pureza de 99,03% em massa na corrente de topo da segunda destiladora da planta 1, ou seja, com o condensador e refeedor acoplados à coluna de destilação.

Para a planta 2 a produção de DEC reduziu-se para 4,08 kmol/h 1,69% em relação à planta 1, devido a pequenas diferenças das saídas dos tanques flash que por consequência altera levemente a composição de alimentação do reator. E pelo mesmo motivo e por realizar as etapas de refluxo de maneira manual, ou seja, utilizando-se um “FSplit” a produção de DEC passou a ser 3,48 kmol/h com pureza de 96,88% em massa. Em termos percentuais, a redução da produção de DEC puro (pós-destilação) foi similar entre as plantas 1 e 2, indicando assim que as operações de destilação adotadas nas plantas 1 e 2 possuem eficiências similares, ainda que os arranjos sejam diferentes.

Como houve uma mudança considerável na etapa reacional de cada uma das plantas de DEC, refez-se a Figura 25 com as novas vazões, com a produção de DEC em função da temperatura e pressão fixada em 50 bar e também o comparativo entre o modelo NRTL (comumente utilizado na literatura) e o SR-Polar, utilizado neste trabalho.

Figura 28 - Produção de DEC variando a temperatura com as novas vazões de alimentação



Fonte: O autor, 2025

Observa-se na Figura 29 a perfeita sobreposição dos pontos de vazão molar de DEC em função de temperatura, indicando a concordância entre os dois modelos termodinâmicos utilizados nas simulações.

Finalizadas as plantas produtoras de DEC 1 e 2, focou-se na integração energética de cada uma destas plantas. Para tanto, recorreu-se aos dados de vazão mássica, capacidade calorífica e as variações de temperaturas de cada troca térmica, de cada planta no Aspen Plus e aplicando-se o software FI²EPI.

5.2 Integração Energética – FI²EPI

Existem diversos meios para economia no processo industrial, e uma destas alternativas é a integração energética que proporciona a redução do uso de utilidades e do consumo energético.

A partir dos dados gerados pelo Aspen Plus para as plantas 1 e 2, aplicou-se o FI²EPI para cada uma das plantas. Os dados obtidos necessários para realização da integração energética incluem vazão mássica, capacidade calorífica e as temperaturas iniciais e finais de cada corrente com troca energética. E para maior clareza, apresentam-se todas as informações da planta 1, e na sequência os dados gerados para a planta 2.

Os valores obtidos via Aspen Plus e alimentados na integração energética da planta 1 estão ilustrados na Figura 30.

Figura 29 - Dados das correntes de processo da planta 1 no Fl²EPI

Correntes Processo							
nº	Descrição	Ti (°C)	Tf (°C)	h (kW/m ² ·°C)	MCp (kW/°C)	Q (kW)	Tipo corrente
1	etanol	57.9	150	0.50	0.35	32.5	Fria
2	2CP	59.0	150	0.50	0.20	18.2	Fria
3	pos comp1	188	25.0	0.50	0.06	9.63	Quente
4	pos reator	150	130	0.50	0.77	15.4	Quente
5	pos comp2	110	25.0	0.50	0.07	5.73	Quente
6	uniao compressores	97.6	150	0.50	0.17	8.90	Fria
7	fundo d2	249	35.0	0.50	0.29	61.4	Quente
8	topo d2	110	35.0	0.50	0.24	17.8	Quente

+ - Editar

Fonte: O autor, 2025

A descrição nº 1 equivale ao aumento de temperatura do etanol alimentado na planta, de modo que permaneça em temperatura reacional. O mesmo vale para a descrição nº 2 (2CP), que tem o intuito de elevar a temperatura da 2-cianopiridina para 150 °C. O “pos comp1” é a troca térmica após o primeiro compressor dos três existentes na saída gasosa do segundo tanque flash. “pos reator” refere-se ao trocador de calor após a reação que resfria o meio reacional para seguir ao primeiro tanque flash da planta. A corrente nº 5 “pos comp2” refere-se ao resfriamento da corrente após o segundo compressor, dentre os três estágios necessários para elevar a pressão desta corrente rica em CO₂ até a pressão reacional. A “união compressores” é a junção das correntes gasosas de saída dos dois tanques flash para que seja ligada novamente ao reator. E as descrições nº 7 e 8 são as correntes de resfriamento após a segunda destiladora, que enfim, seguem para tancagem.

Ao alimentar os dados no software, ele mesmo preenche o “Tipo de Corrente” sendo fria ou quente, e informa de maneira automática a quantidade de calor de cada corrente, Q (kW) seguindo a equação abaixo.

$$Q = \dot{m} * c_p * \Delta T \quad (31)$$

Com \dot{m} sendo a vazão mássica (kg/s);

c_p a capacidade calorífica (kJ/°C);

ΔT a variação da temperatura (°C);

Em seguida, é necessário alimentar os dados referentes às utilidades, que no caso são vapor a 260 °C, onde supre toda troca energética de todos os trocadores de calor de cada uma das plantas, estando pouco mais de 10 °C acima da maior temperatura que equivale a corrente de saída do fundo da segunda coluna de destilação das duas plantas, sendo aproximadamente 248 °C. Quanto à utilidade fria, água de torre de resfriamento, adotou-se o valor de 17°C como temperatura de entrada no processo e saída a 40 °C. Nada impede que esta temperatura seja alterada conforme uma nova posição das plantas produtoras de DEC, desde que seja utilizada uma carta psicométrica da cidade ou região de atuação. A Figura 31 exibe os resultados da alimentação das informações das utilidades.

Figura 30 - Dados alimentados de utilidades para integração energética da planta 1

Utilidades								
nº	Descrição	Existente	Ti (°C)	Tf (°C)	h (kW/m ² ·°C)	Q (kW)	Preço	Utilização na Rede MER
1	vapor	SIM	160	160	0.50	59.5	173.47 €/ton	<input checked="" type="checkbox"/>
2	agua de torre	SIM	17.0	40.0	0.50	110	3.06 €/ton	<input checked="" type="checkbox"/>

+ - Editar

Fonte: O autor, 2025

Pela definição do próprio software, a utilidade quente apenas muda de estado físico, ou seja, não há alteração de temperatura, diferindo-se da água de torre. O valor referente ao vapor, foi determinado por ser 10 °C acima da maior temperatura final das correntes frias, ou seja, nenhuma corrente fria precisa ser aquecida para temperaturas maiores do que 150 °C, assim 160 °C é um valor consistente e coerente para a troca energética. Lembrando que para a primeira planta, com refeedor acoplado à coluna de destilação, mais precisamente o segundo refeedor possui temperatura de saída de aproximadamente 250°C, no entanto, por não participar na integração energética pode assim reduzir a temperatura do vapor (utilidade quente), reduzindo energia e custos.

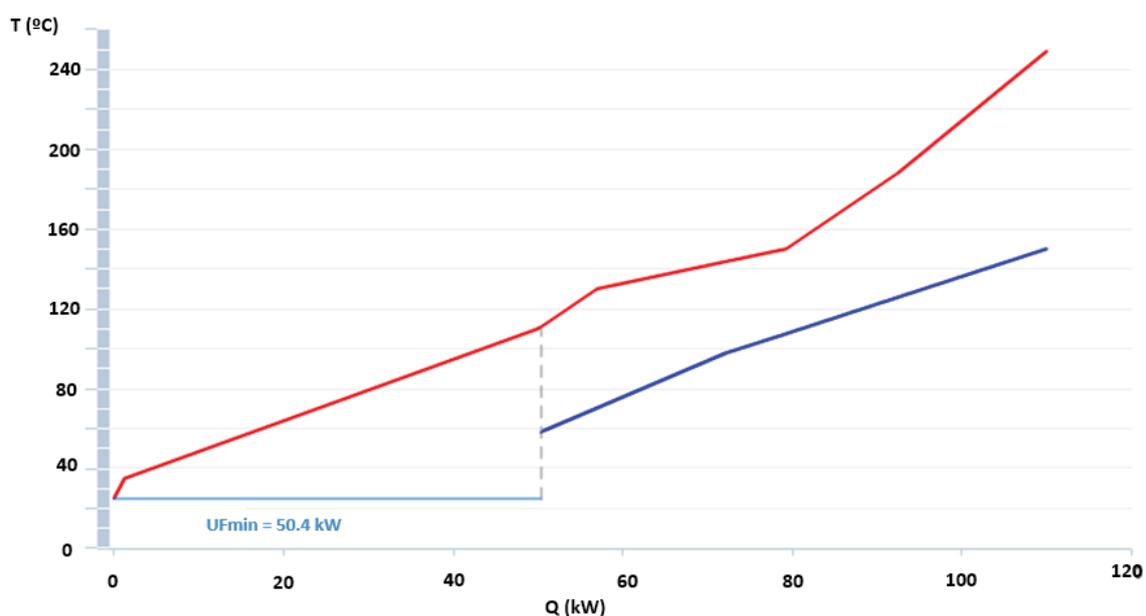
Ainda na Figura 31, h representa o coeficiente de transferência de calor, é pré-determinado por 0,5 kW/(m²·°C) para todas as correntes, de processo ou de utilidades. A quantidade de calor, Q é calculada automaticamente seguindo a equação 20. Os preços de cada utilidade foram obtidos do próprio FI²EPI. Por fim, na última coluna da Figura 31, a “Rede Mer”, permite visualizar as utilidades

e o fechamento do balanço energético após a finalização da integração energética, reduzindo ao máximo a adição de utilidades nas plantas.

Na etapa seguinte, cada trocador de calor foi inserido na ferramenta, associando-se as respectivas correntes de processo e suas utilidades na seção "PC's existentes" (Permutadores de Calor) da interface. Por último, foi especificado o valor do ponto de estrangulamento, que representa a menor diferença de temperatura entre as correntes que realizam troca térmica. O valor adotado para este parâmetro foi de 8 °C.

Com todas estas informações adicionadas, o FI²EPI informa um objetivo para que tenha, dentro das especificações, a redução máxima do consumo de utilidades. A "Curva Composta" apresentada na Figura 32 exemplifica um objetivo a ser alcançado.

Figura 31 - Curvas compostas do processo de integração energética da planta 1



Fonte: O autor, 2025

A análise energética evidencia que a demanda de energia pelas correntes quentes supera a das correntes frias. Essa característica permite a completa eliminação do uso de utilidades quentes, uma vez que o calor requerido pelas correntes frias é integralmente fornecido pelas correntes quentes. No entanto, o fornecimento de utilidades frias ainda é indispensável para atender às necessidades do sistema. Nas extremidades da curva composta (representada pela linha azul), que demonstra a menor demanda energética, as linhas tracejadas destacam o potencial de redução no consumo de utilidades, conforme apresentado na Figura 32. Como resultado possível e esperado, são necessários

apenas 50,4 kW em utilidades de resfriamento (provenientes de água de torre de resfriamento), alcançando uma redução de 100% no uso de utilidades quentes e de 54,2% nas utilidades frias. No total, foi obtida uma redução de 70,3% no consumo global de utilidades do processo.

A determinação do consumo mínimo de utilidades externas a partir das curvas compostas apresenta limitações, pois baseia-se em uma análise gráfica que pode introduzir imprecisões. Para superar essa limitação, utiliza-se o método da *Cascata de Calor*, que permite calcular, de forma mais rigorosa, os consumos mínimos de utilidades externas e localizar o Ponto de Estrangulamento (PE).

O método baseia-se na análise entálpica por intervalos de temperatura. Para cada intervalo, calcula-se a quantidade de energia disponível (ou necessária) a partir das correntes de processo que atuam naquele nível térmico. O excesso de energia disponível em um intervalo superior é transferido para o nível imediatamente inferior.

A cascata de calor é construída considerando inicialmente que nenhuma utilidade quente é fornecida ao processo (isto é, $Q_{UQ}=0$). Os valores de calor acumulado em cada intervalo são calculados e registrados. Quando o valor acumulado é negativo, significa que há um déficit de energia que impede a transferência de calor entre níveis térmicos. Para resolver essa questão, ajusta-se o calor externo necessário para eliminar os valores negativos, garantindo a viabilidade do processo.

A cascata de calor final é apresentada com os ajustes necessários, como exemplificado Figura 33. Nesse contexto, o valor mínimo negativo, em módulo, corresponde à quantidade de utilidade quente que deve ser fornecida ao processo. O mesmo raciocínio é aplicado para determinar o consumo de utilidades frias.

Os resultados obtidos pelo método da cascata de calor são consistentes com aqueles determinados graficamente pelas curvas compostas, como resumido na Figura 33, confirmando a confiabilidade do método na determinação dos consumos mínimos de utilidades e na localização do PE.

Figura 32 - Cascata de Calor da planta produtora de DEC 1

Cascata Calor						
T' (°C)	Correntes Processo	$\Delta T'i$ (°C)	$\Delta MCpi$ (kW/°C)	ΔQi (kW)	Cascata de Calor (kW)	
245.1					Quo = 0	
184.3	3	60.8	-0.29	-17.4	17.4	Q1=-17.4
154		30.3	-0.35	-10.5	27.9	Q2=-10.5
146	4	8	0.38	3.02	24.9	Q3=3.02
126		20	-0.39	-7.87	32.7	Q4=-7.87
106.5	8	19.5	0.38	7.36	25.4	Q5=7.36
105.8	5	0.6	0.14	0.09	25.3	Q6=0.09
101.6		4.2	0.07	0.31	25.0	Q7=0.31
63	2	38.6	-0.10	-3.72	28.7	Q8=-3.72
61.9	1	1.1	-0.30	-0.31	29.0	Q9=-0.31
31		30.9	-0.65	-20.1	49.1	Q10=-20.1
21		10	-0.13	-1.26	50.4	Q11=-1.26
MCp (kW/°C)	0.06 0.77 0.07 0.29 0.24 0.35 0.20 0.17					QUF = 50.4

Fonte: O autor, 2025

Partindo deste princípio, cabe determinar, ainda utilizando o FI²EPI, como desenvolver o melhor arranjo dos trocadores de calor, de modo que realmente ocorra esta redução de utilidades. Este é o grande desafio desta metodologia. E para isto é determinado o quanto de energia cada corrente irá compartilhar e com qual através da Rede Mínima de Energia Requerida, ou Rede MER. Como houve a anulação das utilidades quentes, bastou-se preencher os dados representados na Figura 34 associados a zona abaixo do ponto de estrangulamento da Rede MER. Os valores referentes a quantidade de energia que cada corrente irá trocar entre si são mostrados na Figura 34.

Figura 33 - Utilização da Rede MER para planta 1

CQ	3	4	5	7.1	7.2	8	
Q (kW) MCP (kW/°C)	MCP = 0.059 Q = 9.632 9.632 para UF <input type="button" value="Dividir"/>	MCP = 0.771 Q = 15.42 15.42 para UF <input type="button" value="Dividir"/>	MCP = 0.068 Q = 5.727 5.727 para UF <input type="button" value="Dividir"/>	MCP = <input type="text" value="0.143"/> Q = <input type="text" value="30.682"/> 30.682 para UF <input type="button" value="Juntar"/>	MCP = <input type="text" value="0.144"/> Q = <input type="text" value="30.754"/> 30.754 para UF <input type="button" value="Dividir"/>	MCP = 0.236 Q = 17.814 17.814 para UF <input type="button" value="Dividir"/>	NQ = 2 NF = 0 NQ ≥ NF <input checked="" type="checkbox"/>
CF/UF							
1 MCP = 0.353 Q = 32.498 32.498 restante <input type="button" value="Dividir"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>				
2 MCP = 0.2 Q = 18.201 18.201 restante <input type="button" value="Dividir"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>				
6 MCP = 0.17 Q = 8.901 8.901 restante <input type="button" value="Dividir"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	MCPQ ≥ MCPF <input checked="" type="checkbox"/>			
UT2	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="button" value="Restaurar"/>			

Fonte: O autor, 2025

Desta forma, por tentativa e erro, preenchendo manualmente cada quadrante, tentou-se chegar no objetivo previsto pelo software, reduzindo para apenas 50,4 kW de utilidades frias. Uma vez preenchido, a Figura 33 passou a ficar da seguinte maneira, como ilustra a Figura 35.

Figura 34 - Resultados da Rede MER para planta 1

CQ	3	4	5	7.1	7.2	8	
Q (kW) MCp (kW/°C)	MCp = 0.059 Q = 9.632 0 para UF Dividir	MCp = 0.771 Q = 15.42 0 para UF Dividir	MCp = 0.068 Q = 5.727 0 para UF Dividir	MCp = 0.143 Q = 30.682 0 para UF Juntar	MCp = 0.144 Q = 30.754 0 para UF	MCp = 0.236 Q = 17.814 0 para UF Dividir	NQ = 2 NF = 0 NQ ≥ NF ✓
CF/UF							
1 MCp = 0.353 Q = 32.498 0 restante Dividir	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 7.219	<input checked="" type="checkbox"/> 2.8	<input checked="" type="checkbox"/> 21.8	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 0.679	
2 MCp = 0.2 Q = 18.201 0 restante Dividir	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 8.201	<input type="checkbox"/> 0	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 10	<input type="checkbox"/> 0	
6 MCp = 0.17 Q = 8.901 0 restante Dividir	<input type="checkbox"/> 0	<input type="checkbox"/> 0	<input type="checkbox"/> 0	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 8.901	<input type="checkbox"/> 0	MCpQ ≥ MCpF ✓
UT2	<input checked="" type="checkbox"/> 9.632	<input type="checkbox"/> 0	<input checked="" type="checkbox"/> 2.927	<input checked="" type="checkbox"/> 8.882	<input checked="" type="checkbox"/> 11.853	<input checked="" type="checkbox"/> 17.135	Restaurar

Fonte: O autor, 2025

Sendo:

MCp a vazão mássica multiplicado pelo calor específico de cada corrente em kW/°C;

Q é a quantidade de energia por tempo em kW;

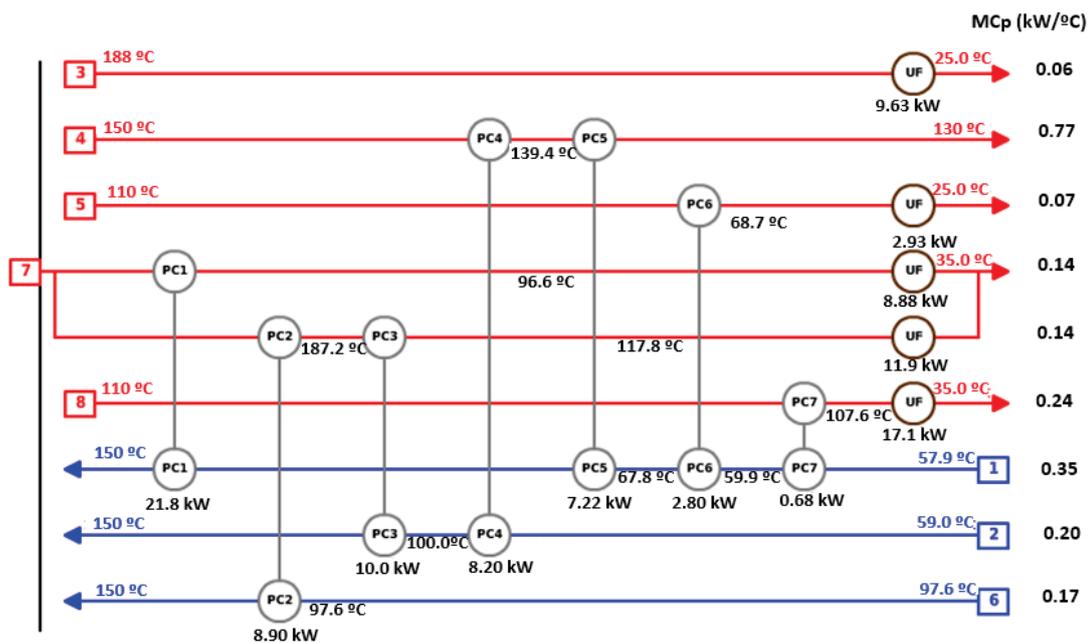
CF é corrente fria;

CQ é corrente quente;

UF é utilidade fria;

Após essa etapa, o FI²EPI gerou o arranjo otimizado dos trocadores de calor necessários para a integração energética na Planta 1. O projeto resultou na inclusão de sete novos trocadores de calor, conforme esquematizado na Figura 36.

Figura 35 - Arranjo esquemático para cada trocador de calor



Os permutadores de calor (PC's) indicados pelo FI²EPI correspondem aos trocadores de calor que devem ser incorporados ao processo e posteriormente simulados no Aspen Plus. As utilidades frias apresentaram um consumo de 50,4 kW, valor exatamente previsto tanto na cascata de calor quanto na curva composta geradas pelo FI²EPI, validando a precisão e confiabilidade da ferramenta.

Com base na integração energética sugerida pelo FI²EPI, realizou-se uma nova simulação do processo de produção de carbonato de dietila (DEC) no Aspen Plus. Os resultados demonstraram uma significativa redução no consumo energético. A demanda por utilidades quentes foi reduzida de 59,5 kW para 0 kW, representando uma redução de 100%. Já a necessidade de utilidades frias, como água de torre de resfriamento, foi reduzida de 110 kW para 50,4 kW, resultando em uma economia de 54,2%.

