

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinos

Lucas Martins Inêz
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

LUCAS MARTINS INÊZ

Simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinatos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Marcio Jose da Silva

Coorientador: Fabio de Avila Rodrigues

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

I42s
2025

Inez, Lucas Martins, 1994-

Simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinatos / Lucas Martins Inez. – Viçosa, MG, 2025.

1 dissertação eletrônica (60 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Márcio José da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2025.

Referências bibliográficas: f. 56-60.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.748>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Ésteres. 3. Destilação. I. Silva, Márcio José da, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 662.88

LUCAS MARTINS INÊZ

Simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinatos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Lucas Martins Inêz
Autor

Marcio Jose da Silva
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 16/12/2025 às 18:25:26 e pelo orientador em 16/12/2025 às 19:25:13. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **TNQC.H9N4.9S87** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter colocado em meu caminho pessoas tão importantes que contribuíram, de forma direta e indireta, para a realização deste mestrado.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Márcio José da Silva e Prof. Dr. Fábio de Ávila Rodrigues, manifesto minha profunda gratidão pela paciência, pelos conhecimentos compartilhados, pela constante disponibilidade e pelo empenho dedicado à orientação em todas as etapas da construção deste trabalho.

À minha mãe, Mirlene Martins Gomes, ao meu irmão, Robson Martins Inez, e ao meu companheiro, Gildo Ferreira Cunha, sou imensamente grato pelo apoio incondicional, pelos incentivos que me motivaram a dar sempre o meu melhor e pela força para persistir, mesmo nos momentos mais desafiadores. Vocês aliviaram a pressão do mestrado e tornaram essa caminhada mais leve.

Aos colegas do mestrado, com destaque aos amigos do LASIP, William Vasconcelos, Jhonatan Nolasco, Maurino Magno, Stéphanie Arêdes e Tayla, agradeço pelo apoio mútuo nas atividades realizadas, pela disposição em ajudar sempre que necessário e pela parceria que tornou a rotina acadêmica mais agradável.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

INÊZ, Lucas Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinatos.** Orientador: Marcio Jose da Silva. Coorientador: Fabio de Avila Rodrigues.

Este trabalho apresenta a simulação, análise econômica e otimização do processo de produção de levulinatos de etila e butila no software Aspen Plus®. Os levulinatos são derivados de biomassa com alto potencial como bioaditivos e combustíveis alternativos. Embora estudos anteriores tenham abordado sua síntese, poucos exploram de forma comparativa a viabilidade econômica entre sistemas convencionais e de destilação reativa, especialmente diante dos desafios de separação de azeótropos. Foram simulados dois sistemas distintos: o convencional, que utiliza reatores CSTR seguidos de etapas de separação, e o de destilação reativa, que integra reação e separação em uma única unidade. Um dos principais desafios foi a separação do azeótropo água–etanol durante a produção do levulinato de etila, solucionado pela modificação da rota reacional, mantendo o ácido levulínico em excesso. Apesar da vantagem energética teórica da destilação reativa, os custos totais foram semelhantes aos do sistema convencional. Na otimização, os parâmetros mais relevantes foram a concentração inicial de álcool e as taxas de refluxo nas colunas de destilação e separação. O custo mínimo obtido foi de 4,24 USD/kg para o levulinato de etila e 10,97 USD/kg para o levulinato de butila. Os resultados evidenciam que a integração de processos, mesmo sem reduzir expressivamente os custos atuais, representa uma estratégia promissora para biorrefinarias mais eficientes. A queda no preço do ácido levulínico e o uso de matérias-primas renováveis podem ampliar a viabilidade econômica dos levulinatos, fortalecendo sua competitividade como alternativas sustentáveis na transição para uma economia de baixo carbono.

Palavras-chave: Aspen Plus, destilação reativa, ácido levulínico, biorrefinaria, Separação azeotrópica.

ABSTRACT

INÊZ, Lucas Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Simulation, economic analysis, and optimization of the ethyl levulinate production process.** Adviser: Marcio Jose da Silva. Co-adviser: Fabio de Avila Rodrigues.

This work presents the simulation, economic analysis, and optimization of the production process of ethyl and butyl levulinates using Aspen Plus® software. Levulinates are biomass-derived compounds with high potential as bioadditives and alternative fuels. Although previous studies have explored their synthesis, few have comparatively assessed the economic feasibility of conventional systems and reactive distillation, especially considering the challenges of azeotrope separation. Two distinct systems were simulated: the conventional one, which employs CSTR reactors followed by separation steps, and reactive distillation, which integrates reaction and separation in a single unit. One of the main challenges was the separation of the water–ethanol azeotrope during ethyl levulinate production. This was overcome by modifying the reaction route to keep levulinic acid in excess, which facilitated separation. Despite the theoretical energetic advantage of reactive distillation, the total costs were similar to those of the conventional system. In the optimization, the most relevant factors were the initial alcohol concentration and the reflux ratios in both the distillation and separation columns. The minimum production cost obtained was 4.24 USD/kg for ethyl levulinate and 10.97 USD/kg for butyl levulinate. The results highlight that process integration, even without significantly reducing current costs, represents a promising strategy for more efficient biorefineries. Future reductions in levulinic acid prices and the use of renewable raw materials could enhance the economic feasibility of levulinates, strengthening their competitiveness as sustainable alternatives in the transition to a low-carbon economy.

Keywords: Aspen Plus, reactive distillation, levulinic acid, biorefinery, Azeotropic separation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da biomassa lignocelulósica e dos produtos	15
Figura 2 – Produção de AL a partir de biomassa lignocelulósica	16
Figura 3 – Mecanismo da reação de esterificação do LE	21
Figura 4 – Processo Biofine	28
Figura 5 – Destilação reativa	30
Figura 6 – Esquema das etapas do projeto	32
Figura 7 – Esquema das etapas de uma simulação	34
Figura 8 – Sistema convencional (A) e com destilação reativa (B) para produção de levulinos	39
Figura 9 – Simulações base do processo convencional (A) e destilação reativa (B)	43
Figura 10– Simulação do sistema para o butanol, convencional (A) e destilação reativa (B).	45
Figura 11 – Superfície de resposta do etanol	46
Figura 12 – Superfície de resposta do butanol	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados Cinéticos da reação de esterificação do ácido levulínico	22
Tabela 2 – Propriedades de combustíveis convencionais e de levulínatos	24
Tabela 3 – Estrutura codificada do planejamento de composto central das simulações	37
Tabela 4 – Níveis decodificados da simulação do etanol	46
Tabela 5 – Teste de ANOVA das amostras de etanol	47
Tabela 6 – Níveis decodificados da simulação do butanol.....	50
Tabela 7 – Teste de ANOVA das amostras de butanol.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HMF - 5-Hidroximetilfurfural

AL - Ácido Levulínico

CSTR - Continuous Stirred-Tank Reactor

EtOH – Etanol

GVL - γ -Valerolactona

HOC - Hayden-O'Connell

HPAs - Heteropoliácidos

LB - Levulinato de Butila

LE - Levulinato de Etila

LM - Levulinato de Metila

LO - Levulinato de Octila

NRTL - Non-Random Two-Liquid

RSM - Response Surface Methodology (Metodologia de Superfície de Resposta)

TAC - Total Annualized Cost (Custo Total Anualizado)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVOS.....	13
2.1.	Objetivo Geral.....	13
2.2.	Objetivos Específicos.....	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1.	Biorrefinaria.....	14
3.1.1.	O processamento da biomassa e seus compostos plataforma.....	15
3.1.2.	Ácido levulínico como plataforma.....	17
3.1.3.	Levulinatos de alquila.....	17
3.1.3.1.	Reações química e cinética.....	18
3.1.3.2.	Reação de esterificação.....	20
3.1.4.	Biocombustíveis.....	23
3.1.5.	Viabilidade do processo.....	25
3.2.	Simulação do processo.....	26
3.2.1.	Biofine.....	27
3.2.2.	Simulação da produção de levulinatos.....	28
3.3.	Otimização do processo.....	30
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1.	Descrição inicial do processo.....	32
4.2.	Análise preliminar.....	33
4.2.1.	Determinação de parâmetros do modelo termodinâmico.....	33
4.2.2.	Determinação de parâmetros do modelo cinéticos.....	33
4.3.	Simulações sistemas convencional e destilação reativa.....	34
4.4.	Análise econômica.....	35
4.5.	Análise estatística das condições de operação.....	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1.	Análise preliminar.....	38
5.2.	Simulações Base.....	41
5.2.1.	Simulações Butanol.....	44

5.3.	Análise econômica e estatística.....	46
5.3.1.	Sistema com etanol	46
5.3.2.	Sistema com butanol.....	50
6.	Conclusão	54
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve um crescente interesse no uso da biomassa como fonte de componentes químicos em biorrefinarias, especialmente devido às questões ambientais. No entanto, devido à complexidade do material lignocelulósico e à sua origem variável, existem diversos desafios técnicos a serem superados para tornar esse processo atraente e economicamente viável. A celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais componentes do material lignocelulósico e podem fornecer compostos valiosos, como os levulínatos, que têm potencial como bioaditivo e possíveis combustíveis. Entretanto, a viabilidade econômica é uma peça fundamental para a implementação e uso desses processos, com desafios ainda não superados.

A celulose presente na biomassa é hidrolisada, resultando na produção de glicose. Em condições severas, a glicose é desidratada e convertida em 5-hidroxiacetilfurfural. O 5-hidroxiacetilfurfural é consumido por duas reações paralelas: (i) a condensação/polimerização, que produz huminas, um subproduto polimérico insolúvel e (ii) a reidratação, que produz ácido levulínico e ácido fórmico. Na presença de álcool, o ácido levulínico é esterificado, gerando compostos da família dos levulínatos e água.

Dentre os levulínatos, o levulínato de etila e o de butila destacam-se por seu uso como aditivos de combustíveis, amplamente reconhecido. Esses compostos melhoram o processo de combustão devido à maior oxigenação em suas cadeias, proporcionando uma queima mais limpa e reduzindo a emissão de gases poluentes. Além disso, suas características termodinâmicas, destacando a densidade energética, ponto de ebulição, densidade, viscosidade, ponto de fusão e o valor calorífico, revelam um papel promissor para possíveis substitutos dos combustíveis convencionais (BADGUJAR; BADGUJAR; BHANAGE, 2020, NELSON APPATURI et al., 2022).

As biorrefinarias, são sistemas que convertem biomassa em produtos de alto valor agregado, e a integração de processos resulta na redução significativa na necessidade de matéria-prima e no uso de energia, por unidade de produção (SHAHID et al., 2021). Assim nasce o termo de biorrefinaria integrada, que visa viabilizar a produção de biocombustíveis, bioenergia e outros produtos tecnicamente e com potencial competitivo de mercado.

Uma solução promissora para a integração energética é a proposta de combinar as operações unitárias de reação e separação em um único reator. Essa abordagem permite a

realização simultânea da reação e separação de compostos, resultando na redução do consumo energético, e viabiliza o processo tecnicamente, economicamente e ambientalmente. Sendo a destilação reativa é uma técnica amplamente empregada na integração energética (SOLIS-SANCHEZ et al., 2022).

No entanto, existem lacunas tecnológicas, relacionadas a estrutura da planta e do processo, que impedem o desenvolvimento de uma biorrefinaria integrada, principalmente no caso da esterificação do ácido levulínico, que ainda precisam ser abordadas. Este trabalho visa a simulação do processo, análise econômica e a aplicação da técnica de planejamento fatorial para avaliar como maximizar a produção de levulinato de etila e butila, em um sistema de destilação reativa, a partir do ácido levulínico.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Simular através do programa computacional Aspen Plus, uma proposta de processo para a produção de levulinatos, simulando o processo de esterificação do ácido levulínico.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar o dimensionamento dos equipamentos requeridos no processo;
- Determinar os fatores que influenciam a reação e a purificação dos levulinatos;
- Propor um sistema para obtenção dos levulinatos convencional;
- Propor um sistema para obtenção dos levulinatos com destilação reativa;
- Avaliar a viabilidade técnica, econômica e energética do processo em geral;
- Usar o planejamento fatorial com metodologia de superfície de resposta para otimizar os parâmetros do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os produtos derivados das biorrefinarias, são hoje vistos como soluções viáveis de comercialização, fortalecendo o compromisso com a química verde. Esta seção tem como foco, descrever a relevância da simulação de processo na obtenção de produtos, como os levulinos, e na análise da viabilidade de uma biorrefinaria.

3.1. Biorrefinaria

Com o compromisso de se atingir um desenvolvimento sustentável até 2030 e o esgotamento das fontes fósseis, não renováveis e matéria-prima primordial no desenvolvimento da sociedade, cresce a busca por alternativas tecnológicas renováveis. O intuito é amenizar impactos gerados pela poluição e a extração predatória de recursos não renováveis, como as mudanças climáticas, extinção de espécies e o agravamento do efeito estufa, com a necessidade de mudanças principalmente quanto ao uso de fontes não renováveis, sendo a principal força motriz da evolução da indústria química moderna (SARAVANAN et al., 2023).

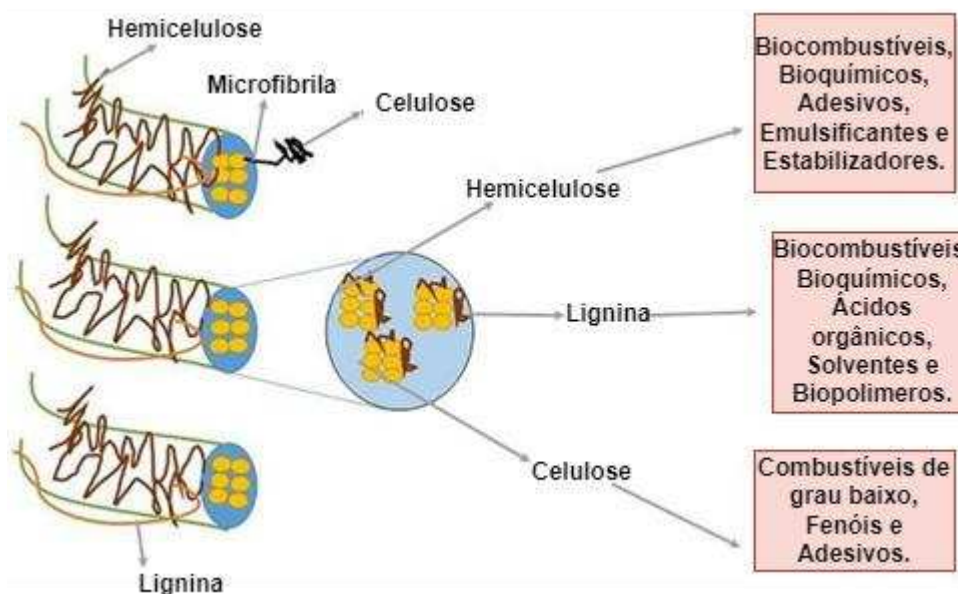
O maior paradigma se torna a substituição de produtos químicos, já em circulação no mercado, por alternativas verdes, que atendam a demanda de forma viável. Um grande exemplo é a indústria automobilística, em que os motores de combustão interna existem a séculos e mesmo com a iniciativa dos carros elétricos, realidade em alguns países, não se tornam uma realidade em países em desenvolvimento. Além disso, os componentes principais das baterias advêm de recursos finitos com reciclagem custosa (SIMSEKOGLU, 2018). Assim, uma alternativa viável e que possa suprir a demanda de novas plataformas químicas para o mercado se tornam as biorrefinarias.