Com a aplicação de todas as integrações energéticas, verificou-se uma redução global no consumo energético do sistema superior a 70%, garantindo a produção de aproximadamente 3,54 kmol/h de DEC com pureza acima de 99% em massa.

O mesmo foi realizado para a planta 2. Os dados alimentados de corrente de processo estão na Figura 37.

Figura 36 - Dados alimentados para a integração energética da planta 2

Correntes Processo							
nº	Descrição	Ti (°C)	Tf (°C)	h (kW/m ² ·°C)	MCp (kW/°C)	Q (kW)	Tipo corrente
1	2CP	59.0	150	0.50	0.20	18.2	Fria
2	etanol	57.9	150	0.50	0.35	32.2	Fria
3	pre uniao reciclo	98.7	150	0.50	0.17	8.72	Fria
4	pos reacao	150	130	0.50	0.75	14.9	Quente
5	pos comp1	189	25.0	0.50	0.06	9.52	Quente
6	pos comp 2	110	25.0	0.50	0.07	5.68	Quente
7	reboiler1	119	141	0.50	0.88	19.8	Fria
8	reboiler2	145	248	0.50	0.49	50.1	Fria
9	resfri cond2	110	25.0	0.50	0.21	17.9	Quente
10	pos reboiler2	446	120	0.50	0.38	124	Quente

+ - Editar

Fonte: O autor, 2025

Observou-se que a planta 2 inclui duas correntes adicionais, em função das trocas térmicas dos condensadores e refeedores das duas colunas de destilação. Contudo, o FI²EPI permite apenas dez correntes de processo, e desta forma, omitiu os dois condensadores uma vez que estes demandam menor energia. E o que foi adicionado para a primeira planta “união compressores” foi adicionado como “pré união reciclo”. Além das 8 correntes de processos, foram adicionadas as correntes 7 e 8 que são os refeedores de cada uma das destiladoras requeridas no sistema.

Já para as correntes de utilidades, as informações seguem as mesmas, no entanto, a quantidade de calor de cada utilidade é apresentada na Figura 38.

Figura 37 - Alimentação dos dados das utilidades da planta 2

Utilidades								
nº	Descrição	Existente	Ti (°C)	Tf (°C)	h (kW/m ² ·°C)	Q (kW)	Preço	Utilização na Rede MER
1	vapor	NÃO	260	260	0.50	129	10.00 €/ton	<input checked="" type="checkbox"/>
2	Água de torre	NÃO	18.0	40.0	0.50	172	10.00 €/ton	<input checked="" type="checkbox"/>

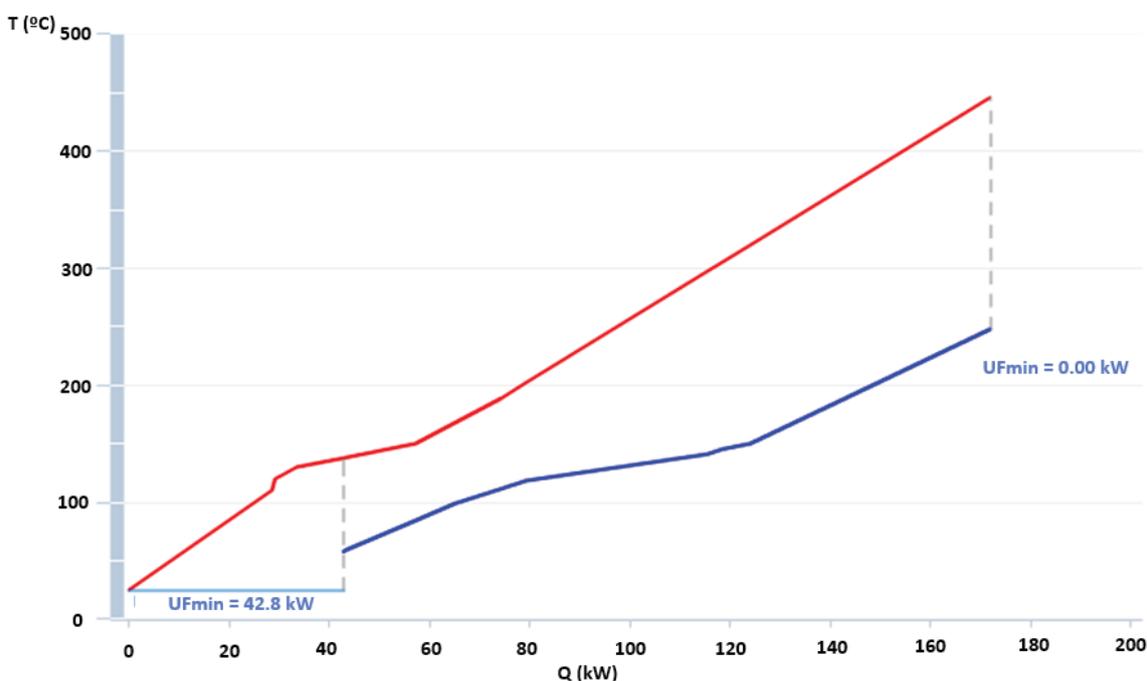
+ - Editar

Fonte: O autor, 2025

Os valores das utilidades na Planta 2 foram definidos com base nos mesmos critérios utilizados para a Planta 1, sendo que as temperaturas de operação foram estabelecidas de forma a garantir consistência e coerência no processo de integração energética. A temperatura do vapor (utilidade quente) foi definida em 260 °C, pois este valor está 10 °C acima da maior temperatura final das correntes frias, garantindo que nenhuma corrente fria necessite ser aquecida a temperaturas superiores a 250 °C. Este valor também foi escolhido considerando a temperatura de saída do segundo refeedor, acoplado à coluna de destilação na Planta 1, que atinge aproximadamente 250 °C. Como este refeedor não participa da integração energética, a temperatura do vapor pôde ser ajustada, contribuindo para a redução no consumo de energia e nos custos operacionais.

Contudo, a Curva Composta para a planta 2 ficou da seguinte forma.

Figura 38 - Resultados da Curva Composta para a planta 2



Fonte: O autor, 2025

Da mesma maneira que a planta 1, a planta 2, segundo a curva composta consegue zerar o uso das utilidades quentes, e diminuindo consideravelmente a necessidade das utilidades frias, resultando em reduções de 100% das utilidades quentes e em 75,01% da água de resfriamento. Resultado similar foi obtido pela Cascata de Calor, conforme a Figura 40.

Figura 39 - Cascata de Calor referente a planta 2

Cascata Calor											
T' (°C)	Correntes Processo			$\Delta T'i$ (°C)	$\Delta MCpi$ (kW/°C)	ΔQi (kW)	Cascata de Calor (kW)				
441.9							$Q_{UQ} = 0$				
251.7				190.2	-0.38	-72.3	72.3 $Q1 = -72.3$				
185.1				66.6	0.11	7.33	65.0 $Q2 = 7.33$				
154				31.1	0.05	1.62	63.3 $Q3 = 1.62$				
149.4				4.6	0.77	3.54	59.8 $Q4 = 3.54$				
146				3.4	0.28	0.96	58.8 $Q5 = 0.96$				
145.2				0.8	-0.46	-0.39	59.2 $Q6 = -0.39$				
126				19.2	0.41	7.88	51.3 $Q7 = 7.88$				
122.5				3.5	1.16	4.00	47.3 $Q8 = 4.00$				
116				6.5	0.28	1.84	45.5 $Q9 = 1.84$				
106.4				9.6	0.66	6.38	39.1 $Q10 = 6.38$				
105.8				0.6	0.45	0.26	38.9 $Q11 = 0.26$				
102.7				3.1	0.39	1.18	37.7 $Q12 = 1.18$				
63				39.7	0.22	8.54	29.1 $Q13 = 8.54$				
61.9				1.1	0.01	0.02	29.1 $Q14 = 0.02$				
21				40.9	-0.33	-13.7	42.8 $Q15 = -13.7$				
MCp (kW/°C)	0.75	0.06	0.07	0.21	0.38	0.20	0.35	0.17	0.88	0.49	$Q_{UF} = 42.8$

Fonte: O autor, 2025

Com estas informações e resultados, voltou-se para a Rede MER, para desenvolver o melhor arranjo dos trocadores de calor, para enfim reproduzi-los no Aspen Plus. E os resultados do arranjo dos TC's ficaram conforme a Figura 41.

Figura 40 - Resultados da Rede Mer para a planta 2

CQ	4	5	6	9	10
Q (kW) MCp (kW/°C)	MCp = 0.747 Q = 14.94 0 para UF	MCp = 0.058 Q = 9.519 0 para UF	MCp = 0.067 Q = 5.68 0 para UF	MCp = 0.21 Q = 17.926 0 para UF	MCp = 0.38 Q = 123.854 0 para UF
CF/UF	<input type="button" value="Dividir"/>	<input type="button" value="Dividir"/>	<input type="button" value="Dividir"/>	<input type="button" value="Dividir"/>	<input type="button" value="Dividir"/>
1 MCp = 0.2 Q = 18.201 0 restante	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="14.94"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="3.261"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>
2 MCp = 0.35 Q = 32.222 0 restante	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="32.222"/>
3 MCp = 0.17 Q = 8.716 0 restante	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="8.716"/>
7 MCp = 0.876 Q = 19.818 0 restante	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="19.818"/>
8 MCp = 0.49 Q = 50.131 0 restante	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="50.131"/>
UT2	<input type="checkbox"/> <input type="text" value="0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="6.258"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="5.68"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="17.926"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="text" value="12.967"/>

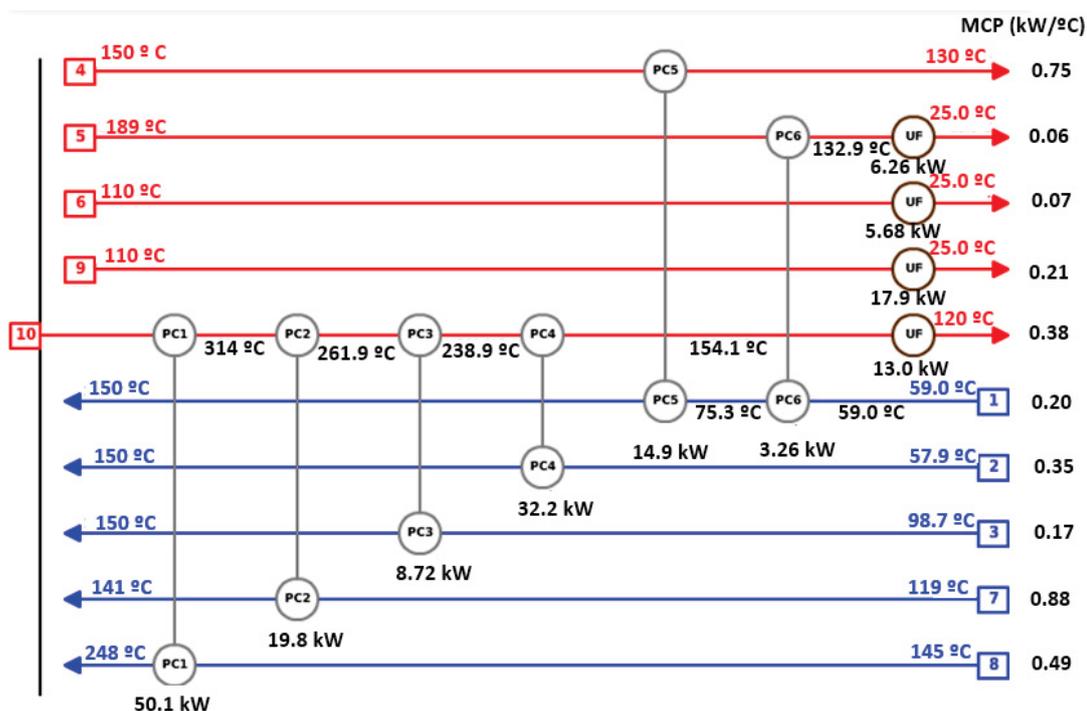
NQ = 1
NF = 0
NQ ≥ NF

MCpQ ≥ MCpF

Fonte: O autor, 2025

E por consequência o arranjo se distribuiu da seguinte forma.

Figura 41 - Arranjo dos trocadores de calor para integração energética da planta 2



Fonte: Os autores, 2025

Uma vez determinado este novo arranjo, percebeu-se que as utilidades quentes foram realmente reduzidas de 129 kW para zero, e as utilidades frias foram reduzidas de 172 kW para apenas 42.84 kW gerando um decréscimo de 75,01% do uso de utilidades no processo produtor de DEC, exatamente como o FI²EPI havia informado, pela cascata de calor. E um total de 85,78% na redução do consumo de utilidades.

Desta forma, retornando ao Aspen Plus, foi criada uma nova planta com a devida integração energética que utiliza os trocadores de calor das destiladora, gerando assim a planta 4.

Assim foram geradas duas novas simulações, ou seja, a planta 3 que representa a planta 1 com integração energética, reduzindo a quantidade de utilidades para 50,43 kW e a planta 4 representa a planta 2 com a integração energética que reduziu a quantidade de utilidades para 42,84 kW seguindo as respectivas cascatas de calor e curvas compostas, lembrando que a planta 1 possui os trocadores de calor das colunas de destilação acoplados, diferindo-se da planta 2 que possui os trocadores de calor de maneira separada para incluir na integração energética.

A Tabela 10 apresenta o comparativo das plantas de produção de DEC, em relação ao uso de utilidades, e suas reduções devido as suas respectivas integrações energéticas.

Tabela 10 - Comparação do consumo de utilidades entre simulações

	Utilidades Frias (kW)	Utilidades Quentes (kW)
Planta 1	110,00	59,50
Planta 2	172,00	129,00
Planta 3	50,43	0,00
Planta 4	42,84	0,00

Fonte: Os autores, 2025

A implementação da integração energética revelou-se essencial para a diminuição do consumo de utilidades nas plantas simuladas. Na Planta 1, que possui condensadores e refeedores integrados ao sistema, a aplicação da integração energética reduziu o consumo total de utilidades de 169,5 kW para 50,4 kW, representando uma economia de 70,3%. Já na Planta 2, onde os condensadores e refeedores estão separados do sistema de integração, a integração energética foi ainda mais eficaz, diminuindo a demanda de utilidades de 301 kW para apenas 42,8 kW, alcançando uma redução de 85,8%. Esses resultados destacam a importância da integração energética na otimização do uso de energia e na melhoria da eficiência global do processo.

5.3 Análise do Ciclo de Vida do berço ao portão

A análise do ciclo de vida (ACV) é uma metodologia amplamente reconhecida e essencial para a avaliação dos impactos ambientais associados a todas as etapas do ciclo de vida de um produto ou serviço. Desde a extração de matérias-primas até a produção final na fábrica, a ACV permite identificar e mensurar os impactos gerados, proporcionando uma abordagem holística e detalhada. Essa perspectiva abrangente é fundamental para compreender quais áreas apresentam maior impacto ambiental e para determinar possíveis melhorias nos processos produtivos.

A aplicação da ACV é particularmente relevante para quantificar as emissões de gases de efeito estufa, o consumo de energia e outros recursos naturais, além de estimar os resíduos gerados ao longo do ciclo de vida de um produto. Esses dados são essenciais para subsidiar empresas e formuladores de políticas públicas na busca pela redução dos impactos ambientais e na promoção da sustentabilidade de seus processos e produtos.

Neste trabalho, a metodologia de ACV foi aplicada para avaliar os impactos ambientais das quatro configurações de plantas simuladas no processo de produção de carbonato de dietila. O objetivo foi identificar qual das plantas apresenta o menor impacto ambiental, considerando tanto as emissões diretas quanto as emissões indiretas de carbono.

As emissões diretas são aquelas originadas internamente nas plantas, enquanto as emissões indiretas referem-se às associadas às etapas de extração, produção e transporte das matérias-primas utilizadas. Os dados de entrada e saída das 4 plantas foram introduzidos no software OpenLCA 2.0. O consumo de utilidade de cada planta também foi adicionado ao software, como ilustra a Tabela 11.

Tabela 11 - Alimentação de dados para ACV

	Eletricidade (kWh)	Vapor (kWh)	Água de resfriamento (kg)
Planta 1	12.35	205.76	9172.06
Planta 2	12.38	181.77	5779.61
Planta 3	13.01	137.61	4426.08
Planta 4	12.37	120.28	3110.18

Fonte: O autor, 2025

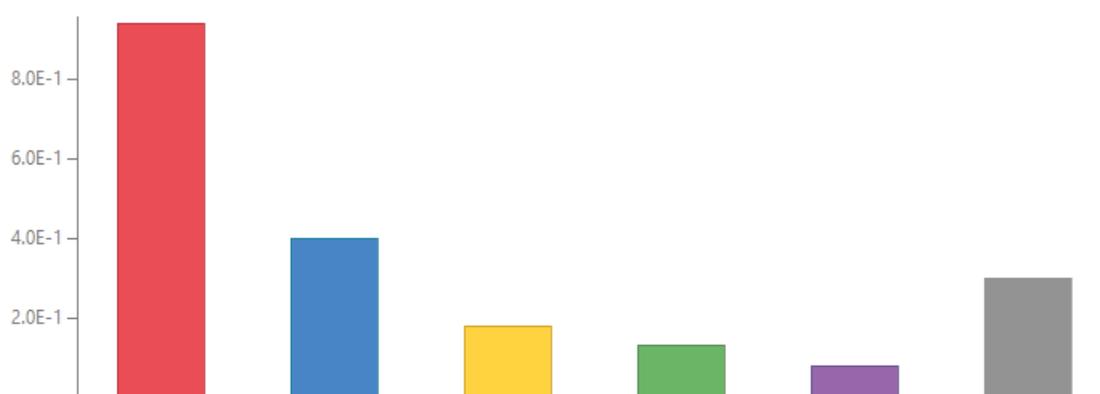
Além destes dados, as vazões de reagentes também são introduzidas no OpenLCA, sendo 460,69 kg/h de etanol e 220,05 kg/h de dióxido de carbono. A 2CP não foi adicionada ao software, pois não se encontra em seus bancos de dados, assim como diversos produtos gerados na etapa reacional. Contudo, os compostos omitidos na ACV possuem as mesmas vazões e geram as mesmas quantidades de CO₂ eq. nas 4 plantas. Como o foco é na análise comparativa entre as plantas, o fundamental é adicionar as quantidades exatas de cada utilidade.

Embora a eletricidade tenha sido alimentada, ela permanece inalterada, pois não participa das integrações energéticas, uma vez que serve para funcionamento de apenas bombas e compressores.

Focando nas saídas de cada planta, os valores se assemelham, afinal as integrações energéticas não consomem nem produzem novos compostos, desta forma o dióxido de carbono, DEC e etanol foram alimentados respectivamente com as vazões de 46 kg/h com uma variação de menos uma unidade, 414 kg/h com mais ou menos 3 unidades e 96 kg/h com menos de uma unidade de diferença entre cada planta.

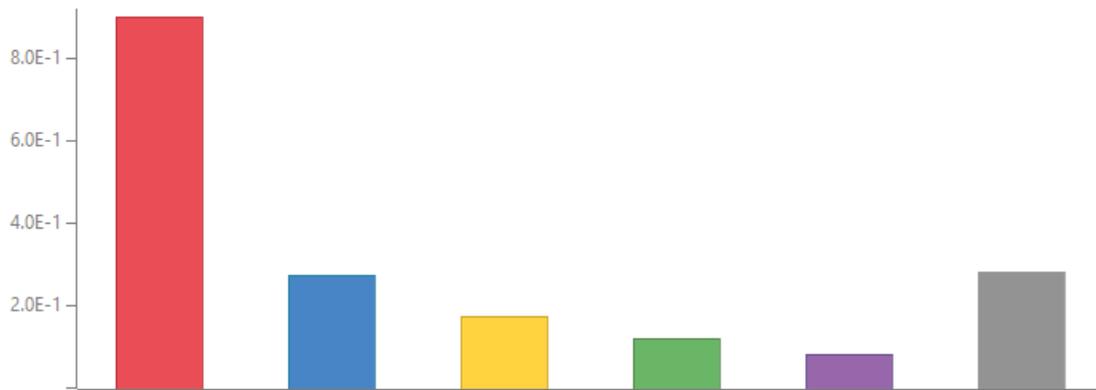
O método utilizado para a ACV foi o IPCC 2021, como comentado na metodologia, com base de cálculo equivalente a 1 kg de DEC produzido, e as categorias de impacto analisadas foram: *Climate change | Global temperature change potential (GTP100)* e *Climate change | Global warming potential (GWP100)*. Os gráficos de geração de CO₂ por planta são mostrados na sequência. Ressalta-se que as colunas vermelhas equivalem a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, em azul o mercado de dióxido de carbono, em amarelo é o fertilizante (compostos nitrogenados) de modo a manter o solo saudável para a plantação da própria cana-de-açúcar, em verde refere-se às utilidades quentes (vapor), em roxo é a geração de CO₂ a partir de queima de diesel pelo maquinário para colheita e produção do etanol, e em cinza são as demais causas geradoras de carbono.

Figura 42 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 1



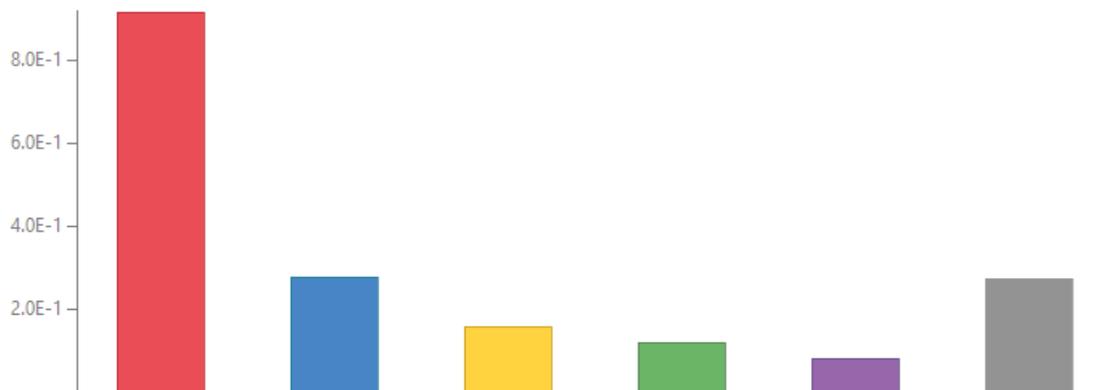
Fonte: O autor, 2025

Figura 43 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 1



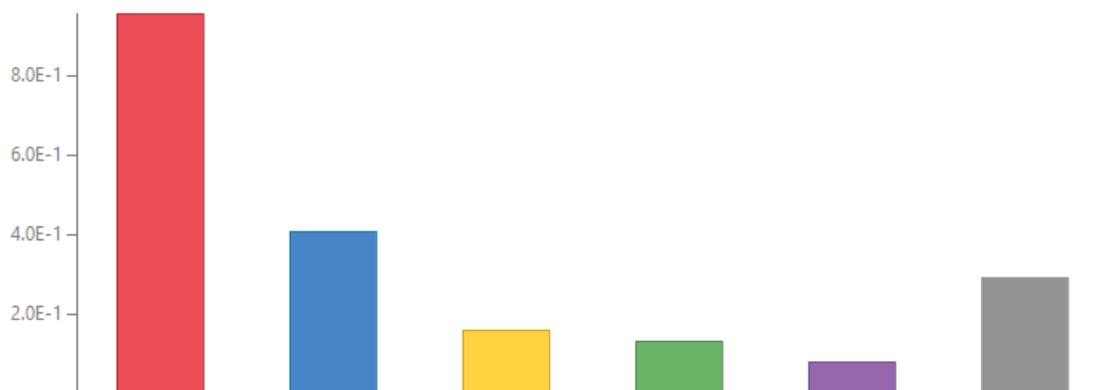
Fonte: O autor, 2025

Figura 44 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 2



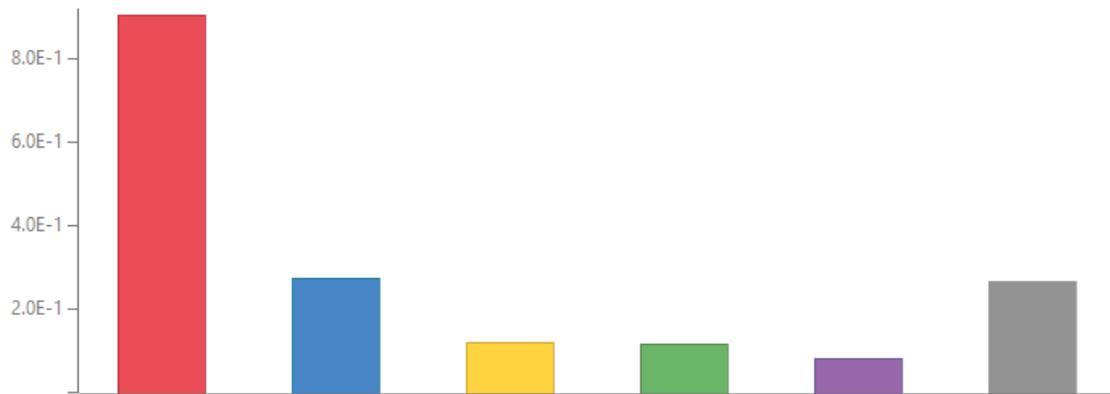
Fonte: O autor, 2025

Figura 45 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 2



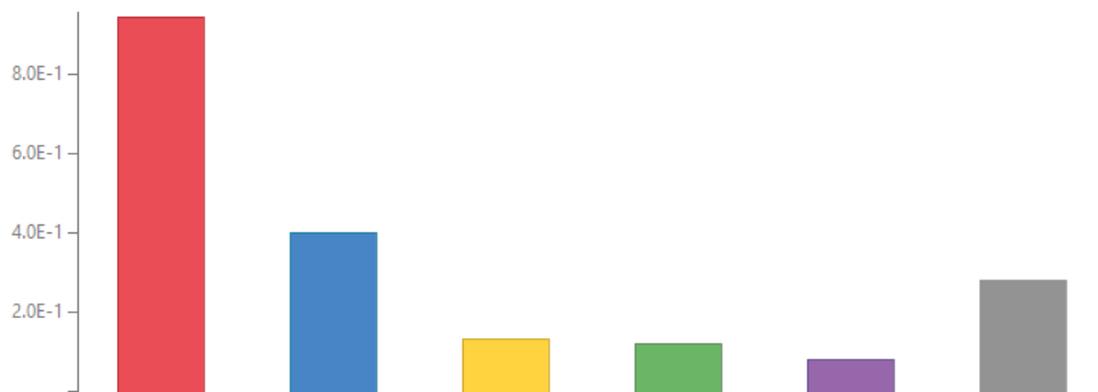
Fonte: O autor, 2025

Figura 46 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 3



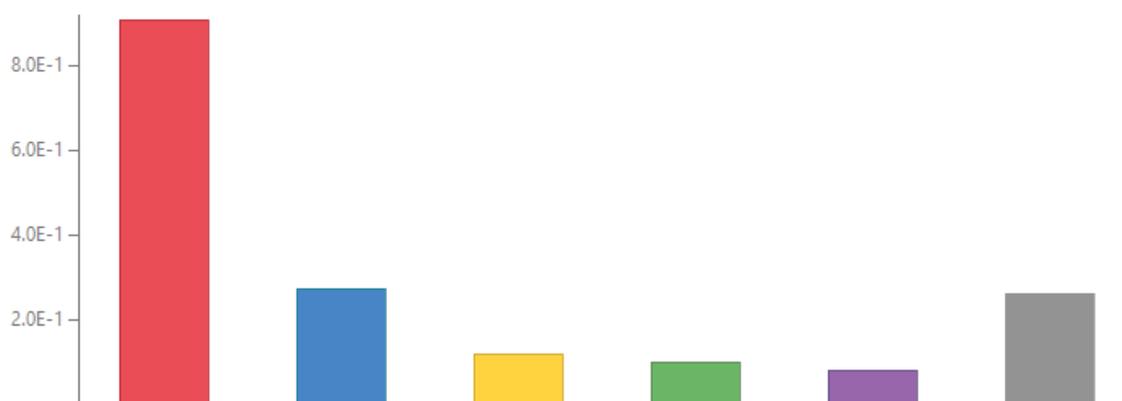
Fonte: O autor, 2025

Figura 47 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 3



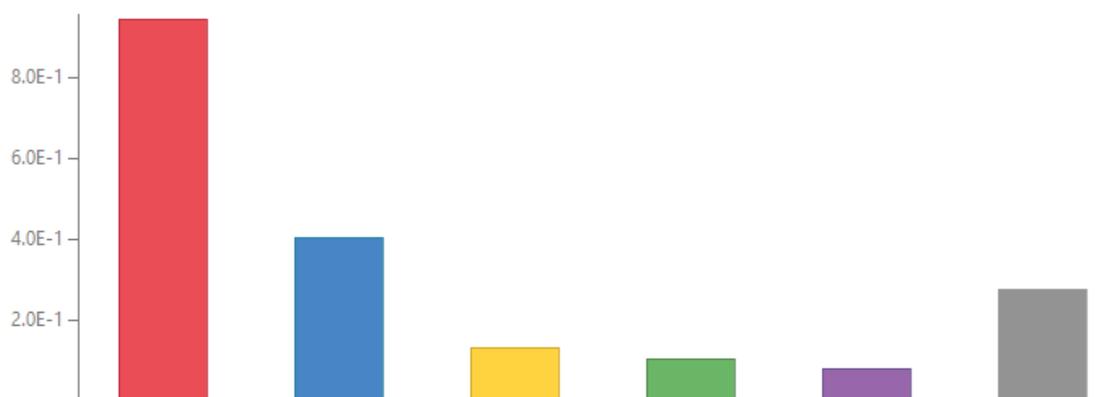
Fonte: O autor, 2025

Figura 48 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GTP100) da planta 4



Fonte: O autor, 2025

Figura 49 - Geração de CO₂ eq. do berço ao portão (GWP100) da planta 4



Fonte: O autor, 2025

É notório que a produção de etanol é a fonte que gera maior quantidade de carbono, e isto ocorre por o OpenLCA considera todas as etapas desde colheita, separação, limpeza, e transformação da cana-de-açúcar em etanol, onde necessita de grandes máquinas movidas a combustíveis fósseis, o que explica a geração de carbono ser mais significativa em comparação com as demais fontes geradoras de CO₂ eq. sendo aproximadamente metade do valor total de cada planta.

O somatório do quanto cada componente gera de CO₂ eq. e o quanto é gerado somente pelas utilidades são exibidos, nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Resultados da categoria de impacto: Climate change | Global temperature change potential (GTP100)

	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera para 1 kg de DEC produzido (kg CO ₂ eq.)	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera pelas utilidades para 1 kg de DEC produzido (kg CO ₂ eq.)
Planta 1	1,835	0,459
Planta 2	1,833	0,434
Planta 3	1,765	0,386
Planta 4	1,751	0,367

Fonte: O autor, 2025

Tabela 13 - Resultados da categoria de impacto: Climate change | Global warming potential (GWP100)

	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera para 1 kg de DEC produzido (kg CO ₂ eq.)	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera pelas utilidades para 1 kg de DEC produzido (kg CO ₂ eq.)
Planta 1	2,043	0,482
Planta 2	2,040	0,455
Planta 3	1,970	0,406
Planta 4	1,955	0,387

Fonte: O autor, 2025

Os resultados obtidos demonstram que as plantas que incorporam integração energética em seus processos, denominadas plantas 3 e 4, apresentam menores emissões de carbono para a atmosfera, evidenciando maior sustentabilidade em comparação com suas contrapartes sem integração energética, plantas 1 e 2. Dentre elas, a planta 4 destaca-se como a configuração mais sustentável, considerando as emissões de carbono.

As reduções de CO₂ equivalente (CO₂ eq.) *Global Temperature Change Potencial* proporcionadas pela integração energética são significativas: a planta 3 apresentou uma diminuição de 15,90% em relação à planta 1, enquanto a planta 4 apresentou uma redução de 15,44% em comparação à planta 2. Além disso, ao comparar diretamente as plantas mais sustentáveis, a planta 4 mostrou-se superior, emitindo 4,92% menos CO₂ eq. do que a planta 3.

Esses resultados eram esperados devido à semelhança nas taxas de produção de DEC entre as plantas investigadas. A planta 4, que incorpora os reboilers no sistema de integração energética, reduz drasticamente a demanda por utilidades externas. Essa redução no consumo energético reflete diretamente na diminuição das emissões de carbono, tornando-a ambientalmente mais amigável. A inclusão dos reboilers na integração energética mostrou-se, portanto, um fator determinante para melhorar o desempenho ambiental da planta 4.

As análises realizadas demonstram que as plantas que adotam integração energética, representadas pelas plantas 3 e 4, apresentam emissões significativamente menores de carbono na atmosfera em comparação às suas respectivas configurações sem integração energética, ou seja, as plantas 1 e 2. Entre as plantas com integração, a planta 4 se destaca como a mais sustentável no quesito emissões de carbono.

As reduções obtidas com a integração energética foram de 15,76% para a planta 3 em relação à planta 1 e de 14,95% para a planta 4 em comparação à planta 2, analisando a categoria *Climate Warming Potential (GWP100)*. Quando comparadas entre si, as plantas mais sustentáveis evidenciam que a planta 4 é ainda mais eficiente, apresentando uma redução adicional de 4,68% nas emissões de carbono em relação à planta 3.

Essa análise reforça a importância da integração energética não apenas para reduzir custos operacionais, mas também para mitigar os impactos ambientais, promovendo processos industriais mais sustentáveis.

Para determinar as emissões anuais de carbono de cada planta, foram consideradas as emissões diretas e indiretas associadas a cada etapa do processo. As emissões diretas referem-se aos gases de efeito estufa liberados pelas operações da planta, enquanto as emissões indiretas englobam as associadas à extração, produção e transporte das matérias-primas necessárias.

Cada planta tem uma produção média de 414 kg/h de DEC, com uma variação de aproximadamente ± 3 kg/h. Para simplificar o cálculo, considerou-se que a produção é constante e que a planta opera continuamente durante 24 horas por dia e 330 dias por ano. A estimativa das emissões de carbono foi realizada com base na equação:

$$C_{total\ per\ year} = C_{total\ for\ 1kg\ DEC} * 414 \frac{kg}{h} * \frac{24\ h}{1\ day} * \frac{330\ day}{1\ year} \quad (32)$$

Essa equação foi aplicada a cada planta, utilizando as emissões horárias diretas e indiretas calculadas para os diferentes cenários (com e sem integração energética). O objetivo foi quantificar a contribuição de cada configuração à emissão total de carbono em um ano de operação.

Esses cálculos permitem avaliar a eficiência ambiental das plantas e reforçam a relevância da integração energética para a redução das emissões de gases de efeito estufa ao longo de um ciclo operacional prolongado. E os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Comparação das emissões de carbono entre fluxogramas GTP100

	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera pelas utilidades por ano (kg CO ₂ eq./ ano)	Quantidade total de carbono emitido à atmosfera por ano (kg CO ₂ eq./ano)
Planta 1	1,505 *10 ⁶	6,016 *10 ⁶
Planta 2	1,423 *10 ⁶	6,010 *10 ⁶
Planta 3	1,265 *10 ⁶	5,787 *10 ⁶
Planta 4	1,203 *10 ⁶	5,741 *10 ⁶

Fonte: O autor, 2025

Assim pode afirmar mais uma vez que as integrações energéticas reduzem drasticamente, em quase 300 toneladas de CO₂ eq. as emissões de na atmosfera.

5.3.1 ACV somente das plantas

Como foi visto anteriormente foi realizada toda ACV do berço ao portão, e neste tópico será apresentado a análise do ciclo de vida do “gate to gate”, ou seja, com as matérias primas já nas plantas e até a tancagem dos produtos

gerados, avaliando somente o comportamento sustentável de cada planta separadamente.

O software Aspen Plus v12, utilizado para projetar as quatro plantas produtoras de DEC, realiza o cálculo de consumo e geração de carbono de maneira automática após o término de projeto de cada planta, considerando as alimentações dos reagentes e saída dos produtos e excessos. Avaliando todas as correntes de entrada e saídas, e também é calculado o consumo e geração de carbono por equipamento.

Cabe destacar que as quatro plantas possuem essencialmente o mesmo balanço material, diferindo essencialmente nas integrações energéticas. Desta forma, o diferencial entre as quatro plantas são as considerações feitas pelas utilidades. A Tabela 15 resume os resultados de emissões de carbono obtidos para as quatro plantas.

Tabela 15 - Emissão de CO₂ de cada planta

	Emissão CO ₂ da Planta (kg/h)	Utilidades (kg/h)	Total (kg/h)
Planta 1	-173,3	100,0	-73,2
Planta 2	-173,4	77,0	-96,4
Planta 3	-173,2	58,4	-114,8
Planta 4	-173,4	48,7	-124,7

Fonte: O autor, 2025

Em congruência com a ACV do berço a o portão, a análise de carbono mostra que as plantas 3 e 4 são mais sustentáveis, devido a menor quantidade de utilidade necessária. A planta 3 consome 36,25% a mais CO₂ em comparação a planta 1, enquanto a planta 4 consome 22,65% a mais CO₂ em relação a planta 2. Diferentemente da ACV realizada anterior, a diferença entre as plantas 3 e 4 é ainda mais considerável, com uma diferença de consumo de dióxido de carbono de 7,88%, ou seja, a planta 4 tendo um melhor desempenho por ser a planta que reduz a emissão de CO₂ em maior quantidade, sendo que todas as plantas são carbono negativo. Isto significa que o consumo de dióxido de carbono, principalmente na etapa reacional, é maior que o carbono gerado, confirmando a sustentabilidade ambiental da rota de produção de DEC.

Utilizando a quantidade de horas processadas igual à 8000h pode ser observado o quanto de CO₂ eq. são evitados de ir para atmosfera de por ano, como ilustra a Tabela 16.

Tabela 16 - Quantidade de CO₂ evitado de ser emitidos por planta por ano

Quantidade total de carbono evitado por ano (ton CO ₂ eq./ano)	
Planta 1	585,7
Planta 2	771,4
Planta 3	918,8
Planta 4	997,3

Fonte: O autor, 2025

5.4 Análise Econômica

A análise econômica foi realizada pelo software de projetos Aspen Plus v12, igualmente para cada planta. As Tabelas 17, 18, 19, 20 apresentam os custos de cada operação unitária das plantas, custo de instalação e suas respectivas utilidades quando necessárias.

Tabela 17 - Custos de cada operação unitária da planta 1

Equipamento	Custo Equipamento [USD]	Custo Instalação USD]	Custo Utilidade [USD/HR]
TC-09	8800	50100	0,004574
CP-01	595800	717000	0,313271895
CP-02	603000	723000	0,289075
B-01	65300	94300	0,289075
TF-01	26700	123100	0
CD-01	326800	760600	0,744989
CP-03	474200	586400	0,014725
CP-04	474200	590600	0,012764514
TC-08	8700	50000	0,006832
TC-05	9400	67400	0,044981
TC-07	9400	66100	0,015062
TC-01	8900	55300	0,360007
R-01	12800	76800	0
B-02	62700	91600	0,289075

CD-02	206700	621800	0,594907
TC-10	8800	55000	0,079453138
TC-02	8900	55300	0,174948
TC-03	8800	50200	0,027887
TF-02	17000	107700	0

Fonte: O autor, 2025

Tabela 18 - Custos de cada operação unitária da planta 2

Equipamento	Custo Equipamento [USD]	Custo Instalação USD]	Custo Utilidade [USD/HR]
CD-01	415100	631800	0
TC-12	8800	50100	0,004557
CP-01	595800	717000	0,314346062
CP-02	603000	723000	0,289075
B-01	61100	91500	0,57815
TF-01	26800	124600	0
CP-04	474200	590600	0,012764514
CD-02	202500	506800	0
TC-05	10700	66900	0,003504
CP-03	474200	586400	0,014725
TC-08	8700	49400	0,031884196
TC-11	8700	50000	0,006836
TF-03	17600	128300	0
TC-10	9400	66100	0,017289
TC-01	619300	926800	0,359721
R-01	12800	76800	0
B-02	62700	91600	0,289075
TC-07	10000	78800	0,428372
TC-09	8700	50000	0,027676
TC-13	8800	55000	0,064516036
TC-02	8900	55300	0,174948
TC-03	8800	50200	0,020805
TF-02	17100	114900	0
TC-04	9500	66000	0,609362

Fonte: O autor, 2025

Tabela 19 - Custos de cada operação unitária da planta 3

Equipamento	Custo Equipamento [USD]	Custo Instalação [USD]	Custo Utilidade [USD/HR]
TC-12	8700	50000	0,00683

TC-01	11200	69600	0
B-01	61100	91500	0,57815
TF-01	26800	124600	0
TC-05	11900	79500	0
CD-01	326800	760600	0,745429
CP-04	474200	590600	0,012764514
TC-10	11600	79800	0
TC-13	8800	53000	0
CP-01	595800	717000	0,313146
TC-02	11900	79100	0
R-01	12800	76800	0
B-02	62700	91600	0,289075
TC-05	11500	76800	0,00696
CD-02	206800	621900	0,595137
TC-11	8800	53900	0
CP-02	603000	723000	0,289075
CP-03	510800	628200	0,058125
TF-02	17100	114900	0

Fonte: O autor, 2025

Tabela 20 - Custos de cada operação unitária da planta 4

Equipamento	Custo Equipamento [USD]	Custo Instalação USD]	Custo Utilidade [USD/HR]
CD-01	415100	631800	0
TC-06	9400	50800	0,004550513
CP-01	595800	717000	0,314346
CP-02	603000	723000	0,227408
B-01	61100	91500	0,213758
CP-04	474200	590600	0,012764514
TF-01	26800	124600	0
TC-03	8700	49400	0,02124
TC-08	8700	53300	0
CD-02	225400	614800	0
TC-09	10700	66900	0,00542763

CP-03	474200	586400	0,0138188
TC-07	11500	78800	0
TC-10	8700	49400	0,033900245
TC-01	9600	73900	0
TF-03	17600	128300	0
TC-04	9500	53900	0,03684
TC-13	9500	66100	0,016690326
TC-02	11500	77300	0
R-01	12800	76800	0
TC-07	62700	91600	0,182771
TC-05	10800	67000	0
TC-11	28600	310500	0
TF-02	17100	114900	0

Fonte: O autor, 2025

Cada nome de equipamento deve ser analisado com cada fluxograma de processo de cada planta, que estão anexados em Apêndice A.