Além disso, as biorrefinarias facilmente podem ser integradas a outras indústrias como a de madeira (WANG et al., 2022), agrícola (JANG et al., 2022; KIM et al., 2019), açucareira (KATAKOJWALA; VENKATA MOHAN, 2022), papel e celulose (PIO; TARELHO; PINTO, 2020) e de outras sínteses (SLEGERS et al., 2020). Estima-se que até 2030, 30% de todos os produtos químicos serão produzidos por fontes biológicas, com grande expansão do mercado verde no período de 2020-2024, e um crescimento 8%, por ano, maior que o setor de base fóssil (ALCOCER-GARCIA et al., 2022).

O conceito de biorrefinarias se dá por indústrias que geram combustíveis, eletricidade, calor e produtos químicos de valor agregado, usando a biomassa lignocelulósica como matéria-prima. Devido ao seu baixo valor, por ser uma fonte neutra de carbono e tratar de uma fonte renovável, a biomassa se torna o recurso renovável mais atrativo para que as biorrefinarias possam operar de modo semelhante a indústria petroquímica, com a possibilidade de substituir os materiais fósseis (SHAHID et al., 2021; YAASHIKAA; SENTHIL KUMAR; VARJANI, 2022).

Atualmente as refinarias de petróleo atuam transformando frações pesadas em leves e vice-versa, explorando rotas químicas diversas, possibilitando a obtenção de uma gama de produtos. Com este mesmo viés, as biorrefinarias modernas visam obter vários produtos distintos, com processamentos diferentes, explorando o potencial total de conversão das rotas químicas das frações da biomassa (FIGURA 1).

Figura 1: Estrutura da biomassa lignocelulósica e dos produtos.



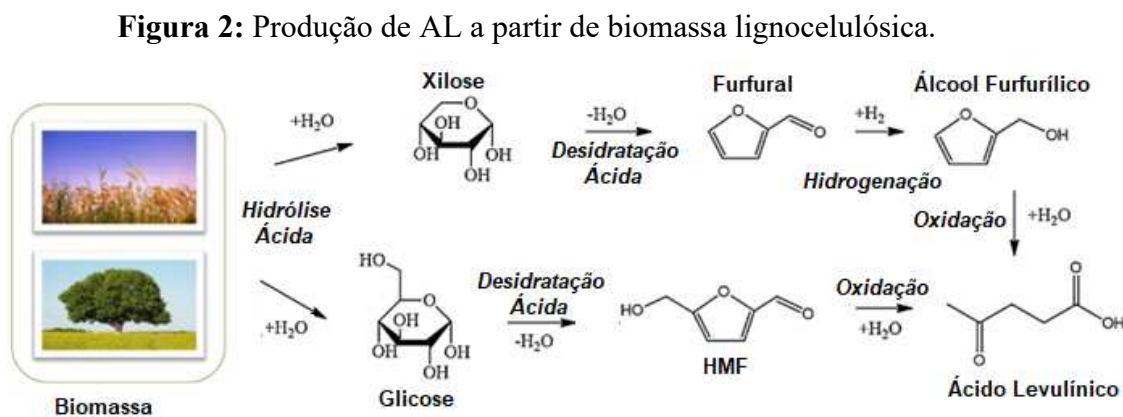
Fonte: Adaptado de Velvizhi (2022).

3.1.1. O processamento da biomassa e seus compostos plataforma

A matriz lignocelulósica, é constituída por um esqueleto de celulose revestido por lignina e hemicelulose, derivando uma estrutura tridimensional (FIGURA 1), e sua composição varia de acordo com a sua origem (VELVIZHI et al., 2022). Este material é

encontrado em abundância na natureza, com a capacidade de prover diversos produtos químicos por diferentes rotas químicas e biológicas, derivando de compostos base de alto valor agregado, chamados de plataformas. O ácido levulínico (AL) e o furfural são exemplos de plataformas promissoras (POGAKU, 2019; THAKKAR et al., 2021) pois derivam mais de 60 compostos e suas rotas químicas ocorrem de maneira concomitante (CUETO et al., 2022; KAPANJI; HAIGH; GÖRGENS, 2021).

Assim, a estrutura biopolimérica, ligada por ligações de hidrogênio e covalentes, necessita passar por pré-tratamentos, o primeiro passo na conversão da biomassa em produtos de interesse, que facilitam os processos subsequentes (LI et al., 2019). Um pré-tratamento químico muito usado é a hidrólise ácida, a qual corta as ligações intermoleculares dos celulósicos, expondo os carboidratos, e facilita os processos seguintes (FIGURA 2).



Fonte: Adaptado de Li (2019).

Uma aplicação da hidrólise ácida é na obtenção de AL e furfural (FIGURA 2). Primeiro os compostos ácidos despolimerizam os carboidratos, em reações homogêneas ou heterogêneas, quebrando as ligações glicosídicas que mantêm as cadeias de açúcares juntas. Em seguida ocorre a desidratação ácida, novamente o ácido atua como um catalisador, removendo a molécula de água a partir do composto orgânico, formando um carbocátion intermediário altamente reativo. O carbocátion sofre rearranjo intramolecular, formando Hidroximetilfurfural (HMF) ou Furfural. O HMF ainda pode sofrer oxidação, mediado por um catalisador ácido, formando por fim ácido levulínico (LI et al., 2019; ZHANG, H. et al., 2019).

3.1.2. Ácido levulínico como plataforma

O AL é um ácido graxo de cadeia curta, com 5 carbonos, com baixa toxicidade, cristalino, incolor, higroscópico e com boa solubilidade em solventes orgânicos ou inorgânicos (TIAN, Y. et al., 2021). Na indústria petroquímica é sintetizado a partir do anidrido maleico, componente de difícil obtenção devido ao seu alto custo (KAPANJI; HAIGH; GÖRGENS, 2021).

Descoberto em 1870, o AL é produzido atualmente pelos Estados Unidos, Itália e China, sendo utilizado em diversos produtos do mercado, como combustíveis, aditivos de combustíveis, solventes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal e agroquímicos (BHAT; MAL; DUTTA, 2021).

O potencial de aplicações do AL é atribuído à sua reatividade, que permite que ele sofra diversas reações químicas, como hidrogenação, aminação redutiva, esterificação, halogenação, oxidação e condensação, graças aos seus grupos reativos α -hidrogênio, carboxila e carbonila. Por apresentar semelhanças aos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel, o ácido levulínico tem chamado a atenção da comunidade científica (NELSON APPATURI et al., 2022).