A análise econômica é fundamental para auxiliar na tomada de decisão de qual planta é mais viável financeiramente, uma vez que os demais tópicos comprovaram que a planta 4 é mais ambientalmente favorável. Para isto, somaram todos os custos de cada equipamento, junto com o custo de instalação destes equipamentos e também o custo das utilidades multiplicado por 8000 horas, equivalente ao total de horas trabalhadas em um único ano. O resultado deste somatório está apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 - Custos totais por cada planta

	Custo de Equipamento (milhões de USD)	Custos Instalação (milhões USD)	Utilidades (milhares USD/ano)
Planta 1	2,94	4,94	26,1
Planta 2	3,68	5,95	26,0
Planta 3	2,98	5,08	23,2
Planta 4	3,12	5,49	8,67

Fonte: O autor, 2025

Observa-se na Tabela 22 que os maiores custos estão associados às plantas 1 e 2, apesar das integrações energéticas demandarem equipamentos adicionais que resultariam em incremento de custos para as plantas 3 e 4. Isto

decorre principalmente dos trocadores de calor das integrações serem relativamente pequenos, alguns da ordem de 1 m² de área de troca térmica. Além disso, as temperaturas de correntes quentes são mais elevadas que as temperaturas de utilidades de modo que facilita a troca energética que favorecem a redução de área de troca térmica entre os fluidos, promovendo redução de custos para as plantas 3 e 4. Por outro lado, as plantas 1 e 2 possuem trocadores de calor mais robustos e que necessitam de maior gasto com material e por consequência maior robustez das instalações, e suporte estrutural. Os valores calculados pelo Aspen Plus são fornecidos em dólares americanos, e convertidos em reais, seguindo a cotação do dólar no dia 02 de dezembro de 2024 equivalente a R\$ 6,07. O custo total de cada planta é apresentado na Tabela 22, utilizando a contagem de apenas um ano de utilidades (8000 horas de operação).

Tabela 22 - Custo total por planta de DEC

	Custo Total s/ utilidades (milhões USD)	Custos Total s/ utilidades (milhões R\$)
Planta 1	7,91	48,0
Planta 2	9,66	58,6
Planta 3	8,10	49,1
Planta 4	8,62	52,3

Fonte: O autor, 2025

Com base na metodologia empregada neste trabalho, conclui-se que a planta 1 envolve o menor custo de investimento. Para fins de comparação, o custo da planta 1 é aproximadamente 2,25% menor que os custos da planta 3, que também possui integração energética. Seus custos são 22,16% menores que a planta 2 e 8,29% menores que sua planta base, a planta sem integração energética 4. No entanto, é importante salientar que a planta 4 apresentou maiores vantagens em termos de sustentabilidade conforme discutido nas seções precedentes. O custo adicional em relação à planta 3 pode ser considerado muito baixo, donde se conclui que a planta 4 permanece como a planta mais atrativa dentre as estudadas nesta dissertação.

Para melhor avaliar a viabilidade econômica a longo prazo, fez-se o equivalente ao financiamento junto ao Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES) que comumente financia a instalação de empresas da magnitude das plantas estudadas. Vale ressaltar que foi considerado a taxa de juros de 11,86% ao ano, conforme BNDES, (2025). Com um imposto de renda equivalente a 34%, valor comumente utilizado na contabilidade, no entanto, este valor pode variar

entre 30% - 50% e utilizando a forma de financiamento Sistema Price, considerando um período de 10 anos para quitação. Como este trabalho foi realizado no Brasil, utilizou o montante em reais para o cálculo do financiamento. Desta forma, os valores das prestações, amortização e juros de cada uma das quatro plantas ficaram como mostra as Tabela 23, 24, 25, 26.

Tabela 23 - Dados do financiamento da planta 1 em 10 anos

SISTEMA PRICE				
100% DO CAPITAL TOTAL DEPRECIÁVEL FINANCIADO				
Período	Prestação	Amortização	Juros	Saldo Devedor
0	-	-	-	R\$ 47.826.744,00
1	R\$ 8.416.124,96	R\$ 2.743.873,12	R\$ 5.672.251,84	R\$ 45.082.870,88
2	R\$ 8.416.124,96	R\$ 3.069.296,47	R\$ 5.346.828,49	R\$ 42.013.574,41
3	R\$ 8.416.124,96	R\$ 3.433.315,03	R\$ 4.982.809,92	R\$ 38.580.259,38
4	R\$ 8.416.124,96	R\$ 3.840.506,20	R\$ 4.575.618,76	R\$ 34.739.753,18
5	R\$ 8.416.124,96	R\$ 4.295.990,23	R\$ 4.120.134,73	R\$ 30.443.762,95
6	R\$ 8.416.124,96	R\$ 4.805.494,67	R\$ 3.610.630,29	R\$ 25.638.268,28
7	R\$ 8.416.124,96	R\$ 5.375.426,34	R\$ 3.040.698,62	R\$ 20.262.841,94
8	R\$ 8.416.124,96	R\$ 6.012.951,90	R\$ 2.403.173,05	R\$ 14.249.890,04
9	R\$ 8.416.124,96	R\$ 6.726.088,00	R\$ 1.690.036,96	R\$ 7.523.802,04
10	R\$ 8.416.124,96	R\$ 7.523.802,04	R\$ 892.322,92	R\$ 0,00

Fonte: O autor, 2025

Tabela 24 - Dados do financiamento da planta 2 em 10 anos

SISTEMA PRICE				
100% DO CAPITAL TOTAL DEPRECIÁVEL FINANCIADO				
Período	Prestação	Amortização	Juros	Saldo Devedor
0	-	-	-	R\$ 58.460.777,00
1	R\$ 10.287.407,49	R\$ 3.353.959,34	R\$ 6.933.448,15	R\$ 55.106.817,66
2	R\$ 10.287.407,49	R\$ 3.751.738,91	R\$ 6.535.668,57	R\$ 51.355.078,75
3	R\$ 10.287.407,49	R\$ 4.196.695,15	R\$ 6.090.712,34	R\$ 47.158.383,60
4	R\$ 10.287.407,49	R\$ 4.694.423,19	R\$ 5.592.984,30	R\$ 42.463.960,41
5	R\$ 10.287.407,49	R\$ 5.251.181,78	R\$ 5.036.225,70	R\$ 37.212.778,63
6	R\$ 10.287.407,49	R\$ 5.873.971,94	R\$ 4.413.435,55	R\$ 31.338.806,68
7	R\$ 10.287.407,49	R\$ 6.570.625,02	R\$ 3.716.782,47	R\$ 24.768.181,67
8	R\$ 10.287.407,49	R\$ 7.349.901,14	R\$ 2.937.506,35	R\$ 17.418.280,53
9	R\$ 10.287.407,49	R\$ 8.221.599,42	R\$ 2.065.808,07	R\$ 9.196.681,11
10	R\$ 10.287.407,49	R\$ 9.196.681,11	R\$ 1.090.726,38	R\$ 0,00

Fonte: O autor, 2025

Tabela 25 - Dados do financiamento da planta 3 em 10 anos

SISTEMA PRICE				
100% DO CAPITAL TOTAL DEPRECIÁVEL FINANCIADO				
Período	Prestação	Amortização	Juros	Saldo Devedor
0	-	-	-	R\$ 48.952.729,00
1	R\$ 8.614.265,78	R\$ 2.808.472,12	R\$ 5.805.793,66	R\$ 46.144.256,88
2	R\$ 8.614.265,78	R\$ 3.141.556,92	R\$ 5.472.708,87	R\$ 43.002.699,96
3	R\$ 8.614.265,78	R\$ 3.514.145,57	R\$ 5.100.120,22	R\$ 39.488.554,40
4	R\$ 8.614.265,78	R\$ 3.930.923,23	R\$ 4.683.342,55	R\$ 35.557.631,17
5	R\$ 8.614.265,78	R\$ 4.397.130,73	R\$ 4.217.135,06	R\$ 31.160.500,44
6	R\$ 8.614.265,78	R\$ 4.918.630,43	R\$ 3.695.635,35	R\$ 26.241.870,01
7	R\$ 8.614.265,78	R\$ 5.501.980,00	R\$ 3.112.285,78	R\$ 20.739.890,01
8	R\$ 8.614.265,78	R\$ 6.154.514,83	R\$ 2.459.750,96	R\$ 14.585.375,19
9	R\$ 8.614.265,78	R\$ 6.884.440,28	R\$ 1.729.825,50	R\$ 7.700.934,90
10	R\$ 8.614.265,78	R\$ 7.700.934,90	R\$ 913.330,88	R\$ 0,00

Fonte: O autor, 2025

Tabela 26 - Dados do financiamento da planta 4 em 10 anos

SISTEMA PRICE				
100% DO CAPITAL TOTAL DEPRECIÁVEL FINANCIADO				
Período	Prestação	Amortização	Juros	Saldo Devedor
0	-	-	-	R\$ 52.272.412,00
1	R\$ 9.198.434,07	R\$ 2.998.926,00	R\$ 6.199.508,06	R\$ 49.273.486,00
2	R\$ 9.198.434,07	R\$ 3.354.598,63	R\$ 5.843.835,44	R\$ 45.918.887,37
3	R\$ 9.198.434,07	R\$ 3.752.454,02	R\$ 5.445.980,04	R\$ 42.166.433,35
4	R\$ 9.198.434,07	R\$ 4.197.495,07	R\$ 5.000.939,00	R\$ 37.968.938,28
5	R\$ 9.198.434,07	R\$ 4.695.317,99	R\$ 4.503.116,08	R\$ 33.273.620,29
6	R\$ 9.198.434,07	R\$ 5.252.182,70	R\$ 3.946.251,37	R\$ 28.021.437,60
7	R\$ 9.198.434,07	R\$ 5.875.091,57	R\$ 3.323.342,50	R\$ 22.146.346,03
8	R\$ 9.198.434,07	R\$ 6.571.877,43	R\$ 2.626.556,64	R\$ 15.574.468,60
9	R\$ 9.198.434,07	R\$ 7.351.302,09	R\$ 1.847.131,98	R\$ 8.223.166,52
10	R\$ 9.198.434,07	R\$ 8.223.166,52	R\$ 975.267,55	R\$ 0,00

Fonte: O autor, 2025

Com estes dados, pode analisar o custo necessário para implementação de cada uma das plantas por ano, de forma que facilite a tomada de decisão, focando apenas na etapa econômica. A Tabela 27 informa os valores de custo por ano para equipamentos e instalações, o custo das utilidades e o somatório destes fatores para determinar qual planta demandará o menor e maior custo anual em caso de sua implementação. O valor do câmbio das utilidades foi o mesmo citado anteriormente, com o dólar valendo R\$6,07.

Tabela 27 - Avaliação do custo por ano de cada planta

	Custo da parcela de Equipamentos e Instalações (milhões R\$)	Custos Total das utilidades (milhares R\$)	Custo Total por ano (milhões de R\$)
Planta 1	8,42	158,4	8,57
Planta 2	10,29	157,8	10,45
Planta 3	8,61	140,8	8,75
Planta 4	9,20	52,6	9,25

Fonte: O autor, 2025

É notório que a planta 1 é a planta mais economicamente viável, seguida por sua planta de integração energética, a planta 3, sendo uma economia de 3,62% ao ano. Porém, a planta 4 demonstrou-se mais econômica em relação sua planta base, a planta 2, 12,97% ao ano, o que é uma quantia considerável, uma vez que a base de cálculo está em milhões de reais. No entanto, é importante salientar que a planta 4 apresentou maiores vantagens em termos de sustentabilidade conforme discutido nas seções precedentes. O custo adicional em relação às plantas 1 e 3 pode ser considerado muito baixo e justificável quando a sustentabilidade é eleita como prioridade. Num cenário onde a sustentabilidade é fator decisivo para o empreendimento, pode-se concluir que a planta 4 torna-se a planta mais atrativa dentre as estudadas nesta dissertação.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho investigou a viabilidade técnica, econômica e ambiental da produção de carbonato de dietila (DEC) como aditivo sustentável para combustíveis, utilizando dióxido de carbono (CO_2) e etanol como matérias-primas. O DEC é uma alternativa promissora ao MTBE e ETBE devido à sua menor toxicidade, maior biodegradabilidade e propriedades físico-químicas adequadas, como alto índice de octanagem e compatibilidade com combustíveis renováveis. O foco principal foi otimizar a eficiência energética e reduzir os impactos ambientais do processo, aliando simulações no Aspen Plus v12.1 à integração energética pelo FI²EPI e uma análise de ciclo de vida (ACV) detalhada no OpenLCA 2.0.

As simulações consideraram a carbonilação oxidativa do etanol em presença de 2-cianopiridina como agente desidratante e dióxido de cério (CeO_2) como catalisador. Foram projetadas duas configurações de plantas químicas: a Planta 1, com condensadores e reboilers acoplados às colunas de destilação, e a Planta 2, com esses equipamentos desacoplados. A aplicação da integração energética resultou em reduções substanciais no consumo de utilidades. Na Planta 1, o consumo de utilidades quentes foi reduzido de 169,5 kW para 50,4 kW (economia de 70,3%), enquanto na Planta 2 a redução foi ainda mais significativa, de 301 kW para 42,8 kW (economia de 85,8%). Tais economias são fundamentais para diminuir os custos operacionais e alinhar o processo às exigências econômicas do mercado de combustíveis.

AACV, que incluiu emissões diretas e indiretas, evidenciou que as plantas com integração energética (Plantas 3 e 4) são mais sustentáveis do que suas versões sem integração. A Planta 3 apresentou uma redução de 15,90% nas emissões de CO_2 equivalente em comparação à Planta 1, enquanto a Planta 4 alcançou uma redução de 15,44% em relação à Planta 2. Entre as opções mais sustentáveis, a Planta 4 demonstrou a maior eficiência ambiental, emitindo 4,92% menos CO_2 equivalente do que a Planta 3, destacando-se como a melhor configuração para produção de DEC com menor impacto ambiental.

Do ponto de vista econômico, a análise confirmou a viabilidade financeira do processo, com a produção média de 414 kg/h de DEC a uma pureza superior a 99% em massa. A redução do consumo de vapor e água de resfriamento pela integração energética foi um fator determinante para a competitividade do processo. Além disso, a reciclagem de CO_2 dentro da planta contribuiu para a diminuição dos custos e reforçou o compromisso ambiental do processo. Esses resultados consolidam o potencial do DEC como um aditivo de combustíveis eficiente e sustentável, capaz de atender às demandas crescentes por alternativas de baixo impacto ambiental no setor energético.

6.1 Projeções Futuras

Com base nos resultados deste trabalho, as etapas futuras devem se concentrar na implantação da planta de produção de DEC e na validação experimental dos modelos utilizados. Para garantir a eficiência e a viabilidade econômica do processo em escala industrial, são propostas as seguintes ações:

- **Localização estratégica da planta:** Priorizar a instalação da planta em regiões com proximidade às fontes de reagentes, como dióxido de carbono e etanol. A escolha deve considerar áreas com alta disponibilidade de CO₂ de fontes industriais, como usinas de biocombustíveis ou plantas químicas, garantindo custo reduzido e maior sustentabilidade ambiental. A proximidade com fornecedores de etanol, especialmente em regiões com produção intensiva como o Brasil, também é essencial para otimizar a logística de matérias-primas.
- **Integração com infraestrutura portuária:** Planejar a localização da planta em áreas próximas a portos para facilitar a exportação do DEC em larga escala. Essa estratégia visa atender às demandas globais de mercados internacionais, especialmente em regiões onde o DEC pode substituir aditivos de combustíveis mais poluentes, como o MTBE. A logística integrada reduzirá custos de transporte e permitirá maior competitividade no mercado global.
- **Validação experimental dos modelos termodinâmicos:** Realizar experimentos laboratoriais e em plantas-piloto para confirmar a precisão dos modelos termodinâmicos adotados. Ensaios experimentais são essenciais para verificar o comportamento dos equilíbrios de fase e a eficiência das reações de carbonilação oxidativa em condições reais de operação, avaliando parâmetros como conversão, seletividade e produção de subprodutos.
- **Escalonamento progressivo e análise operacional:** Iniciar com a construção de uma planta-piloto para validar a dinâmica operacional e os resultados obtidos nas simulações. Essa etapa permitirá ajustar variáveis críticas e confirmar o desempenho dos processos de integração energética em escala reduzida antes da transição para uma planta industrial de grande porte.

Essas ações focadas na implantação estratégica da planta e na validação experimental garantirão a confiabilidade do processo, facilitando a transição para a produção comercial de DEC. Esse planejamento integrado é fundamental para consolidar o DEC como um aditivo de combustíveis sustentável e competitivo no mercado global.

7. REFERÊNCIAS

Agriculture for Chemical and Energy (2006) Environmental assessment of ethanol production. Disponível em: http://www.ademe.fr/partenaires/agrice/Fiches_GB/card.asp?nc=9501C0004 Acessado 04 de Novembro de 2024.

ALI, Muhammad; JHA, Nilesh Kumar; PAL, Nilanjan; KESHAVARZ, Alireza; HOTEIT, Hussein; SARMADIVALEH, Mohammad. Recent advances in carbon dioxide geological storage, experimental procedures, influencing parameters, and future outlook. *Earth-Science Reviews*, [S.L.], v. 225, p. 103895, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103895>.

AYELERU, Olusola Olaitan; MODEKWE, Helen Uchenna; ONISURU, Oluwatayo Racheal; OHORO, Chinemerem Ruth; AKINNAWO, Christianah Aarinola; OLUBAMBI, Peter Apata. Adsorbent technologies and applications for carbon capture, and direct air capture in environmental perspective and sustainable climate action. *Sustainable Chemistry For Climate Action*, [S.L.], v. 3, p. 100029, 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scca.2023.100029>.

BARBADO, Norma; LEAL, Antonio Cezar. Cooperação global sobre mudanças climáticas e a implementação do ODS 6 no Brasil. *Research, Society And Development*, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 1-15, 16 mar. 2021. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13290>.

BARDGETT, Richard D; FREEMAN, Chris; OSTLE, Nicholas J. Microbial contributions to climate change through carbon cycle feedbacks. *The Isme Journal*, [S.L.], v. 2, n. 8, p. 805-814, 10 jul. 2008. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1038/ismej.2008.58>

BERTAGNOLLI, Daniele Dias de Oliveira. Estudo sobre Influência dos Investimentos Sociais e Ambientais no Desempenho Econômico das empresas. 2006. 188 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Contábeis, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2006.

BRASIL. Congresso. Câmara dos Deputados. Lei nº 1826, de 1996. Proibindo o uso do MTBE (metil, tercil, butil e éter) gasolina distribuída e comercializada no Brasil .. : Legislação Federal. Brasília, BR, 15 maio 1996.

BRASKEM (Brasil). Braskem investe mais de R\$ 5 milhões para duplicar a produção de ETBE: o bioaditivo para gasolina automotiva é produzido parcialmente com etanol, fonte renovável a+ a- facebook twitter linkedin e-mail imprimir. O bioaditivo para gasolina automotiva é produzido parcialmente com etanol, fonte renovável A+ A- Facebook Twitter LinkedIn E-mail Imprimir. 2021. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/braskem-investe-mais-de-r-5-milhoes-para-duplicar-a-producao-de-etbe>. Acesso em: 04 nov. 2024.

Brenda NC, Nigel GT, David NL. Evaluating the risks of methyl tertiary butyl ether (MTBE) pollution of urban groundwater. *J Contam Hydrol* 2007;91:128–45.

BUSINESS RESEARCH INSIGHTS. *Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE) Market*. Disponível em: <<https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/ethyltertiary-butyl-ether-etbe-market-109921>> . Acesso em: 19 nov. 2024.

BUSINESS RESEARCH INSIGHTS. *Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE) Market*. Disponível em: <<https://www.businessresearchinsights.com/pt/market-reports/ethyltertiary-butyl-ether-etbe-market-109921>> . Acesso em: 19 nov. 2024.

CARTILHA DO ETANOL. Etanol uma atitude inteligente. Disponível em: <http://www.etanolverde.com.br/dwld.php?arquivo=downloads/3f0648b0570ae154832442b301f7e56c.pdf>. Acesso em: 08 fev. 2024.

CBINSIGHTS. Direct Air Capture Explained: The Buzzy New Carbon Reduction Tech Gaining Exec Attention. 2021. Disponível em: <https://www.cbinsights.com/research/direct-air-capture-corporate-carbon-reduction/>. Acesso em: 09 fev. 2024.

CINELLI, B. A. Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial. v. 66, n. 2, p. 37–39, 2012.

COUTO, Fábio. Importação de combustíveis recua em 2023, aponta estudo da StoneX. 2024. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/noticia/2024/01/11/importacao-de-combustiveis-recua-em-2023-aponta-estudo-da-stonex.ghtml>. Acesso em: 29 jan. 2024.

CTC - NIPE. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. Figura 2-1: Localização das usinas de açúcar e bioetanol no Brasil (2005). Disponível em: https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/5Bioetanol+de+Cana+de+A%C3%A7ucar+2009_6407.pdf Acesso em 08 fev. 2024.

Department of Energy, 2000. MTBE, Oxygenates, and Motor Gasoline. Energy Information Administration.

DUNN, Brian C.; GUENNEAU, Catherine; HILTON, Steven A.; PAHNKE, Jorg; EYRING, Edward M.; DWORZANSKI, Jacek; MEUZELAAR, Henk L. C.; HU, J. Z.; SOLUM, Mark S.; PUGMIRE, Ronald J.. Production of Diethyl Carbonate from Ethanol and Carbon Monoxide over a Heterogeneous Catalyst. *Energy & Fuels*, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 177-181, 22 nov. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef0101816>.

Environmental Restoration Division (2006) Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate . Disponível em: https://ww2.arb.ca.gov/sites/default/files/2020-07/1999_mme_ethanolfueloxygenate.pdf Acessado em 04 de Nov de 2024.

ESTADO DE MINAS: Setor de etanol se anima com perspectivas de crescimento. Belo Horizonte, 17 jan. 2020.

Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Carbonato de Dietila. Disponível em https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=CARBONATO%20DE%20DIETILA. Acessado em 07 fev. 2024.

Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Dióxido de carbono Disponível em https://www.messer-br.com/wp-content/uploads/bsk-pdf-manager/2019/08/DIOXIDO-DE-CARBONO_EP.pdf Acessado em 07 fev. 2024.

Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Etanol Disponível em https://www.verquimica.com.br/wp-content/uploads/2021/09/FISPQ_Etanol-Hidratado.pdf. Acessado em 07 fev. 2024.

Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. Éter metil-*terc*-butílico. Disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sial/306975?userType=anonymous>. Acessado em 01 nov. 2024.

Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ. etil *terc*-butil éter <https://www.braskem.com.br/cms/Principal/produto/download?id=oeut/n2flj4=&produto=true>

GIRAM, Ganesh G.; BOKADE, Vijay V.; DARBHA, Srinivas. Direct synthesis of diethyl carbonate from ethanol and carbon dioxide over ceria catalysts. *New Journal Of Chemistry*, [S.L.], v. 42, n. 21, p. 17546-17552, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj04090g>.

GROWTH MARKET REPORTS. *Methyl Tertiary Butyl Ether Market - Global Industry Analysis*. Disponível em: <https://growthmarketreports.com/report/methyl-tertiarybutyl-ether-market-global-industry-analysis>. Acesso em: 19 nov. 2024.

Happel AM, Beckenbach EH, Halden RU. An evaluation of MTBE impacts to California groundwater resources; 1998 [UCRL-AR-130897].

Hardt, F. P., Santos, A. F., & Corazza, M. L. (2023). Analysis and Simulation of Diethyl Carbonate Synthesis via CO₂ and Ethanol Conversion. *Revista De Gestão Social E Ambiental*, 17(5), e03634. <https://doi.org/10.24857/rgsa.v17n5-003>

<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.274.html> Acessado em 08 fev 2024

<https://pt.alfa-chemical.com/organic-chemistry/other-organic-chemicals/cas-105-58-8-diethyl-carbonate.html> Acessado em 29/01/2024.

https://www.atamanchemicals.com/dec-di-ethyl-carbonate_u27584/ Acessado em 08 fev 2024

<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos> Acesso em 29/01/24.

IMARC GROUP. *Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) Market Analysis*. Disponível em: <[https://www.imarcgroup.com/ethyl-tert-butyl-ether-pricing-report#:~:text=Ethyl%20Tert%20Butyl%20Ether%20\(ETBE\)%20Market%20Analysis,8.30%25%20during%202023%2D2032.>](https://www.imarcgroup.com/ethyl-tert-butyl-ether-pricing-report#:~:text=Ethyl%20Tert%20Butyl%20Ether%20(ETBE)%20Market%20Analysis,8.30%25%20during%202023%2D2032.>) . Acesso em: 19 nov. 2024.

JOTE, Bikila Alemu; BEYENE, Tamene Tadesse; SAHALIE, Niguse Aweke; WERET, Misganaw Adigo; OLBASSA, Bizualem Wakuma; WONDIMKUN, Zewdu Tadesse; BERHE, Gebregziabher Brhane; HUANG, Chen-Jui; SU, Wei-Nien; HWANG, Bing Joe. Effect of diethyl carbonate solvent with fluorinated solvents as electrolyte system for anode free battery. *Journal Of Power Sources*, [S.L.], v. 461, p. 228102, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228102>.

Jungbluth, N. (2024) Description of life cycle impact assessment methods. ESU-services Ltd., Schaffhausen, Switzerland, <https://esu-services.ch/address/tender/>

Kolb A, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany. *Environ Pollut* 2006a;140:294–303.

Kolb A, Püttmann W. Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany. *Atmos Environ* 2006b;40:76–86.

LIMA, Ana Luiza Lorenzen. Etanol. 2024. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/etanol.htm>. Acesso em: 08 fev. 2024.

Lourenço T. C, Barros, L.M.S. Anchieta, C.G. Nepel T.M.C., Júlio, J.P.O. Dias, L.G. Filho, R.M. Doubek, G. and Da Silva, J.L.F. J. Mate. Tuning aprotic solvent properties with long alkyl chain ionic liquid for lithium-based electrolytes. *Chem. A*, 2022,10, 11684-11701. <https://doi.org/10.1039/D1TA10592B>

Loustaunau KP. Transport and fate of methyl tertiary butyl ether (MTBE) in a floodplain aquifer and stream interface. Missoula, MT, USA: University of Montana; 2003.

MARKET RESEARCH INTELLECT. *Global Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) Market*. Disponível em: <<https://www.marketresearchintellect.com/product/global-ethyl-tertbutyl-ether-etbe-market/>> Acesso em: 19 nov. 2024.

McCarthy JE, Tiemann M. 2006. MTBE in Gasoline: Clean Air and Drinking Water Issues. Congressional Research Service Reports 26. <https://digitalcommons.unl.edu/crsdocs/26> Acessado 25 Outubro de 2024.

MOOMAW, William R. Industrial emissions of greenhouse gases. *Energy Policy*, [S.L.], v. 24, n. 10-11, p. 951-968, out. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4215\(96\)80360-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4215(96)80360-0).

MORDOR INTELLIGENCE. *Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Market Analysis*. Disponível em: <[https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/methyl-tertiarybutyl-ether-mtbemarket#:~:text=Methyl%20Tertiary%20Butyl%20Ether%20\(MTBE\)%20Market%20Analysis,market%20over%20the%20forecast%20period.>](https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/methyl-tertiarybutyl-ether-mtbemarket#:~:text=Methyl%20Tertiary%20Butyl%20Ether%20(MTBE)%20Market%20Analysis,market%20over%20the%20forecast%20period.>) . Acesso em: 19 nov. 2024.

MORENO, Thiago. Senado aprova e total de etanol na gasolina poderá chegar a 35%: projeto já passou pela câmara e pelo senado, onde ganhou alterações e retornará para análise dos deputados. Projeto já passou pela Câmara e pelo Senado, onde ganhou alterações e retornará para análise dos deputados. 2024. Disponível em: <https://motor1.uol.com.br/news/732876/senado-aprova-total-etanol-gasolina/>. Acesso em: 08 nov. 2024.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e Sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova*. v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013.

NAKAMURA, Hisashi; CURRAN, Henry J.; CÓRDOBA, Angel Polo; PITZ, William J.; DAGAUT, Philippe; TOGBÉ, Casimir; SARATHY, S. Mani; MEHL, Marco; AGUDELO, John R.; BUSTAMANTE, Felipe. An experimental and modeling study of diethyl carbonate oxidation. *Combustion And Flame*, [S.L.], v. 162, n. 4, p. 1395-1405, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.002>.

National Science and Technology Council. 1997. Interagency Assessment of Oxygenated Fuels. Washington, DC: National Science and Technology Council, Committee on Environment and Natural Resources.

NOGUEIRA, Marta (ed.). StoneX eleva previsão de consumo de diesel B no Brasil a 67,5 bi de litros em 2024. 2024. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/producao/stonex-eleva-previsao-de-consumo-de-diesel-b-no-brasil-a-67-5-bi-de-litros-em-2024-171024>. Acesso em: 04 nov. 2024.

Nova Cana. Lista de Usinas de Açúcar e Etanol do Brasil por estado. 2024. Disponível em: https://www.novacana.com/usinas_brasil/estados. Acesso em: 08 fev. 2024.

NOVA CANA. Processos da fabricação do etanol. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 08 fev. 2024.

NUNES, Elis Fernando. CANA-DE-AÇÚCAR: A PRODUÇÃO DE ETANOL E SEUS BENEFÍCIOS. 2017. 29 f. Monografia (Especialização) - Curso de Técnico em Agronegócios, Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia de São Paulo Campus Barretos, Barretos, 2017.

OFFICE, Met. Carbon cycle. 2024. Disponível em: <https://www.metoffice.gov.uk/weather/climate/climate-explained/carbon-cycle>. Acesso em: 09 fev. 2024.

OLEJNICZAK, Jacek; STANIEWSKI, Jacek; SZYMANOWSKI, Jan. Extraction of phenols and phenyl acetates with diethyl carbonate. *Analytica Chimica Acta*, [S.L.], v. 535, n. 1-2, p. 251-257, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2004.11.080>.

OLIVEIRA, António Cardoso de. Comunidades de energia renovável como mecanismo de mitigação ambiental no setor industrial. 2022. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Porto, 2022.

OLIVEIRA, Lívia. Captura, utilização e armazenamento de carbono para um futuro sustentável. 2023. Disponível em: <https://igeologico.com.br/captura-utilizacao-e-armazenamento-de-carbono-para-um-futuro-sustentavel/>. Acesso em: 17 out. 2024.

OUTLOOK FIESP. 2017. Projeções para o agronegócio Brasileiro. Disponível em: https://www.novacana.com/pdf/estudos/Estudo_Fiesp_MBagro.pdf. Acesso em: 08 Fev 2024.

PEREIRA, Pedro M.; FERNANDES, Maria Cristina; MATOS, Henrique A.. FI2EPI – A freeware tool for performing Heat Integration based on Pinch Analysis. *Computer Aided Chemical Engineering*, [S.L.], p. 1815-1820, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63428-3.50307-6>.

PEREIRA, Pedro M.; FERNANDES, Maria Cristina; MATOS, Henrique A.; NUNES, Clemente Pedro. FI2EPI: a heat management tool for process integration. *Applied Thermal Engineering*, [S.L.], v. 114, p. 523-536, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.131>.

PEREIRA, Pedro M.; FERNANDES, Maria Cristina; MATOS, Henrique A.; NUNES, Clemente Pedro. FI2EPI: a heat management tool for process integration. *Applied Thermal Engineering*, [S.L.], v. 114, p. 523-536, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.131>.

PIMENTEL, Carolina. O que são os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU? 2022. Disponível em: <https://gptw.com.br/conteudo/artigos/ods/>. Acesso em: 17 out. 2024.

Ramos Victor Hugo; Miranda Nahieh; Lunelli Betania; Fregolente Leonardo; RUBENS, Maciel Filho; REGINA, Wolf Maciel Maria. Diethyl Carbonate

Production from CO₂ and Ethanol in an Isothermal Pfr via Aspen Plus Simulation. *Chemical Engineering Transactions*, [S.L.], v. 92, p. 343-348, jun. 2022. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3303/CET2292058>.

RESEARCH NESTER. *High Purity MTBE Market*. Disponível em: <<https://www.researchnester.com/reports/high-purity-mtbe-market/6333>. Acesso em: 19 nov. 2024.

ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. *Revista do BNDES*, v. 32, p. 117–156, 2009.

SAMARA, Emil; AVNIR, David; LADKANI, David; BIALER, Meir. Pharmacokinetic analysis of diethylcarbonate prodrugs of ibuprofen and naproxen. *Biopharmaceutics & Drug Disposition*, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 201-210, abr. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bdd.2510160305>.

Sena, S. R. C. (2014. p. 97). Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (*Cucumis melo* L.) + metanol + glicerina. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Natal, RN.

SHUKLA, Kartikeya; SRIVASTAVA, Vimal Chandra. Diethyl carbonate critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 6, n. 39, p. 32624-32645, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra02518h>.

SMITH, J. M.. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Davis, Califórnia: Ltc Editora, 2007.

SOHN, Louis B.. The Stockholm Declaration on the Human Environment. *The Harvard International Law Journal*. Boston, p. 423-515. dez. 1973.

Squillace PJ, Zogorski JS, Wilber WG, Price CV. Preliminary assessment of the occurrence and possible sources of MTBE in groundwater in the United States, 1993–1994. *Environ Sci Technol* 1996;30:1721–30

STATISTA. Consumption volume of fuel ethanol as bio-Ethyl tertiary-butyl ether (ETBE) in Japan from 2012 to 2020 with a forecast for 2021. Acessado em 19 de nov 2024.

TARDI, Carla. What Is The Kyoto Protocol? Definition, History, Timeline, and Status. 2003. Disponível em: <https://www.investopedia.com/terms/k/kyoto.asp>. Acesso em: 09 fev. 2024.

Ulrich, G. (2004) The fate and transport of ethanol-blended gasoline in the environment (O destino e o transporte da gasolina misturada com etanol no ambiente). Disponível em: <http://www.ethanol.org/pdfs/fate.pdf> Acessado 04 de Nov de 2024.

UNICA. Etanol uma atitude inteligente. 2008. Disponível em: file:///C:/Users/Vanessa/Downloads/56801f3ecac4c41ab7a8c54305635f5be%20(5).pdf. Acesso em: 08 fev 2024.

VERIFIED MARKET RESEARCH. *Methyl Tertiary Butyl Ether Market*. Disponível em: <<https://www.verifiedmarketresearch.com/product/methyl-tertiary-butyl-ethermarket/>>. Acesso em: 19 nov. 2024.

VERIFIEDMARKET. Mercado global de cianopiridina por tipo (2-cianopiridina, 3-cianopiridina), por aplicação (pesticidas, medicina), por escopo e previsão geográfica. 2025. Disponível em: <https://www.verifiedmarketreports.com/pt/product/cyanopyridine-market/>. Acesso em: 10 fev. 2025.

WANG, Dongpeng; YANG, Bolun; ZHAI, Xiaowei; ZHOU, Leigao. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea. *Fuel Processing Technology*, [S.L.], v. 88, n. 8, p. 807-812, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.04.003>.

WANG, Junhui; HAO, Zhengping; WOHLRAB, Sebastian. Continuous CO₂ esterification to diethyl carbonate (DEC) at atmospheric pressure: application of porous membranes for in situ h₂o removal. *Green Chemistry*, [S.L.], v. 19, n. 15, p. 3595-3600, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7gc00916j>.

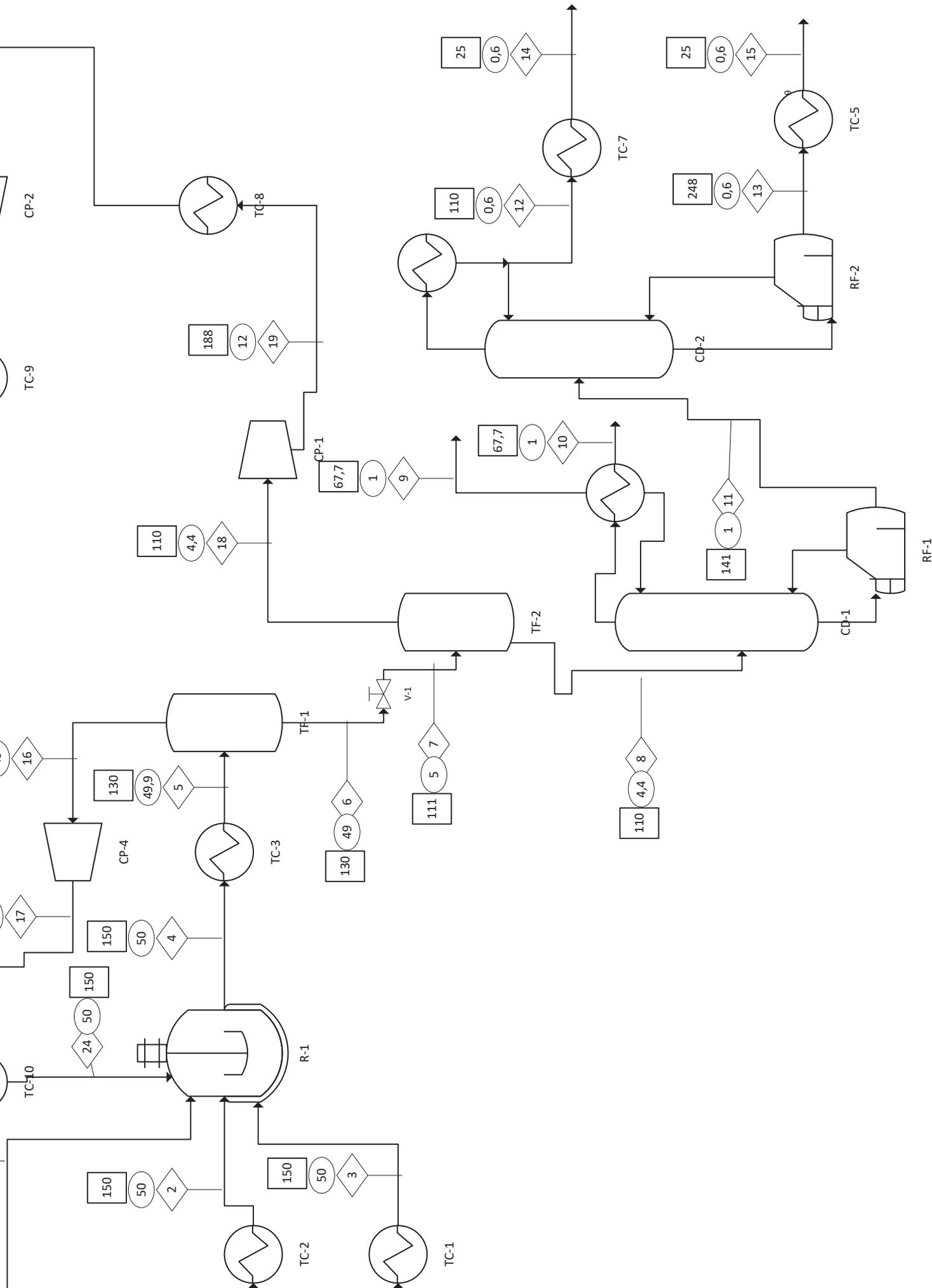
XIN, Shumin; WANG, Liguu; LI, Huiquan; HUANG, Kelin; LI, Fengjiao. Synthesis of diethyl carbonate from urea and ethanol over lanthanum oxide as a heterogeneous basic catalyst. *Fuel Processing Technology*, [S.L.], v. 126, p. 453-459, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.029>.

YU, Bor-Yih; WU, Pei-Jhen; TSAI, Chang-Che; LIN, Shiang-Tai. Evaluating the direct CO₂ to diethyl carbonate (DEC) process: rigorous simulation, techno-economical and environmental evaluation. *Journal Of Co₂ Utilization*, [S.L.], v. 41, p. 101254, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101254>.

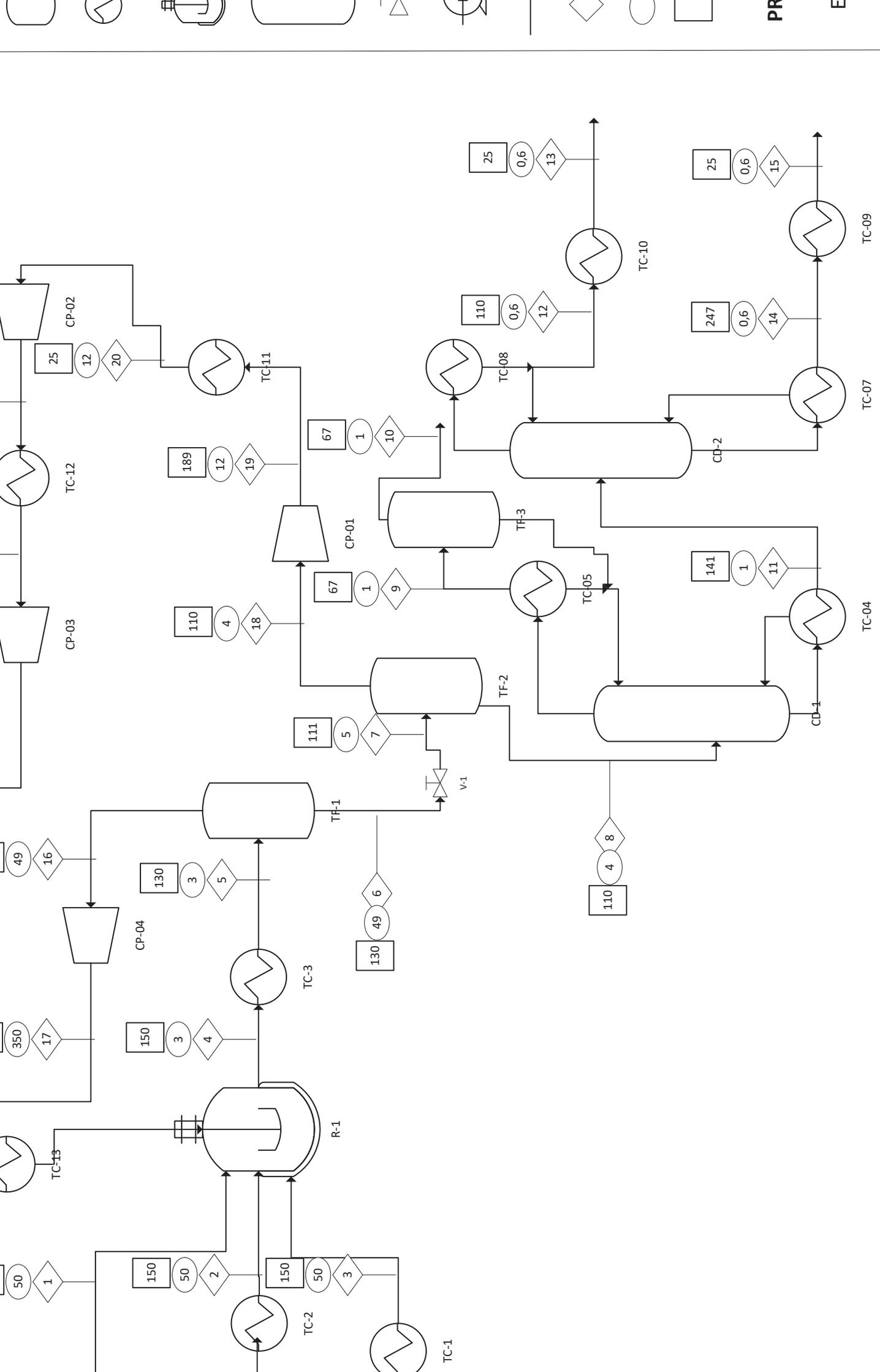
YUAN, Hong. ETBE as an additive in gasoline: advantages and disadvantages. 2006. 40 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Environmental Science Programme, Linköpings Universitet, Norrköping, Sweden, 2006.