Com um valor que varia entre 5000-8000 US\$t⁻¹ e uma produção de cerca de 17,5 kt por ano, o AL é um composto químico versátil que possui mais de 60 derivados com ampla aplicação na indústria de combustíveis, aditivos de combustível, solventes verdes e farmacêutica (KAPANJI; HAIGH; GÖRGENS, 2021). No entanto, devido à sua estrutura química com cinco átomos de carbono e o alto teor de oxigênio, a aplicação direta do ácido levulínico como combustível ou aditivo é prejudicada, resultando uma baixa eficiência. Por esse motivo, é necessário realizar reações para prolongar a cadeia carbônica (CUETO et al., 2022).

3.1.3. Levulinatos de alquila

Os levulinatos de alquila, também conhecidos como ésteres de ácido levulínico ou ésteres de levulinatos, são obtidos a partir de biomassa por meio de diversas rotas químicas. Esses compostos são classificados como ceto ésteres devido à presença das funções orgânicas cetona e éster em sua estrutura molecular. A estrutura da cadeia carbônica e do grupo alquila

influenciam as propriedades físico-químicas dos levulinatos, incluindo densidade, viscosidade, ponto de ebulição e miscibilidade (CHUNG et al., 2022).

3.1.3.1. Reações química e cinética

As reações químicas são processos de transformação em que substâncias iniciais, os reagentes, passam por uma série de mudanças químicas e chegam a um resultado, os produtos. Essa transformação possui um tempo para ocorrer e o tempo em que os reagentes se transformam em produtos é a forma de medir a velocidade da reação. Essa velocidade ou taxa de reação pode ser acelerada com o uso de catalisadores, substâncias que diminuem a energia necessárias para ocorrer a reação sem ser consumidos ou sofrerem alterações no processo.

Outros fatores importantes para uma reação química são a conversão, rendimento e a seletividade. Conversão é um termo muito usado na indústria, pois demonstra a quantidade de reagentes que foram efetivamente transformados em produtos. A seletividade é a medida usada para verificar a quantidade de conversão dos reagentes que gerou um produto específico, uma alta seletividade resulta na formação do produto desejado. O rendimento é uma medida que se refere a quantidade de produtos obtidos em uma reação química, em comparação com a quantidade máxima possível da estequiometria da reação.

A descrição cinética de uma reação (I) mostra como a velocidade de consumo ou formação dos produtos muda ao longo do tempo, representada graficamente por uma curva cinética. A velocidade de reação depende da concentração, pressão e temperatura dos reagentes e produtos, sendo uma grandeza intensiva. É expressa através da equação (II), onde k e k' são as constantes de velocidade direta e reversa, respectivamente, e a , b , r e s representam as ordens de reação em relação aos componentes.



$$r_a = -\frac{dCA}{dt} = kC_A^a C_B^b - k' C_R^r C_S^s \quad (\text{II})$$

No estudo de cinética, a constante de velocidade direta da reação é influenciada proporcionalmente pela concentração dos reagentes e o mesmo acontece com a constante

reversa. Como a velocidade indica uma taxa resultante do sistema direto e reverso, quando em equilíbrio o valor de $r_a = 0$. Assim, $K = k/k'$, onde K representa o valor da constante de reação no equilíbrio e quando o seu valor é muito grande, pode-se dizer que a reação é irreversível (III). Uma reação química apresenta esse comportamento principalmente quando a concentração de um dos seus reagentes se encontra em excesso, deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos.

$$r_a = -\frac{dCA}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad (\text{III})$$

As equações cinéticas representam as taxas de reações, sendo formulada em termos das variáveis de medição, geralmente incluindo concentração, pressão parcial e especialmente a conversão ou extensão da reação. A velocidade de formação do produto ou de consumo do reagente é relacionada à concentração do reagente limitante (A) e é aplicável a qualquer sistema, seja ele de volume constante ou variável, fechado ou aberto. Quando a concentração do reagente limitante é muito inferior ao reagente em excesso, a equação de cinética pode ser simplificada para equação (IV).

$$r_a = -\frac{dCA}{dt} = kC_A^a \quad (\text{IV})$$

As velocidades das reações têm suas unidades relacionadas as ordens de sua reação e em alguns casos particulares a ordem das reações pode ser um valor fracionário. Deste modo, a somatória das ordens dos reagentes diz qual é a ordem de uma reação, um exemplo é caso $a = 1$ e $b = 1$, temos uma equação de segunda ordem. Para os sistemas simplificados como (IV), chama-se de pseudo-ordem, ou seja, se “a” continuar assumindo o valor de 1 significa que esta equação é de pseudo-primeira ordem.

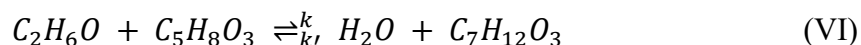
Aumentos de temperatura podem significativamente interferir nas reações exotérmicas e endotérmicas, afetando diretamente sua velocidade. A sensibilidade da velocidade de reação à temperatura levou à busca por uma lei geral de dependência entre taxa e temperatura. A energia potencial varia ao longo da reação, com uma barreira energética que determina a energia de ativação necessária para a reação ocorrer. A constante cinética (k) varia exponencialmente com a temperatura, sendo altamente sensível em faixas de

temperatura estreitas, como mostra a equação de arrhenius (V), dependendo da magnitude da energia de ativação.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (V)$$

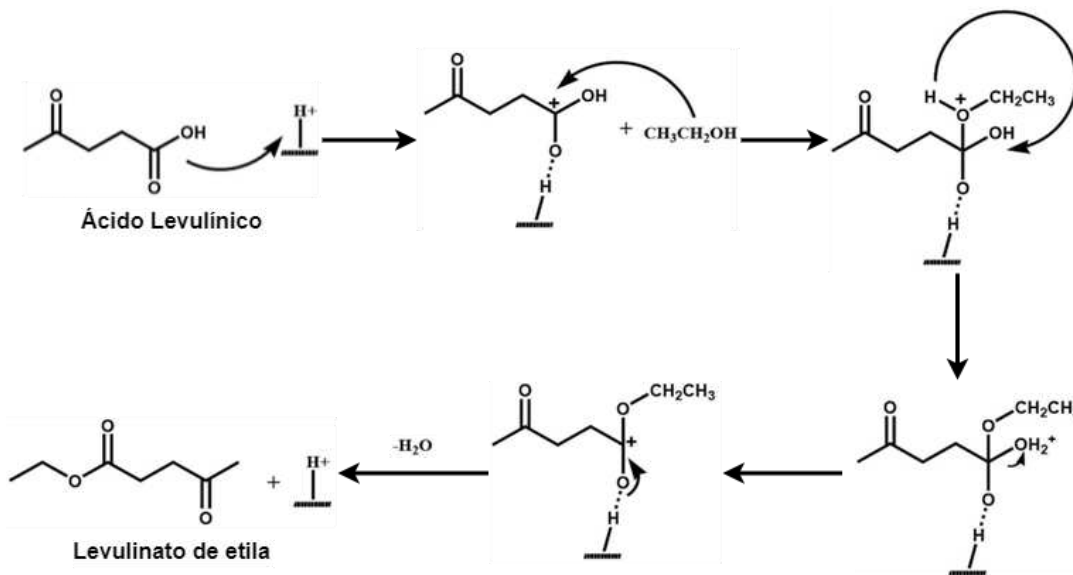
3.1.3.2. Reação de esterificação

Na reação de esterificação, o ácido levulínico reage com um álcool, resultando na formação de água e do levulinato correspondente ao álcool utilizado. Por exemplo, quando o etanol é empregado, forma-se o levulinato de etila, conforme representado na equação (VI).



O processo de esterificação inicia-se pela protonação do AL, utilizando uma espécie ácida, tal como ácido de Bronsted, Heteropoliácidos ou ácidos orgânicos. Em seguida, ocorre o ataque do oxigênio presente no álcool, agindo como nucleófilo, produzindo o íon oxônio que libera prótons e água, gerando o levulinato de alquila, conforme exemplificado na FIGURA 3. A presença do álcool é crucial para a definição do nome final da molécula, tal como levulinato de etila (LE) quando utilizado etanol (EtOH), levulinato de metila (LM) quando utilizado metanol, ou levulinato de butila (LB) quando utilizado butanol. Todo o processo ocorre na presença do álcool utilizado.

Figura 3: Mecanismo da reação de esterificação do LE.



Fonte: Adaptado de Appaturi (2022)

Uma vez que a reação necessita de um catalisador, um desafio é ter um catalisador robusto, seletivo, barato e ecologicamente correto, já que características químicas e físico-químicas interferem diretamente na formação do produto. Os Heteropoliácidos (HPAs) do tipo Keggin, são catalisadores que estão cada vez mais sendo utilizados, principalmente em processos de química verde (BHAT; MAL; DUTTA, 2021).

Os HPAs são estruturas com um átomo de p-elementos (P, Si, etc), átomos metálicos (W, Mo e V), oxigênio conectando os átomos de metal e íons H⁺, que balanceiam a carga da molécula, pertencente aos polioxometalatos. Este catalisador se destaca, em relação a outros para a química verde, por possuir forte acidez, baixa toxicidade, excelente estabilidade térmica, estabilidade química, síntese conveniente, maior área de superfície e reciclabilidade superior do que suas contrapartes homogêneas (BHAT; MAL; DUTTA, 2021).

No estudo de Lopes e da Silva (2022), foi realizada uma avaliação da reação de esterificação utilizando o AL como ponto de partida. Os autores investigaram os efeitos de diferentes álcoois alquílicos, bem como da temperatura, tempo, carga do catalisador e solvente utilizado. Os HPAs foram os catalisadores com melhor desempenho, se destacando o Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (96% de conversão e 96% de seletividade) devido a sua alta área superficial com forte força de acidez, tendo sido observado também em reações de

esterificação. Outros estudos foram realizados em diferentes condições usando outros HPAs (TABELA 1).

Tabela 1: Dados cinéticos da reação de esterificação do ácido levulínico.

Catalisador (Quantidade)	Substrato	Temperatura (K)	Tempo (h)	Razão molar	Produto	Conversão / Rendimento (%)	Seletividade (%)	Referência
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (4% de AL)	AL	-	5	5:1	LE	98,6 / 67	100	1
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (4% de AL)	AL	-	5	5:1	LM	100 / -	100	1
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (4% de AL)	AL	-	5	5:1	LB	96,5 / -	100	1
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (8% de AL)	AL	298	8	18:1	LE	90 / -	95	2
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (8% de AL)	AL	298	8	18:1	LM	92 / -	96	2
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ (8% de AL)	AL	298	8	18:1	LB	91 / -	90	2
(NH ₄) _{0.5} Ag _{0.5} H ₂ PW (1.5% AL)	AL	393	1	2:1	LB	33 / 99	100	3
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ -SiO ₂ (20% de AL)	AL	338	6	5:8	LM	79 / 73	-	4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ -SiO _{2r} (20% de AL)	AL	348	6	5:8	LE	75 / 67	-	4
Ti _{0.75} TPA (2.25%)	Glucose	393	6	4:1	LE	100 / 21	-	5
Ti _{0.75} TPA (2.25%)	Frutose	393	6	4:1	LE	100 / 63	-	5
Ti _{0.75} TPA (2.25%)	5-HMF	393	6	4:1	LE	100 / 92	-	5
Ti _{0.75} TPA (2.25%)	AL	393	0.5	4:1	LE	100 / 98	-	5

(LUAN et al., 2018)¹,(VILANCULO; DE ANDRADE LELES; DA SILVA, 2020)²,(ZHOU et al., 2016)³,(YAN et al., 2013)⁴ & (B. et al., 2018)⁵.

Pela TABELA 1, pode-se observar que os HPAs apresentam alto valor de conversão associado as moléculas LE, LM e LB, diminuindo a medida em que se aumenta a cadeia

carbônica. Outra observação interessante é quanto a matéria prima, quando se utiliza glicose ou frutose o rendimento diminui significativamente, enquanto ao usar o ácido levulínico ou HMF se atinge altas taxas.

Diversas moléculas são apontadas como possíveis substitutas de commodities, como os biocombustíveis. Em termos de composição química e densidade energética, os combustíveis líquidos derivados da biomassa são semelhantes aos produzidos a partir do petróleo, como gasolina, diesel e combustível de aviação. Isso representa uma oportunidade singular para alcançar altos rendimentos de combustíveis líquidos de qualidade a partir de biomassa.

3.1.4. Biocombustíveis

Embora já sejam usados na indústria de aromatizantes de alimentos, solventes e plastificantes, os levulinatos são particularmente relevantes na indústria de combustíveis. Utilizados como aditivos em combustíveis devido a sua combustão limpa, menor emissão de poluentes, eficiência do motor, baixa toxicidade, altos pontos de inflamação e propriedades de fluxo (BADGUJAR; BADGUJAR; BHANAGE, 2020; CHAFFEY et al., 2021; NELSON APPATURI et al., 2022). Outro fator notável, é que seu uso não necessita de modificações nos motores de combustão atuais, para a utilização desses aditivos.

O LM é uma molécula que contém um grupo alquila CH_4 e é produzida principalmente pela reação do AL com metanol. Vários estudos foram conduzidos sobre a produção de LM (KUMAR et al., 2022; OPRESCU et al., 2021; ZHANG, L. et al., 2023), bem como a sua utilização como biocombustível (BADGUJAR; BADGUJAR; BHANAGE, 2022; TIAN et al., 2017). Outra aplicação promissora do LM é a sua utilização como molécula plataforma na produção de γ -valerolactona (GVL), outro biocombustível de mercado (DOUTHWAITE et al., 2022).

O LE é um bioaditivo notável devido à sua boa solubilidade em gasolina, melhora na octanagem e à sua capacidade de melhorar a lubricidade, toxicidade, teor de enxofre, estabilidade térmica, viscosidade, ponto de inflamação, estabilidade dinâmica de fluidos e o fluxo a frio do combustível quando adicionado em 5% em volume no diesel (NELSON

APPATURI et al., 2022). Estudos recentes indicam que a adição de LE em misturas de diesel resultou em menor consumo específico de diesel, consumo de energia e emissões de gases, sugerindo maior eficiência de conversão de combustível para essas misturas e a capacidade promissora do LE para o meio ambiente (LEI et al., 2016; MOHAN et al., 2021). Além disso, os levulinatos como aditivos de combustíveis facilitam a combustão completa, devido à maior oxigenação de sua cadeia, o que resulta em uma combustão mais limpa e com menor emissão de gases poluentes (NELSON APPATURI et al., 2022).

De acordo com relatórios, a densidade energética da gasolina é de 8,8 kWh/L, do diesel é de 9,7 kWh/L e do EtOH é de 6,1 kWh/L. Essa propriedade está relacionada à quantidade de energia produzida por um determinado volume de combustível. O LE apresenta uma densidade energética de 7,055 kWh/L, enquanto o LB apresenta 6,67 kWh/L, o que demonstra seu potencial na substituição dos combustíveis convencionais (GUPTA; MUKESH; PANT, 2019). Tanto o LB quanto o LE são aditivos derivados do ácido levulínico com grande potencial como combustíveis alternativos. Suas características, juntamente com as dos combustíveis comerciais, são apresentadas na TABELA 2.