ZHENG, Honghe; LI, Bao; FU, Yanbao; ABE, Takeshi; OGUMI, Zempachi. Compatibility of quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes with electrodes in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, [S.L.], v. 52, n. 4, p. 1556-1562, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.085>.

Apêndice A



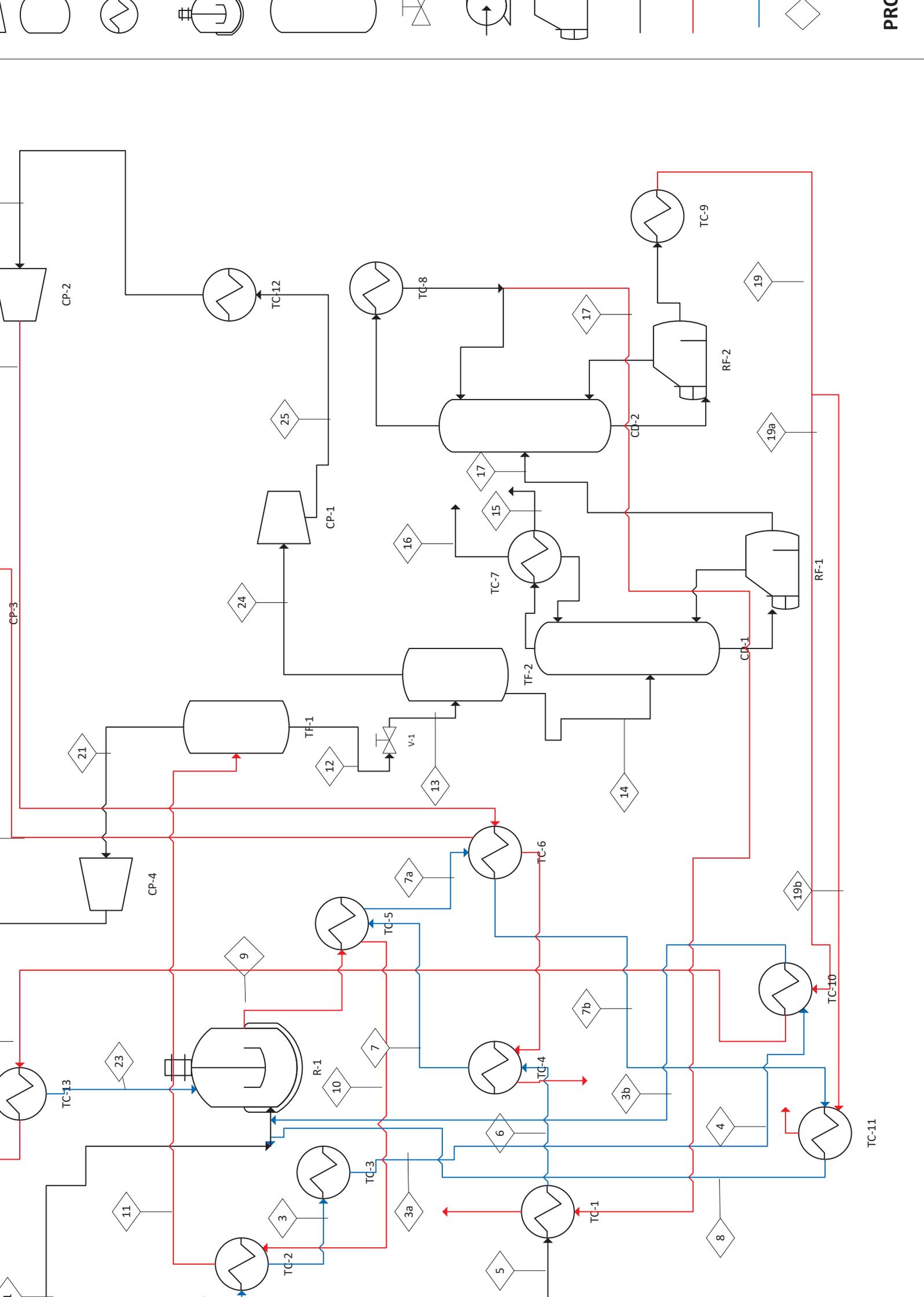
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
0.00	150.00	150.00	130.00	111.30	110.00	67.80	67.80	67.80	141.20	110.40	248.80	25.00	25.00	130.00	132.10	110.00	188.70	25.00	109.80
50.00	50.00	50.00	49.90	49.00	4.41	1.00	1.00	1.00	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	49.00	50.00	4.41	12.00	12.00	36.00
10.00	20.29	20.29	13.25	13.25	10.10	0.48	1.92	1.92	7.71	3.58	4.13	3.58	4.13	7.04	7.04	3.15	3.15	3.15	3.15

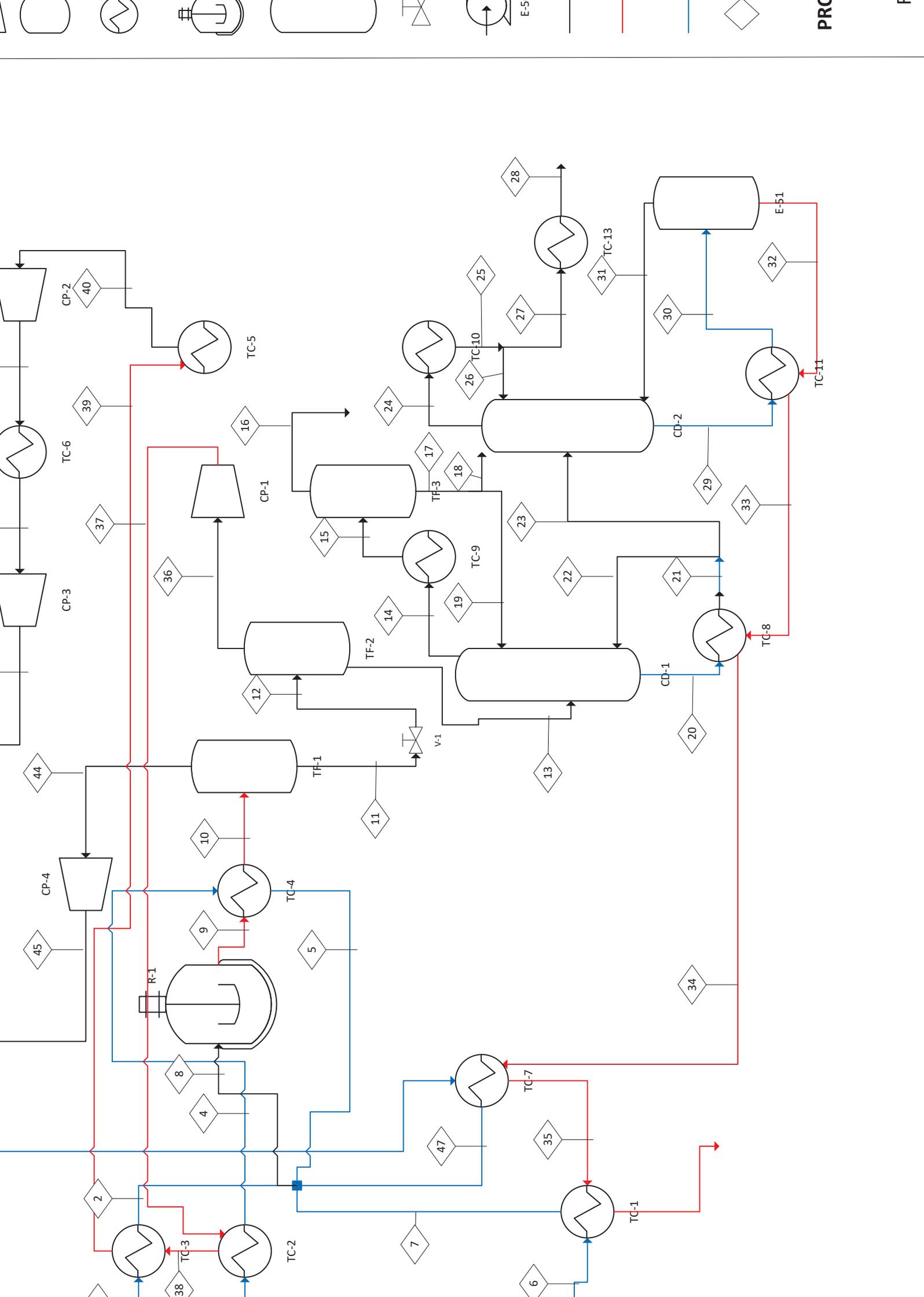


	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	50,00	150,00	150,00	130,00	110,00	111,40	110,00	67,70	67,70	140,80	110,30	25,00	247,70	25,00	130,00	132,10	110,00	189,10	25,00
	50,00	50,00	50,00	49,90	49,90	5,00	4,34	1,00	1,00	1,00	0,60	0,60	0,60	0,60	49,00	50,00	4,38	12,00	12,00
	4,00	10,00	17,07	17,07	13,20	13,20	10,07	0,84	0,44	8,06	3,74	3,74	4,32	4,32	3,86	3,14	3,14	3,14	3,14

PR

E



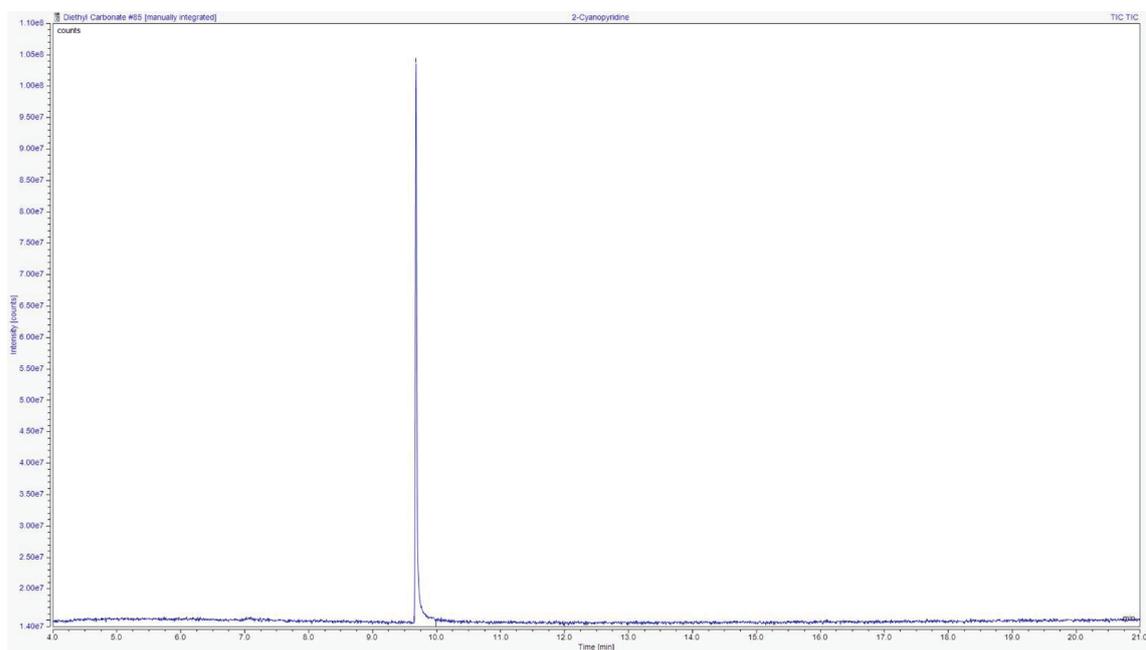


Apêndice B

Resultados Experimentais – Produção de DEC

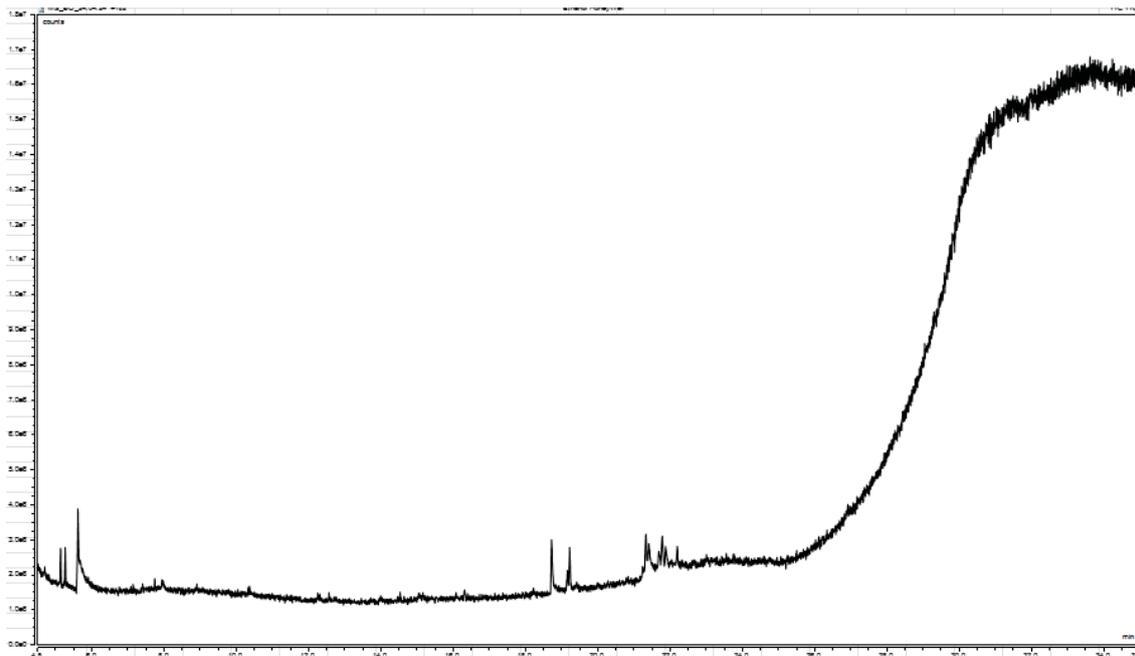
Antes da execução das reações, analisou-se os reagentes da reação, ou seja, a 2CP e o etanol via CG-MS com intenção de avaliar a pureza deste reagente, uma vez que, este fator é fundamental para o bom desenvolvimento da reação que como já citado tem suas limitações termodinâmicas. O cromatograma da 2-cianopiridina e do etanol está ilustrado na Figura B1 e B2.

Figura B-1 - Cromatograma da 2 - cianopiridina (reagente)



Fonte: O autor, 2025

Figura B-2 - Cromatograma do etanol (reagente)



Fonte: O autor, 2025

Analisando este cromatograma, nota-se que a 2CP e o etanol tem alto índice de pureza, conforme pré determinação de rótulo. Realizando 4 experimentos, sendo o 1 e 2 com 5 horas de experimento foram executadas duas metodologias de quantificação: Karl-Fischer e a Cromatografia. Enquanto os experimentos 3 e 4 reagiram durante 3 horas seguindo, *Giram et. al. (2018)*. Com 150 °C e 50 bar de pressão. Vale ressaltar que a pressão é variável, devido ao consumo e novas adições de CO₂, isto quer dizer que tentou manter a pressão, durante todo o experimento, o mais próximo possível dos 50 bar, permitindo reduzir somente até 40 bar, pressão utilizada pelo grupo do *Giram et. al. (2018)*.

Os experimentos de carbonilação oxidativa do etanol foram realizados utilizando um reator Parr® equipado com um controlador modelo 4848, localizado no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA) da UFPR. O sistema experimental consistia em um vaso de aço inoxidável 316SS com capacidade de 50 mL, aquecido por uma manta elétrica e equipado com agitação mecânica para garantir a homogeneidade das condições reacionais. Os reagentes utilizados foram o etanol Honeywell com pureza $\geq 99,9\%$ e o catalisador dióxido de Cério da Sigma-Aldrich CAS 1306-38-3 com pureza $\geq 99\%$, 2-cianopiridina 99% da Sigma-Aldrich e dióxido de carbono com pureza de 99.9% de White Martins.

Antes do início de cada experimento, as matérias-primas eram cuidadosamente pesadas em uma balança analítica, respeitando a proporção molar de 2:1 entre etanol e 2-cianopiridina, com o catalisador representando 2,17% da massa do etanol utilizado, conforme, *Giram et. al. 2018*. Os materiais

eram então transferidos para o reator, que era fechado e pressurizado a 50 bar, com a adição de gás carbônico da Air Liquide, injetado por uma bomba seringa da marca TELEDYNE ISCO – MODEL 260D -Syringe pump acoplado a um banho termostático VIVO RT4 itherm para manter o gás carbônico em temperatura constante de 10 °C para cálculo futuro da densidade, como ilustra a Figura B-3.

Figura B-3 - Equipamento utilizados na etapa reacional



Fonte: O autor, 2025

O processo de reação era conduzido por um período de 5 horas, contadas a partir do momento em que a temperatura de operação era atingida. Após o término da reação, o reator era resfriado até alcançar uma temperatura de aproximadamente 30 °C. Em seguida, o sistema era aberto e o produto da reação recuperado e pesado para realizar o balanço de massa. Em seguida, o sistema reacional era quantificado em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS) da marca Thermo Scientific, TRACE 1610, de TriPlus 500 Headspace e ISQ 7610 Single Quadrupole Mass Spectrometer. Nestas análises, utilizou-se o gás hélio (Hélio 5.0 - Air Liquide) como gás de

arraste. O fluxo do hélio foi mantido constante em 1,2 mL/min. O volume de injeção foi de 1 µL, com o injetor mantido à temperatura de 230 °C.

- O gradiente de temperatura para o forno foi programado da seguinte forma:
- Temperatura inicial de 35 °C, mantida por 3 minutos;
- Aumento de temperatura a uma taxa de 30 °C/min até atingir 50 °C, com manutenção por 5 minutos;

Em seguida, a temperatura foi elevada à mesma taxa até alcançar 230 °C, sendo mantida por 6 minutos.

A análise completa teve duração de 20,5 minutos, com a linha de transferência entre o cromatógrafo e o espectrômetro mantida a 150 °C. O espectrômetro de massa foi operado no modo de ionização por impacto eletrônico (EI), com energia de elétrons de 70 eV e corrente de filamento de 250 mA. O intervalo de massa analisado foi de 20 a 200 amu, com tempos de atraso para solvente entre 2,4–3,65 minutos e 14,76–15,15 minutos.

Condições para análises de Headspace-GC-MS

Para as análises de headspace envolvendo o DEC, o fluxo de hélio foi controlado por pressão, ajustada para 21 psi, e a unidade de headspace foi termostatizada a 60 °C. Após a amostra ser equilibrada por 1 minuto, o gás foi coletado e transferido para o injetor via uma linha de transferência aquecida a 120 °C, com a agulha do sistema mantida a 70 °C para evitar condensação.

O gradiente de temperatura do forno foi ajustado como segue:

- Temperatura inicial de 35 °C, mantida por 5 minutos;
- Aumento de temperatura a uma taxa de 30 °C/min até atingir 50 °C, mantida por 3 minutos;
- Continuação do aumento na mesma taxa até alcançar 230 °C, onde foi mantida por 10 minutos.

A análise total teve duração de cerca de 25 minutos. O espectrômetro de massa também foi operado no modo de ionização por impacto eletrônico, com as mesmas condições mencionadas anteriormente, mas analisando massas no intervalo de 25 a 400 amu, sem atrasos para solventes.