Tabela 2: Propriedades de combustíveis convencionais e de levulinatos.

Combustível ou aditivos	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de inflamação (°C)	número de cetano	Valor calorífico (MJ/kg)	Viscosidade cinemática (cSt a 40 °C)	Densidade (kg/m ³ a 20 °C)	Tensão superficial (dine/cm a 20 °C)
Diesel	180–360	<-30	53–65	50	41,7	1,9–4,1	823	29,4
LB	232	<-60	110	14	27,4	~2	974	30,9
EtOH	78,5	-114	13	5–8	26,8	1,2	788	25
LE	206	<-60	90	5	24,3	1,5	1016	32,7
biodiesel	182–337	–	100–170	48–65	36,5	1,9–6	815–870	35,2

Fonte: Adaptação Alamgir & Ahmad et al., (2022).

Ao observar a TABELA 2, pode-se constatar que o LB é um aditivo ou substituto mais apropriado para o diesel, uma vez que apresenta propriedades semelhantes. Enquanto isso, o LE possui características próximas às do EtOH, como já foi descrito na literatura, sendo mais adequado como aditivo ou substituto da gasolina ou EtOH. Recentemente, Raut

& Bhagat (2021) avaliaram a mistura de diesel com levulinato de octila (LO) e descobriram que uma proporção de 30% do aditivo não afetou a viscosidade cinemática, o valor de cetano, o valor calorífico, o ponto de fulgor, o ponto de ignição, os pontos de fluidez e a homogeneidade das amostras.

Quando comparados entre os levulinatos, o LM, LE e LB podem ser obtidos de fontes renováveis. Entretanto, o metanol ainda se encontra com uma porção polar significativa, o que pode interferir no ponto de mistura, e o butanol apresenta maior custo quando comparado aos outros dois. Assim, inicialmente o LE se torna o composto de maior potencial (CHRISTENSEN et al., 2011; SILVA BRAZ; PINTO MARIANO, 2018).

Em resumo, já foi estabelecido que a inclusão de levulinatos na composição de combustíveis comerciais pode reduzir os impactos ambientais e melhorar o desempenho dos motores. No entanto, os estudos ainda se limitam ao uso de metil, etil, butil e octil como possíveis bioaditivos e combustíveis. Outro fator crucial é a viabilidade econômica da produção, que afeta diretamente o preço final do produto.

3.1.5. Viabilidade do processo

Uma biorrefinaria de sucesso, é aquela que consegue estabelecer um ecossistema sustentável, ao transformar em produto, toda a energia acumulada pelas plantas, em sua constituição química, na forma de lignina, hemicelulose e celulose (YAASHIKAA; SENTHIL KUMAR; VARJANI, 2022). A biomassa é considerada uma valiosa opção de matéria-prima com baixo custo. Entretanto, hoje o maior desafio da indústria, para explorar esse potencial, é atingir altos rendimentos de produtos com um baixo custo tecnológico de processo (catalisadores, equipamentos, consumo de energia, etc.) (SHAHID et al., 2021). Uma realidade nos processos de biorrefinarias, como o caso da produção de EtOH celulósico (CHANDEL et al., 2018).

Uma das etapas críticas desse processo é justamente o fracionamento da biomassa, que visa decompor a matéria-prima em moléculas que possam ser transformadas em produtos químicos de valor agregado. Neste sentido, o desafio envolve a quebra da celulose até o levulinato de alquila em um sistema onde a reação ocorra em condições brandas, diminuindo o gasto energético, e os catalisadores são a melhor opção. Entretanto, muitos catalisadores ácidos corroem os equipamentos, diminuindo o tempo de vida útil, e adicionam mais um

processo de separação, por serem catalisadores homogêneos (DA SILVA; LOPES; BRUZIQUESI, 2021; LOPES; DA SILVA, 2022).

O termo biorrefinaria integrada, é um conceito que busca gerenciar as estratégias gerais e a eficiência econômica integrando partes do processo. Um bom exemplo é a biorrefinaria de cana-de-açúcar, o qual tem como produto o açúcar e pode ainda gerar EtOH, usa o bagaço/palha na produção de EtOH de segunda geração e ainda permite o uso de vapor e água excedentes durante o seu processo. Isso torna a biorrefinaria mais competitiva, ao invés de se ter apenas 1 produto, ela apresenta um nicho de negócios com o uso otimizado dos biorrecursos (CHANDEL et al., 2018).

Outro exemplo de integração é a combinação de operações unitárias, como fermentadores e destiladores no processo de separação *in situ* do EtOH. O aprimoramento, do método ideal de recuperação do produto, demanda um esforço significativo na etapa final de engenharia desse processo, o que afeta diretamente o custo, as dimensões dos equipamentos e o descarte de resíduos. Uma vez integrados os processos, a fermentação é afetada diminuindo a inibição das cepas fermentadoras pelo EtOH e a destilação é favorecida pela diminuição de energia necessária em seu processo (CHANDEL et al., 2018).

A utilização completa de todos os recursos disponíveis torna-se ainda mais importante devido às limitações logísticas de transporte e armazenamento da biomassa. Ao contrário do petróleo, que pode ser transportado facilmente por meio de dutos, a biomassa tem baixa densidade, pode apresentar umidade e ocupa considerável espaço físico (SHAHID et al., 2021). Então a escolha da fonte de biomassa adequada e a rota química de produção, interferem diretamente no custo final do processo junto aos custos de instalação e operação da planta química.

3.2. Simulação do processo

O uso de softwares de simulação de processos é fundamental para estimar a viabilidade econômica e operacional de um projeto, já que eles permitem uma avaliação mais precisa e próxima da realidade (DE TOMMASO et al., 2020). Os simuladores disponíveis no mercado, como o Aspen Plus®, utilizam modelos matemáticos de cinética, termodinâmica e equilíbrios para criar inferências sobre possíveis rotas químicas de produção.

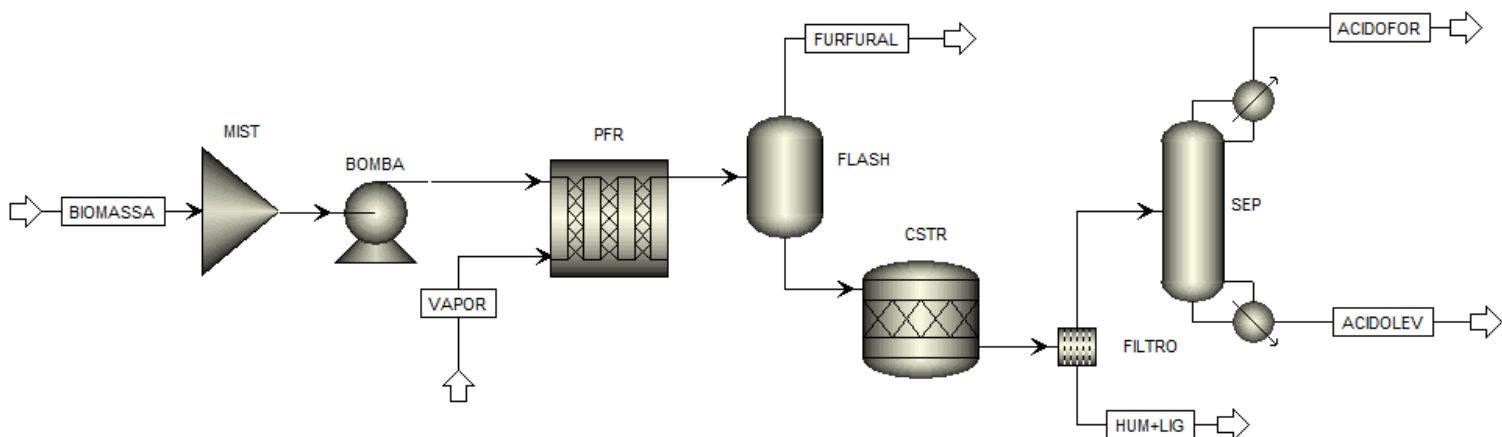
A simulação é um método de design conceitual do processo industrial. Este método de design de processos é fundamentado em diversas fontes, como os resultados de pesquisas básicas de desenvolvimento, dados provenientes da literatura científica, dados operacionais e a experiência acumulada na engenharia de dispositivos similares já existentes. O objetivo principal do design conceitual é identificar o melhor fluxo de processo e estimar as condições de projeto ideais. Durante este processo, diversas soluções são propostas, mas nem todas são viáveis ou eficientes.

No caso específico da esterificação dos levulinatos, o processo de produção só está disponível até a etapa de produção do ácido levulínico, por meio do processo conhecido como biofine. Nesse sentido, o uso de simuladores como o Aspen Plus® torna-se uma alternativa extremamente útil, já que permite a simulação completa do processo de esterificação e a avaliação da melhor situação de produção. Com isso, é possível obter uma estimativa mais precisa dos custos envolvidos, bem como identificar possíveis gargalos e otimizar o processo como um todo.

3.2.1. Biofine

O Biofine é um método para a produção de AL a partir de biomassa, que também resulta na produção de furfural, ácido fórmico, biocarvão e huminas como subprodutos (BOZELL et al., 2000; FITZPATRICK, 1997; KAPANJI; HAIGH; GÖRGENS, 2021; SIMAKOVA; MURZIN, 2016). A patente de Fitzpatrick descreve uma forma integrada de produção de AL e furfural, usando ácido sulfúrico a 3,5% de peso como catalisador, com um rendimento de 50 a 55% em massa dos principais produtos.

Esse método de produção envolve uma reação de dois estágios (FIGURA 4), onde os açúcares pentoses e hexoses são hidrolisados com ácido a 1-5% do peso em um reator a 210-230°C e 15-30 bar, convertendo-se em HMF, furfural, ácido fórmico e biocarvão. O furfural é coletado como gás, enquanto os outros componentes seguem para um segundo reator que transforma o HMF em AL a 190-220°C e 10-15 bar.

Figura 4: Processo Biofine.

Fonte: O autor

Após as reações (FIGURA 4), os componentes são submetidos a processos de separação para obter os produtos. A Biofine Corporation demonstrou a eficácia desse processo em sua instalação em South Glens Falls, Nova York, onde foi possível produzir 1 tonelada de AL por dia. De acordo com algumas projeções, o custo final de produção é estimado em 0,00022 US\$.t-1, calculado com base na relação entre o valor total de produção e a taxa de produção. Esse valor reduzido, aliado a uma alta conversão de ácido levulínico - cerca de 80% da celulose inicial - abre possibilidades para explorar novas estratégias de produção de acetais e levulinatos como fontes promissoras na síntese de compostos de alto valor agregado.

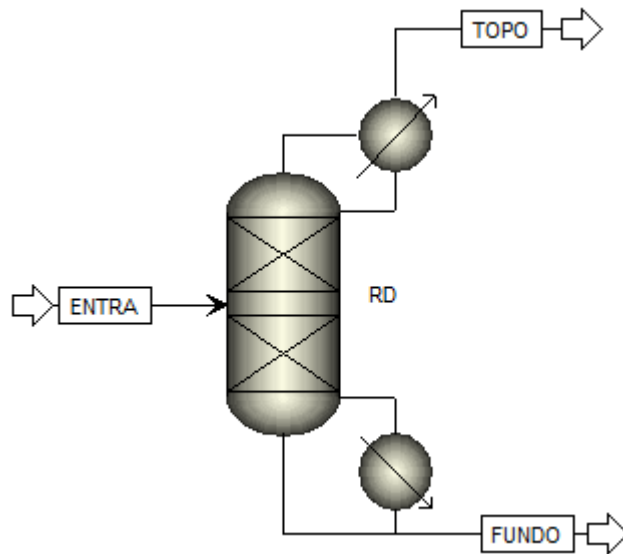
3.2.2. Simulação da produção de levulinatos

Apesar de poucos estudos relacionados a simulação da esterificação do AL, ao buscar na literatura (KIM; HAN, 2021; LEAL SILVA; MARIANO; MACIEL FILHO, 2021; SHRIKHANDE et al., 2020), os autores relatam que os principais obstáculos para alcançar a viabilidade técnica e econômica estão relacionados ao reator, que requer a adequação das condições de processo e a seleção do melhor catalisador, e à purificação do produto, que deve ser obtido com alta qualidade e pureza.

Kim & Han (2021) simularam a produção do levulinato de etila, usando como matéria prima a celulose e catalisador o ácido sulfúrico, e separou o processo em 3 etapas, a produção, recuperação de EtOH e purificação do levulinato. Na primeira etapa de simulação, foram usados misturadores, um reator de conversão e um separador para retirar o catalisador. Nas duas etapas seguintes a simulação foi constituída de destiladores, flashes, bombas e trocadores de calor, o que resultou em uma alta demanda energética, necessitando de medidas que integrassem o processo.

Em Shrikhande et al. (2020), focou principalmente na purificação do levulinato, investigando a implementação das técnicas de recompressão de vapor, recompressão de vapor multiestágio e flash de fundo avaliando seus gastos energéticos. Como resultado, observaram que o uso do flash de fundo junto a coluna de destilação reativa, reduziram o gasto anual em 58,76% e o valor de serviço de aquecimento em 61%, resultando em uma menor emissão de gás carbono, obtendo um preço final de 6,6 dólares por kg de LE.

Atualmente, a proposta de integrar as operações unitárias do reator e separação oferece uma solução para a integração energética. Essa abordagem permite reagir e separar compostos simultaneamente, reduzindo significativamente o consumo de energia e garantindo a viabilidade técnica, econômica e ambiental dos processos. Uma técnica de integração energética amplamente utilizada é a destilação reativa (SOLIS-SANCHEZ et al., 2022), conforme ilustrado na FIGURA 5. Essa técnica permite que a reação química ocorra no centro da coluna, enquanto os produtos são separados nas seções de topo e fundo, realizando a reação e separação simultaneamente.

Figura 5: Destilação reativa.

Fonte: O autor.

As destilações reativas são altamente recomendadas para separar azeótropos e reações rápidas, especialmente quando há uma alta concentração de produtos que podem favorecer a formação de subprodutos indesejados, ou vice-versa. Por exemplo, durante a reação de esterificação, a formação de água pode diminuir o desempenho da reação, o que pode ser evitado usando a destilação reativa. Pesquisas recentes, como Solis-Sanchez et al., (2022) & Wu et al., (2021), sugerem que a destilação reativa pode levar a uma maior conversão final do produto, ao mesmo tempo que reduz o consumo de energia.