A coluna cromatográfica utilizada foi a Zebron Capillary GC Column – ZB-5ms, de dimensão de 30 metros de comprimento 0,25 I.D (mm) 0,25 µm de filme de espessura. Com limite mínimo de temperatura em -60 °C e de máximo entre 325-350 °C.

Em paralelo a cromatografia gasosa, a determinação do teor de água nas amostras foi realizada pelo método Karl Fischer (KF), conhecido por sua precisão na análise de água em matrizes líquidas e sólidas. Utilizou-se um titulador

automático Karl Fischer da marca Hanna, equipado com uma célula de titulação com diafragma e reagente específico para análise volumétrica. O equipamento foi calibrado previamente utilizando padrões de água certificados, com a análise de padrões realizada em triplicata para garantir a exatidão, mantendo desvios inferiores a $\pm 0,5\%$. Para as amostras líquidas, duas gotas eram pesadas e injetadas diretamente na célula de titulação, iniciando a análise automaticamente.

O reagente Karl Fischer foi adicionado automaticamente pelo titulador até atingir o ponto de equivalência, detectado eletroquimicamente. A reação química que ocorre no processo é representada por: $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{RN} \rightarrow 2\text{RNHI} + \text{RNSO}_3$, onde RN é o componente básico do reagente. Após cada análise, a célula foi limpa com metanol anidro para evitar contaminações e garantir a precisão das análises subsequentes.

O teor de água foi calculado com base no volume de reagente consumido, utilizando a equação $\text{Teor de água (\%)} = ((V \cdot F)/m) \cdot 100$, onde V é o volume consumido em mL, F é o fator do reagente em mg $\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$, e m é a massa da amostra em mg. Todas as análises foram realizadas em triplicata, com os resultados expressos como média e desvio padrão. Para garantir a confiabilidade dos dados, controles internos de amostras com teores de água conhecidos foram analisados periodicamente. Essa metodologia foi fundamental para determinar com precisão os teores de água nas amostras investigadas, assegurando a qualidade e as propriedades do produto final.

Os resultados de teor de água dos dois experimentos, são apresentados na Tabela B-1.

Tabela B-1 - Resultados experimentais por KF

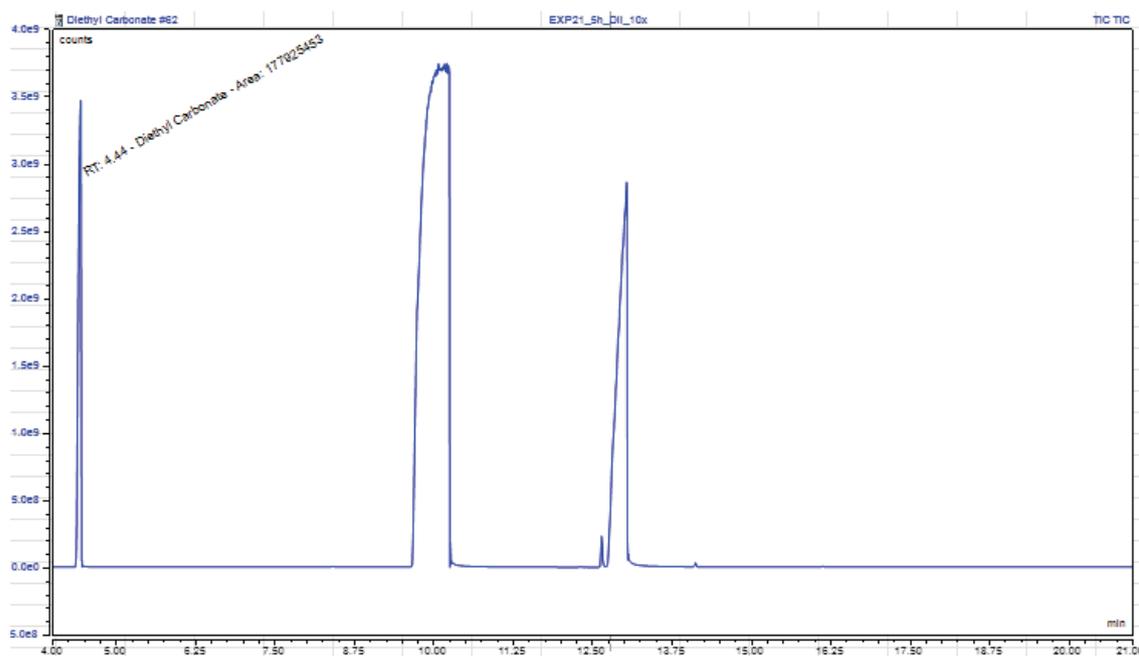
	Teor de H_2O (%) (KF)	Teor de H_2O (%) (KF) duplicata
Experimento 1	0,08755	0,08936
Experimento 2	0,09124	0,09257

Fonte: O autor, 2025

Observa-se que o teor de água é muito baixo, indicando que praticamente toda água gerada na reação foi consumida pela 2-CP como previa a simulação.

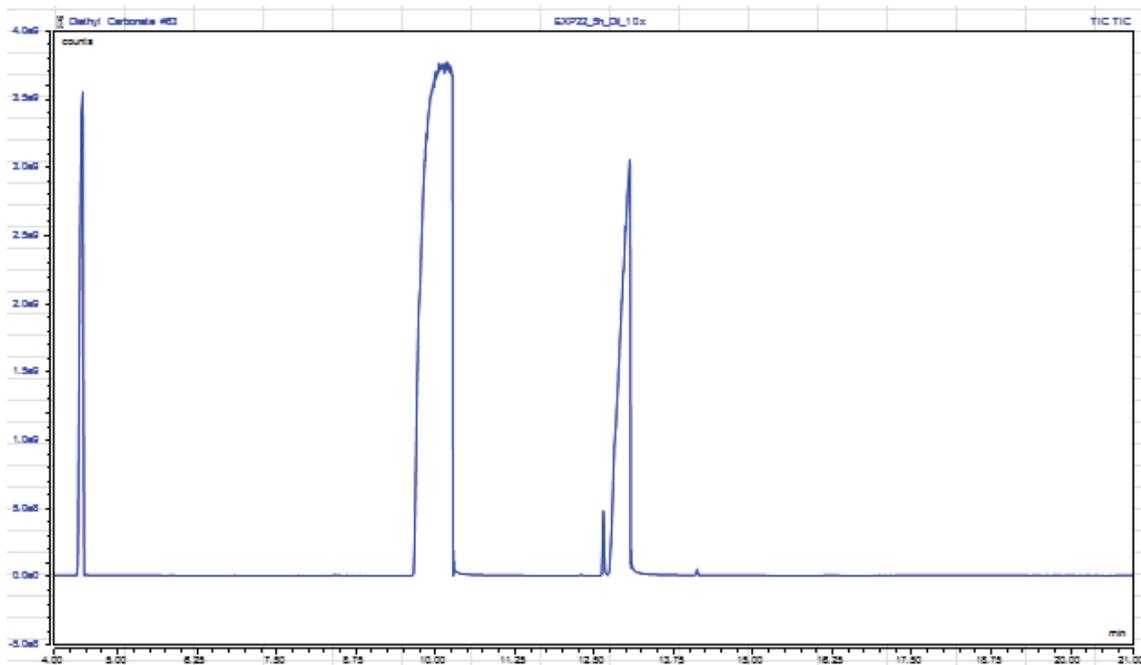
Em paralelo, houve a etapa da cromatografia gasosa, visando quantificar os demais componentes gerados e/ou não reagidos. Os cromatogramas dos experimentos 1 e 2 estão ilustrados das Figuras B-4 e B-5, respectivamente

Figura B-4 - Cromatograma do experimento 1



Fonte: O autor, 2025

Figura B-5 - Cromatograma do experimento 2



Fonte: O autor, 2025

Nestes cromatogramas, o primeiro pico corresponde ao DEC e o pico mais à direita representa a Picolinamida (PA), ambos compostos eram esperados de acordo com a simulação e em quantidades semelhantes. Contudo, o pico central é de 2-cianopiridina, segundo os resultados do cromatógrafo, e está mais largo devida sua altíssima concentração que o cromatógrafo não conseguiu quantificar, ou seja, ultrapassou o limite de quantificação e uma possível justificativa é que a reação não ocorreu por completo. Isto não era esperado uma vez que, ao realizar a cinética e também pela simulação via AspenPlus era para que a concentração de 2-CP se aproximasse de zero, de modo similar à água.

No experimento 1 a concentração de DEC foi igual 4,582 ppm, enquanto no experimento 2 foi de 5,58 ppm, e após as conversões de diluição o resultado de DEC, foi de 3,52% e 3,97% em massa, respectivamente, para os experimentos de 5 horas. Os teores de DEC obtidos foram muito aquém aos previstos nas simulações. Acredita-se que teores mais elevados poderão ser obtidos com ajustes no reator e no tratamento térmico do catalisador utilizado de modo a se alcançar os resultados experimentais obtidos por *Giram et. al.* (2018), que sob condições similares era da ordem de 24% de DEC em massa, para somente 3 horas de experimento, considerando os reagentes não reagidos.

Foram realizados os experimentos 3 e 4, seguindo a mesma maneira, contudo, somente por 3 horas, para comparar com os dados da literatura, e a massa de DEC ficou em 1,60% e 2,20%.

É perceptível que há elevada discrepância entre os resultados experimentais realizado pelo autor comparados com os de *Giram et. al.* (2018), isto implica que novos ensaios são necessários para investigar os motivos desta diferença e corrigir para que haja uma maior compatibilidade dentre os resultados e, assim a validação experimental.

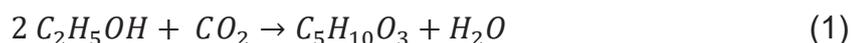
Apêndice C

Medições de equilíbrio de fase do CO₂ + DEC, CO₂ + DEC e etanol

1. Introdução

Carbonatos são uma matéria prima essencial para a química verde (Liu et al., 2023). O carbonato de dietila (DEC), um éster carbonato, é um dos principais exemplos dessa classe de compostos, destacando-se por ser um potencial aditivo de combustíveis devido a sua grande quantidade de oxigênio (De Groot et al., 2014; Ramos et al., 2022; Shukla & Srivastava, 2018; Wang et al., 2007). O carbonato de dietila também pode ser o monômero em reações de polimerização e síntese de policarbonatos ou carbonatos de maior complexidade (Décultot et al., 2020; Fukuoka et al., 2003; Ochoa-Gómez et al., 2009). Além disso, o DEC é um solvente biodegradável e de baixa toxicidade, podendo ser empregado até mesmo como reagente, substituindo compostos de maior toxicidade (Aziaba et al., 2023; Miao et al., 2008). Esse composto também foi estudado como solvente eletrolítico para baterias de lítio (Jote et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Vistas tantas aplicações para o DEC, diversas formas foram elaboradas para a sua síntese, tais como a álcoolólise da ureia (Wang et al., 2007), transesterificação do etanol com carbonato de etileno (Iida et al., 2018) e descarboxilação do oxalato de dietila (Hao et al., 2009). Porém, há uma rota alternativa para a fabricação de carbonato de dietila que envolve a síntese direta desta substância a partir da carbonilação do etanol usando CO₂ (Giram et al., 2018), como consta na equação 1.



Considerando que o dióxido de carbono é um dos agentes diretos no aumento do efeito estufa, a captura de carbono, assim como sua utilização e armazenamento são imprescindíveis para o futuro da tecnologia (Rashid et al., 2024), tornando essa rota de produção de DEC uma alternativa mais ecologicamente correta. Essa mesma reação pode acontecer em condições supercríticas (Gasc et al., 2009), região de operação onde o CO₂ apresenta alta difusividade, tensão superficial nula, baixa viscosidade, além do tamanho reduzido de sua molécula, o que facilita o acesso em materiais muito porosos (Duan et al., 2006). Todavia, estudos de sistemas envolvendo CO₂, etanol e DEC ainda são raros, principalmente em condições supercríticas. Para o sistema binário (CO₂ + DEC), estudos conduzidos por Cheng & Chen (2005) apresentaram resultados para o equilíbrio de fases desse sistema. Para sistemas envolvendo três componentes (CO₂ + etanol + DEC), não há registros

na literatura. Desse modo, o presente trabalho visa a obtenção de dados de equilíbrio de fases para o sistema binário (CO₂ + DEC) e o sistema ternário (CO₂ + etanol + DEC), visando uma melhor compreensão do sistema reacional para a produção de carbonato de dietila.

2. Experimental

2.1 Materiais

Os componentes químicos utilizados para a realização deste trabalho são dióxido de carbono com 99.9 % (White Martins, Rio de Janeiro, Brazil), carbonato de dietila 99 % (Sigma-Aldrich, Brazil) e etanol 99.9 % (Honeywell, Morris Plains, NJ, USA). Foram realizados a cromatografia do DEC e do EtOH para confirmação da pureza. Todos os químicos foram usados sem adição de quaisquer outros componentes, com sua pureza CAS number e suppliers indicados na Tabela C-1.

Tabela C-1- Produtos químicos usados neste trabalho, seu fornecedor, pureza e propriedade.

Compostos	Número CAS	Fornecedor	Pureza*
Dioxido de Carbono	124-38-9	White Martins	99,9 wt%
Carbonato de Dietila	105-58-8	Sigma-Aldrich	99%
Etanol	64-17-5	Honeywell	≥99,9%

*informado pelos fornecedores

2.2 Aparatos e procedimento experimental

O procedimento experimental realizado é semelhante aos realizados pelo grupo de pesquisa *Kloc et. al. 2019* e *Cleto et.al. 2024*. Primeiramente, a célula de equilíbrio e demais peças são lavadas com etanol evitando contaminações externas. Em seguida monta a célula com um anel de cobre, uma janela de safira, dois anéis de teflon juntamente com o pistão móvel.

Colocando a célula de equilíbrio em posição de uso, adiciona a quantidade de soluto desejada (compostos puros ou mistura de solutos com composição fixa), previamente pesada com uma balança gravimétrica RADWAG (Polônia) modelo AS220/C/2 com incerteza de $\pm 0.0001\text{g}$, dentro da célula e rapidamente acopla o termopar (tipo K) no interior da célula, para medidas

internas, e por fim injeta este gás carbônico a 100 bar e 15 °C armazenado numa bomba seringa (ISCO, modelo 260D, com incerteza de ± 0.005 MPa), nas quantidades pré-calculadas fechando a composição desejada do sistema, na parte frontal da célula. Desta forma mede o volume adicionado de CO₂ e fecha o sistema.

Conecta o gás carbônico na parte traseira da célula, e espera por alguns minutos para o sistema estabilizar, aumentando a pressão e elevando a temperatura conforme desejado via camisa de aquecimento elétrico, de modo que o sistema se mantenha-se saturado.

O transdutor de pressão foi Smar, modelo LD 301, com incerteza de ± 0.03 MPa e também um indicador universal Novus, modelo N1500, acoplados para medição da pressão, todos no exterior da célula.

As medidas foram efetuadas através da janela de safira, de maneira visual.

Para determinar as medidas da pressão da fase de transição, reduziu de maneira constante em $0.3 \text{MPa} * \text{min}^{-1}$ até a observação de uma nova fase no interior da célula de equilíbrio. Ao retirar a medida, a pressão é novamente aumentada até a homogeneização do sistema. Este procedimento é realizado três vezes consecutivas, desde que os valores ficassem dentro de um limite de 2 bar de pressão. Com esta triplicata de valores, realizou a média e desvio padrão para exposição destes dados, via técnica analítica.

Existem duas maneiras de realizar este procedimento experimental de determinação de pressão de equilíbrio, em temperaturas e condições conhecidas, sendo a maneira analítica e a sintética. Com a analítica sendo a utilizada, procedimento visual, com demasiada dificuldade no estudo de sistemas de densidades de fases similares ou em regiões próximas do ponto crítico de algum componente estudado.

O método sintético, por sua vez, destaca-se pela preparação cuidadosa de misturas e pela determinação do equilíbrio de fases sem a necessidade de análises diretas. Embora ofereça a vantagem de composições altamente precisas, apresenta desafios na identificação de transições de fase. Essa abordagem assegura que a composição no ponto de saturação seja conhecida, já que a solução inicial contém apenas uma fase até que o CO₂ seja gradualmente adicionado, possibilitando uma determinação direta e confiável desse estado.

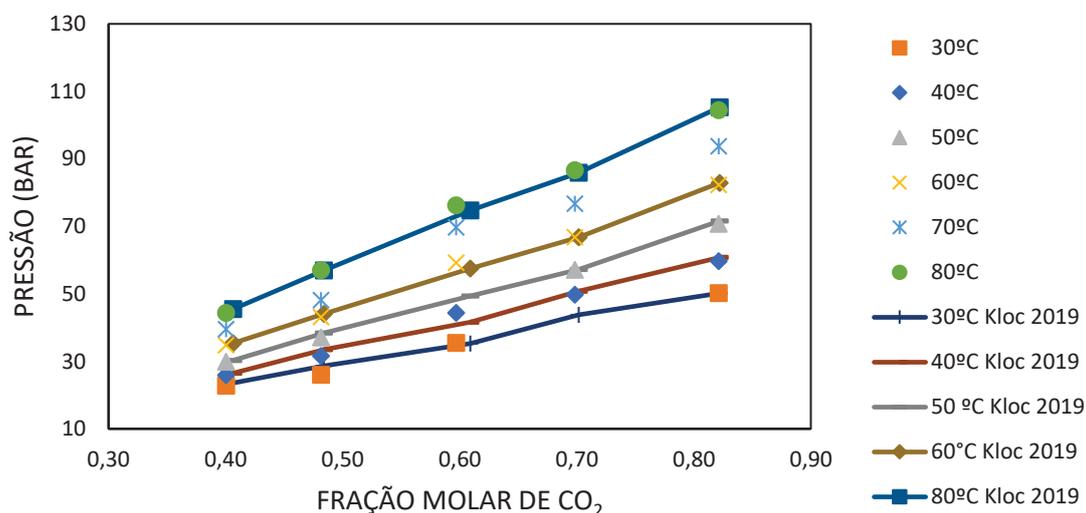
Neste trabalho, as incertezas associadas às medições de fração molar, temperatura e pressão foram estimadas utilizando o método de incerteza do tipo B, conforme as diretrizes de Taylor e Kuyatt. Os valores de incerteza são apresentados de forma detalhada em tabelas contendo os dados experimentais, garantindo precisão, clareza e confiabilidade nas informações reportadas.

3. Discussões e Resultados

Neste estudo, utilizou-se o método analítico para a determinação do equilíbrio de fases em sistemas contendo CO_2 . Esse método foi escolhido por sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a composição de cada fase em equilíbrio, permitindo a identificação precisa das transições de fase no sistema. A abordagem analítica mostrou-se particularmente eficaz para sistemas multicomponentes, onde a complexidade das interações exige uma análise rigorosa e detalhada.

Com a finalidade de verificar e confirmar que os dados medidos foram medidos, foi realizado previamente o experimento de transição de fases com CO_2 e Acetato de etila, pois estes componentes estão validados na literatura, conforme Kloc et. al. 2019 (Figura C-1).

Figura C-1 - Comparativo dos dados medidos com os dados encontrados na literatura



Fonte: O autor, 2025

Analisando a Figura 1, pode perceber que os dados seguem consistente com a literatura, comprovando desta forma, a veracidade dos dados medidos.

As tabelas 2-4 apresentam os dados coletados experimentalmente para a transição de fases do sistema binário $\{\text{CO}_2 (1) + \text{DEC} (2)\}$, e dos sistemas ternários $\{\text{CO}_2 (1) + \text{DEC} (2) + \text{Etanol} (3)\}$ variando as proporções de composições dos compostos DEC e etanol. As variações na composição de CO_2 foi de 50% a 90% variando 10 em 10 pontos percentuais, com temperaturas de 30 °C (mais próxima da temperatura ambiente) a 80 °C (maior temperatura possível no equipamento) com uma razão de 10 °C.

Tabela C-2 - Medições de equilíbrio de fase para o sistema binário {CO₂(1) + DEC(2)} na temperatura T , fração molar x e pressão p

x1	x2	p/bar	σ /bar	Tipo de Transição	x1	x2	p/bar	σ /bar	Tipo de Transição
$T = 303.47 K \pm 0.07 K$					$T = 313.38 K \pm 0.15 K$				
0.5010	0.4981	29.5	0.3	VLE (BP)	0.5010	0.4981	35.1	0.1	VLE (BP)
0.5986	0.4014	34.3	0.4	VLE (BP)	0.5986	0.4014	41.5	0.3	VLE (BP)
0.7010	0.2990	41.8	0.2	VLE (BP)	0.7010	0.2990	50.2	0.4	VLE (BP)
0.7999	0.2001	45.9	0.2	VLE (BP)	0.7999	0.2001	57.7	0.5	VLE (BP)
0.8995	0.1005	56.2	0.2	VLE (BP)	0.8995	0.1005	68.9	0.2	VLE (BP)
$T = 323.26 K \pm 0.04 K$					$T = 333.08 K \pm 0.12 K$				
0.5010	0.4981	40.6	0.1	VLE (BP)	0.5010	0.4981	46.3	0.3	VLE (BP)
0.5986	0.4014	47.2	0.3	VLE (BP)	0.5986	0.4014	54.9	0.1	VLE (BP)
0.7010	0.2990	59.2	0.2	VLE (BP)	0.7010	0.2990	68.7	0.1	VLE (BP)
0.7999	0.2001	71.5	0.6	VLE (BP)	0.7999	0.2001	78.0	0.6	VLE (BP)
0.8995	0.1005	81.2	0.1	VLE (BP)	0.8995	0.1005	94.7	0.6	VLE (BP)
$T = 343.04 K \pm 0.02 K$					$T = 352.93 K \pm 0.10 K$				
0.5010	0.4981	52.2	0.2	VLE (BP)	0.5010	0.4981	59.1	0.3	VLE (BP)
0.5986	0.4014	63.5	0.2	VLE (BP)	0.5986	0.4014	72.2	0.2	VLE (BP)
0.7010	0.2990	78.6	0.2	VLE (BP)	0.7010	0.2990	89.2	0.3	VLE (BP)
0.7999	0.2001	91.0	0.7	VLE (BP)	0.7999	0.2001	101.0	0.2	VLE (BP)
0.8995	0.1005	107.8	0.2	VLE (BP)	0.8995	0.1005	119.5	0.4	VLE (BP)

Fonte: O autor, 2025

Tabela C-3 - Medições de equilíbrio de fase para o sistema ternário {CO₂(1) + DEC(2) + etanol(3)} na temperatura T , fração molar x e pressão p

x_1	x_2	x_3	p/bar	σ/bar	Transition type
<i>DEC(2) + Etanol(3) (1:1)</i>					
<i>T = 303.46 K ± 0.11 K</i>					
0.5010	0.2497	0.2494	36.1	0.3	VLE (BP)
0.6099	0.1952	0.1949	42.3	0.4	VLE (BP)
0.7037	0.1482	0.1480	47.1	0.3	VLE (BP)
0.8295	0.0853	0.0852	52.0	0.2	VLE (BP)
0.8905	0.0548	0.0547	56.8	0.2	VLE (BP)
<i>T = 313.14 K ± 0.16 K</i>					
0.5010	0.2488	0.2487	42.2	0.2	VLE (BP)
0.6099	0.1998	0.1997	50.1	0.2	VLE (BP)
0.7037	0.1507	0.1506	58.0	0.3	VLE (BP)
0.8295	0.0995	0.0995	64.5	0.2	VLE (BP)
0.8905	0.0754	0.0754	70.9	0.3	VLE (BP)
<i>T = 323.49 K ± 0.04 K</i>					
0.5010	0.2488	0.2487	48.6	0.2	VLE (BP)
0.6099	0.1998	0.1997	58.6	0.5	VLE (BP)
0.7037	0.1507	0.1506	67.6	0.1	VLE (BP)
0.8295	0.0995	0.0995	75.9	0.1	VLE (BP)
0.8905	0.0754	0.0754	85.8	0.4	VLE (BP)
<i>T = 332.32 K ± 0.18 K</i>					
0.5010	0.2488	0.2487	54.8	0.2	VLE (BP)
0.6099	0.1998	0.1997	66.6	0,1	VLE (BP)
0.7037	0.1507	0.1506	78.5	0.3	VLE (BP)
0.8295	0.0995	0.0995	88.3	0.4	VLE (BP)
0.8905	0.0754	0.0754	96.9	0.5	VLE (BP)
<i>T = 343.08 K ± 0.05 K</i>					
0.5010	0.2488	0.2487	63.5	0.2	VLE (BP)
0.6099	0.1998	0.1997	76.0	0.6	VLE (BP)
0.7037	0.1507	0.1506	88.9	0.5	VLE (BP)
0.8295	0.0995	0.0995	102.5	0.5	VLE (BP)
0.8905	0.0754	0.0754	108.1	0.3	VLE (BP)
<i>T = 353.09 K ± 0.10 K</i>					
0.5010	0.2488	0.2487	70.1	0.8	VLE (BP)
0.6099	0.1998	0.1997	86.0	0.7	VLE (BP)
0.7037	0.1507	0.1506	100.4	0.7	VLE (BP)
0.8295	0.0995	0.0995	115.0	0.4	VLE (BP)
0.8905	0.0754	0.0754	118.4	0.2	VLE (BP)
<i>DEC(2) + Etanol(3) (1:2)</i>					

<i>T = 303.41 K ± 0.06 K</i>					
0.5026	0.1660	0.3314	40.5	0.3	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.2676	46.2	0.4	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.2000	50.7	0.4	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0971	55.1	0.3	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0647	61.2	0.2	VLE (BP)
<i>T = 313.26 K ± 0.18 K</i>					
0.5026	0.1660	0.2487	47.9	0.1	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.1997	55.9	0.6	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.1506	62.1	0.4	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0995	69.0	0.2	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0754	74.0	0.3	VLE (BP)
<i>T = 323.14 K ± 0.05 K</i>					
0.5026	0.1660	0.2487	55.5	0.1	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.1997	65.9	0.1	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.1506	72.7	0.3	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0995	86.2	0.2	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0754	89.8	0.4	VLE (BP)
<i>T = 333.18 K ± 0.07 K</i>					
0.5026	0.1660	0.2487	64.3	0.3	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.1997	75.5	0,4	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.1506	84.1	0.2	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0995	99.5	0.3	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0754	102.9	0.5	VLE (BP)
<i>T = 343.16 K ± 0.05 K</i>					
0.5026	0.1660	0.2487	72.3	0.2	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.1997	85.8	0.3	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.1506	95.7	0.4	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0995	110.9	0.3	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0754	116.9	0.4	VLE (BP)
<i>T = 352.97 K ± 0.11 K</i>					
0.5026	0.1660	0.2487	80.6	0.2	VLE (BP)
0.5983	0.1341	0.1997	95.5	0.3	VLE (BP)
0.6998	0.1002	0.1506	106.9	0.2	VLE (BP)
0.8502	0.0527	0.0995	120.3	0.2	VLE (BP)
0.9002	0.0351	0.0754	122.4	0.2	VLE (BP)

Fonte: O autor, 2025

Devido à alta miscibilidade dentre os componentes estudados, não houve dificuldade demasiada para determinação para as transições de fases,

ocorrendo tanto no sistema binário como nos ternários estudados, resultando em baixos desvios.

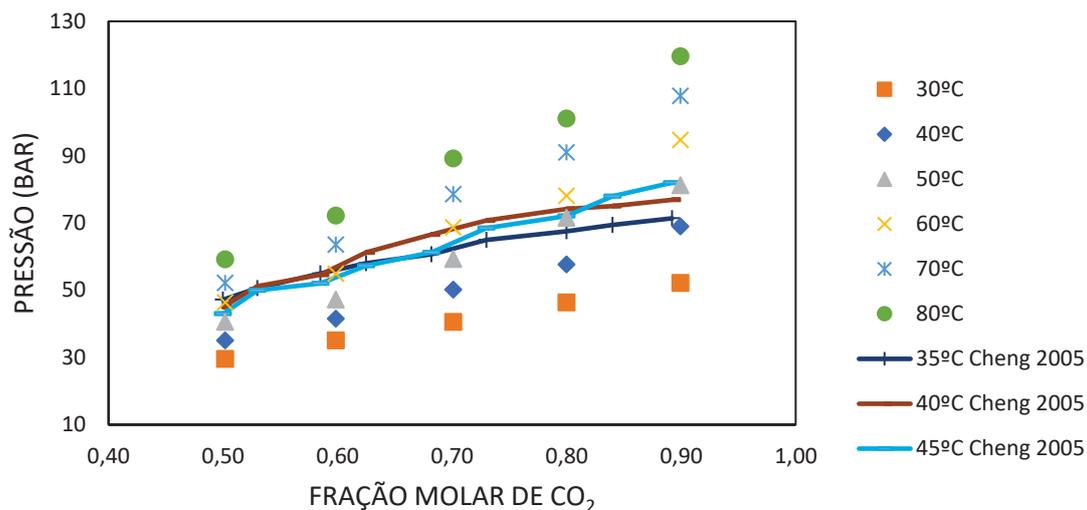
As avaliações experimentais foram conduzidas em um sistema ternário composto por soluções de carbonato de dietila (DEC) e etanol em diferentes proporções molares (1:1 e 1:2), com a adição de CO₂ em frações molares globais variando de 50% a 90% aproximadamente. Os dados obtidos foram organizados na Tabela 2, onde estão detalhadas as frações molares de CO₂ para cada mistura, acompanhadas do desvio padrão (σ), garantindo transparência e confiabilidade nos resultados apresentados.

No sistema ternário, foram observadas transições de fase que incluem condições de concentração de 80% e 90% de dióxido de carbono. Essas transições refletem as alterações no comportamento termodinâmico do sistema devido ao aumento gradual da fração de CO₂, o que possibilitou a determinação precisa das condições de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para cada composição analisada. Esse nível de detalhe é fundamental para a validação de modelos teóricos e o entendimento das interações moleculares nos sistemas multicomponentes.

Por outro lado, no sistema binário, formado apenas por DEC e CO₂, os experimentos focaram exclusivamente na determinação dos pontos de bolha. Essa abordagem fornece dados críticos sobre o início da vaporização na mistura, oferecendo um contraste interessante em relação à complexidade das transições de fase observadas no sistema ternário.

Os resultados obtidos destacam a sensibilidade do sistema às proporções molares entre os componentes, bem como à fração de CO₂ adicionada. Esses dados são valiosos para aplicações industriais que envolvem o uso de dióxido de carbono, como síntese de compostos químicos e captura de carbono, e contribuem para a otimização de processos químicos com alta eficiência e sustentabilidade.

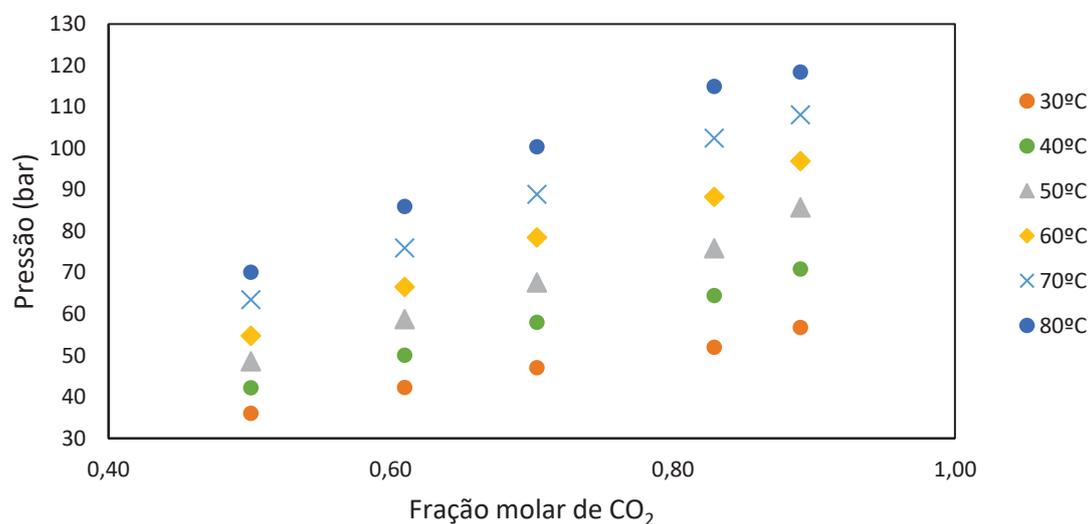
Os gráficos do comportamento estão nas Figuras C-2 a C-4 sendo a 2 com equivalente o sistema binário, a 3 com sistema ternário 1:1 e a Figura 4 representando o sistema ternário na proporção 1:2. No gráfico binário, há a comparação com os dados de Cheng, *et.al.* 2005.

Figura C-2 - Comparativo dos dados binário CO_2 + DEC com a literatura

Fonte: O autor, 2025

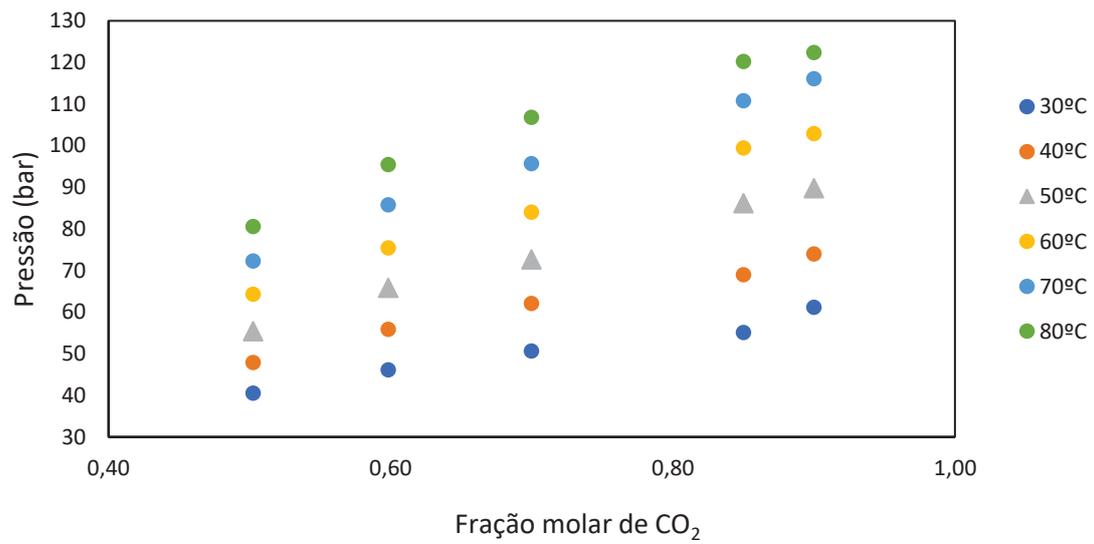
É perceptível a considerável discrepância entre os dados da literatura com os dados medidos. Isto ocorre principalmente pela diferença entre as metodologias de análise, ou seja, enquanto Cheng et.al. 2005 utilizaram o método sintético, para este trabalho foi utilizado o método analítico.

Figura C-3 – Diagrama com os dados do sistema ternário 1:1



Fonte: O autor, 2025

Figura C-4 – Diagrama com os dados do sistema ternário 1:2



Fonte: O autor, 2025

4. CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou a eficácia do método analítico na determinação de equilíbrios de fases para sistemas binários e ternários envolvendo CO₂, DEC e etanol, contribuindo significativamente para o avanço do entendimento termodinâmico desses sistemas. O método permitiu a identificação precisa de transições de fase e pontos de equilíbrio líquido-vapor (ELV), mesmo em sistemas multicomponentes complexos, destacando-se pela robustez na obtenção de dados confiáveis e consistentes.

Os resultados experimentais, organizados e validados por meio de cálculos de incerteza, revelaram importantes interações moleculares que variaram conforme as proporções molares e a fração de CO₂ adicionada. Observou-se que, enquanto no sistema binário (CO₂ + DEC) os experimentos se limitaram à determinação dos pontos de bolha, no sistema ternário (CO₂ + DEC + Etanol) foi possível explorar uma gama mais ampla de condições, incluindo frações molares de CO₂ de até 90%.

Os dados obtidos foram comparados com a literatura para o sistema binário e, apesar de diferenças metodológicas, apresentaram boa consistência dentro do contexto experimental. No sistema ternário, os resultados inéditos ampliaram o conhecimento sobre o comportamento termodinâmico de sistemas reacionais voltados à produção de carbonato de dietila, um composto promissor tanto como aditivo de combustíveis quanto para aplicações químicas sustentáveis.

Em síntese, o trabalho não apenas reforça a relevância da rota de carbonilação do etanol com CO₂ como alternativa sustentável, mas também fornece uma base sólida para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes e ambientalmente responsáveis. Estudos futuros podem aprofundar as análises em condições supercríticas, explorando ainda mais o potencial dessas misturas.

5. Referências

- Aziaba, K., Mozina, F. M., Teufner-Kabas, M., Kabas, F., Jordan, C., & Harasek, M. (2023). Stability of Diethyl Carbonate in the Presence of Acidic and Basic Solvents. *Chemical Engineering Transactions*, 105, 163–168. <https://doi.org/10.3303/CET23105028>
- Cheng, C. H., & Chen, Y. P. (2005). Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with isopropyl acetate, diethyl carbonate and ethyl butyrate at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 234(1–2), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.05.018>
- CLETO, Paulo B.; DURAU, Victor G.; KANDA, Luis R.s.; CORAZZA, Marcos L.. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of CO₂ + guaiacol, CO₂ + guaiacol and ethanol, and CO₂ + guaiacol, ethanol, and water. *Fluid Phase Equilibria*, Curitiba, v. 591, p. 114319, abr. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2024.114319>.
- De Groot, F. F. T., Lammerink, R. R. G. J., Heidemann, C., Van Der Werff, M. P. M., Garcia, T. C., Van Der Ham, L. A. G. J., & Van Den Berg, H. (2014). The industrial production of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide. *Chemical Engineering Transactions*, 39(Special Issue), 1561–1566. <https://doi.org/10.3303/CET1439261>
- Décultot, M., Ledoux, A., Fournier-Salaün, M.-C., & Estel, L. (2020). Kinetic modelling of the synthesis of diethyl carbonate and propylene carbonate from ethanol and 1,2-propanediol associated with CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 161, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.013>
- Duan, J., Shim, Y., & Kim, H. J. (2006). Solvation in supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 124(20). <https://doi.org/10.1063/1.2194012>
- Fukuoka, S., Kawamura, M., Komiya, K., Tojo, M., Hachiya, H., Hasegawa, K., Aminaka, M., Okamoto, H., Fukawa, I., & Konno, S. (2003). A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chem.*, 5(5), 497–507. <https://doi.org/10.1039/B304963A>
- Gasc, F., Thiebaud-Roux, S., & Mouloungui, Z. (2009). Methods for synthesizing diethyl carbonate from ethanol and supercritical carbon dioxide by one-pot or two-step reactions in the presence of potassium carbonate. *The Journal of Supercritical Fluids*, 50(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.03.008>
- Giram, G. G., Bokade, V. V., & Darbha, S. (2018). Direct synthesis of diethyl carbonate from ethanol and carbon dioxide over ceria catalysts. *New Journal of Chemistry*, 42(21), 17546–17552. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04090G>

Hao, C., Wang, S., & Ma, X. (2009). Gas phase decarbonylation of diethyl oxalate to diethyl carbonate over alkali-containing catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1–2), 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.02.038>

Iida, H., Kawaguchi, R., & Okumura, K. (2018). Production of diethyl carbonate from ethylene carbonate and ethanol over supported fluoro-perovskite catalysts. *Catalysis Communications*, 108, 7–11. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.01.019>

Jote, B. A., Beyene, T. T., Sahalie, N. A., Weret, M. A., Olbassa, B. W., Wondimkun, Z. T., Berhe, G. B., Huang, C.-J., Su, W.-N., & Hwang, B. J. (2020). Effect of diethyl carbonate solvent with fluorinated solvents as electrolyte system for anode free battery. *Journal of Power Sources*, 461, 228102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228102>

KLOC, Amabelle Petza; GRILLA, Eleni; CAPELETTO, Claudia A.; PAPADAKI, Maria; CORAZZA, Marcos L.. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling of {CO₂ + diethyl succinate + cosolvent} systems. *Fluid Phase Equilibria*, Curitiba, v. 502, p. 112285, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112285>.

Liu, B., Han, Y., Liu, B., Ge, X., & Yuan, X. (2023). Optimal design, intelligent fuzzy logic and model predictive control for high-purity ethyl-methyl carbonate and diethyl carbonate production using reactive dividing wall column. *Chemical Engineering Research and Design*, 195, 691–710. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.06.022>

Miao, X., Fischmeister, C., Bruneau, C., & Dixneuf, P. H. (2008). Dimethyl Carbonate: An Eco-Friendly Solvent in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Transformations. *ChemSusChem*, 1(10), 813–816. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800074>

Ochoa-Gómez, J. R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., & Villarán-Velasco, M. C. (2009). Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>

Ramos, V. H. S., Miranda, N. T., Lunelli, B. H., Fregolente, L. V., Filho, R. M., & Maciel, M. R. W. (2022). Diethyl Carbonate Production from CO₂ and Ethanol in an Isothermal PFR via Aspen Plus Simulation. *Chemical Engineering Transactions*, 92, 343–348. <https://doi.org/10.3303/CET2292058>

Rashid, M. I., Yaqoob, Z., Mujtaba, M. A., Kalam, M. A., Fayaz, H., & Qazi, A. (2024). Carbon capture, utilization and storage opportunities to mitigate greenhouse gases. *Heliyon*, 10(3), e25419. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25419>

Shukla, K., & Srivastava, V. C. (2018). Synthesis of diethyl carbonate from ethanol through different routes: A thermodynamic and comparative analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96(1), 414–420. <https://doi.org/10.1002/cjce.22896>

Wang, D., Yang, B., Zhai, X., & Zhou, L. (2007). Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea. *Fuel Processing Technology*, 88(8), 807–812. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.04.003>

Zhang, Z., Murali, A., Sarswat, P. K., & Free, M. L. (2020). High-efficiency lithium isotope separation in an electrochemical system with 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, and diethyl carbonate as the solvents. *Separation and Purification Technology*, 253, 117539. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117539>