3.3. Otimização do processo

A otimização do projeto ideal para produzir e purificar os levulinatos, tanto no sistema convencional quanto no sistema de destilação reativa, é uma tarefa complexa devido à natureza não linear e multivariável do problema. Além disso, as funções objetivo utilizadas para a otimização geralmente apresentam múltiplos ótimos locais, o que dificulta ainda mais a convergência do processo. Devido à sua complexidade, é possível que a otimização falhe em alcançar a convergência desejada.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma técnica avançada de otimização que supera as limitações da otimização clássica, pois leva em conta os efeitos

combinados durante a otimização. Trata-se de uma das técnicas mais utilizadas para modelagem estatística e otimização de processos, permitindo uma análise precisa dos parâmetros e suas interações na resposta de interesse. O delineamento composto central (CCD) é um exemplo de excelente método experimental para otimização baseado na RSM, amplamente empregado para gerar modelos de resposta de superfície de segunda ordem, como confirmado em diversos estudos.

Na otimização para sistemas envolvendo a reação e purificação, deve-se restringir a pureza final dos produtos e buscar minimizar a função objetivo o consumo de serviços (reboiler duty) do processo. Esta função está ligada ao número de estágios para a coluna de destilação (N), o estágio de alimentação da coluna (N_f), a taxa de refluxo (RR), a taxa de fluxo do destilado (D), a taxa de fluxo de fundo (B), o tempo de residência no reator (τ), o holdup (H), os estágios reativos (RS), o diâmetro da coluna (φ) e a temperatura do reator (T) (SOLIS-SANCHEZ et al., 2022).

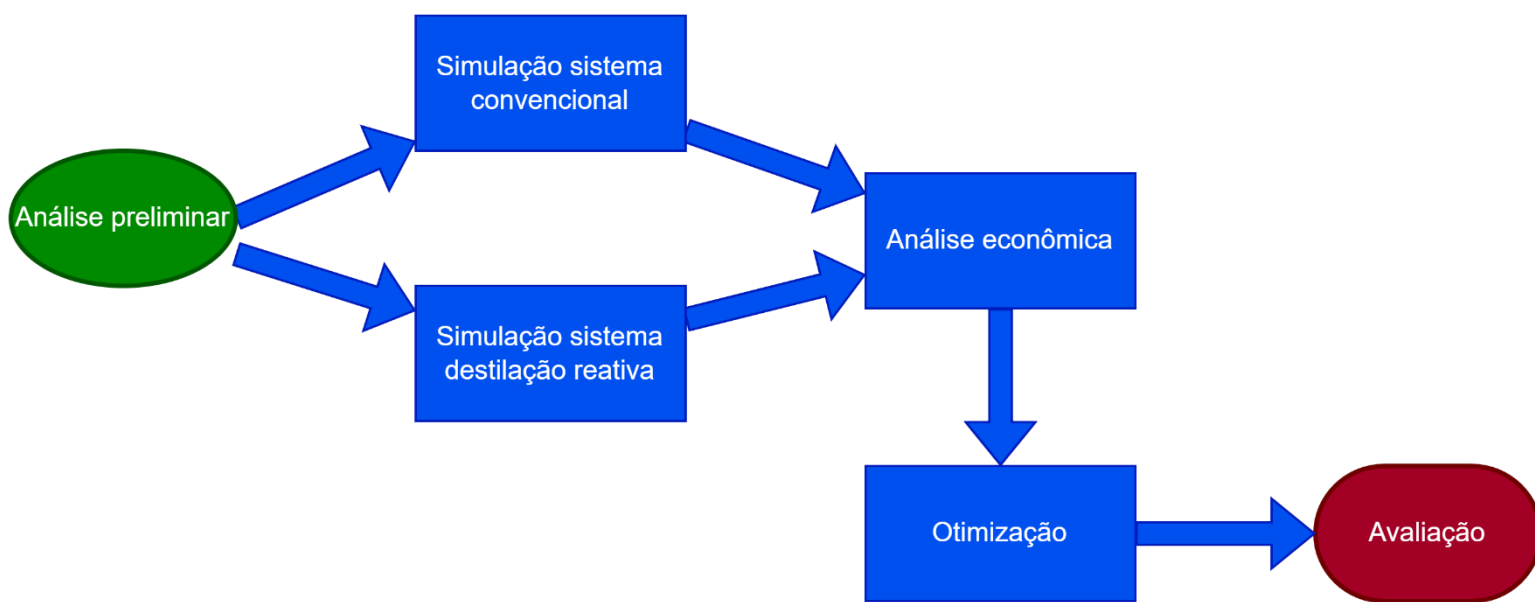
4. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da simulação de uma reação química, usando a simulação de processos, necessita ser descrito o mais detalhado possível, garantindo a sua reprodutibilidade e maior similaridade ao processo real. Esta seção mostra todo embasamento teórico e etapas para se atingir o resultado na execução do trabalho.

4.1. Descrição inicial do processo

Os levulinatos são formados pela esterificação do ácido levulínico na presença de um álcool e este foi o ponto central deste projeto. Está simulação foi feita em dois sistemas, o convencional e integrando o reator e a coluna de destilação, a destilação reativa. Deste modo, pode-se comparar os resultados econômicos resultantes do processo.

Figura 6: Esquema das etapas do projeto.



Fonte: O autor.

Como descrito pelo esquema das etapas do projeto, FIGURA 6, inicialmente foi feita uma análise preliminar, a fim de estabelecer as condições para a elaboração das simulações

do sistema convencional e destilação reativa utilizando o etanol como álcool. Uma vez que se tenha uma simulação base, esta mesma simulação de destilação reativa foi elaborada para o butanol.

Posteriormente, utilizando o simulador de processos Aspen plus, foram elaboradas as estruturas dos processos do sistema convencional e destilação reativa que forneceram informações para análise econômica. Uma vez estimadas as condições de processo e a análise econômica, foi aplicado o planejamento fatorial, a fim de otimizar o processo final.

4.2. Análise preliminar

A análise preliminar consistiu na avaliação inicial das condições experimentais, variáveis envolvidas e possíveis mecanismos reacionais que influenciam nos resultados esperados. Esse estágio identificou parâmetros críticos, como temperatura, pressão, concentração dos reagentes e tempo de reação, que afetam diretamente o rendimento e a seletividade dos produtos. Além disso, permitiu antecipar desafios técnicos e ajustar metodologias antes da execução completa dos experimentos, garantindo maior eficiência e confiabilidade nos dados obtidos. Assim, a análise preliminar serviu como uma base para o planejamento detalhado do estudo, contribuindo para a definição clara dos objetivos e hipóteses de pesquisa.

4.2.1. Determinação de parâmetros do modelo termodinâmico

O processo foi simulado usando o software Aspen plus 12 (ASPENTCH, Inc., 2014, BEFORD, EUA). Os dados dos componentes podem ser encontrados no banco de dados do Aspen Plus PURE32. No sistema foi usado a determinação do coeficiente de atividade do líquido, por meio do modelo Non-random two-liquid (NRTL) e as relações para a fase gasosa foi usado o modelo Hayden-O'Connell (HOC), seguindo o estudo de Novita et al. (2017).

4.2.2. Determinação de parâmetros do modelo cinéticos

Os parâmetros cinéticos da reação de esterificação para a simulação foram obtidos de estudos disponíveis na literatura, coletados durante a fase de análise preliminar. É conhecido que a reação de esterificação do ácido levulínico ocorre em superfícies ácidas por meio de

adsorção e do subsequente ataque nucleofílico do álcool. A taxa da reação (r_a) para a esterificação do ácido levulínico (VII), uma reação de primeiro grau, é descrita pela equação (III).

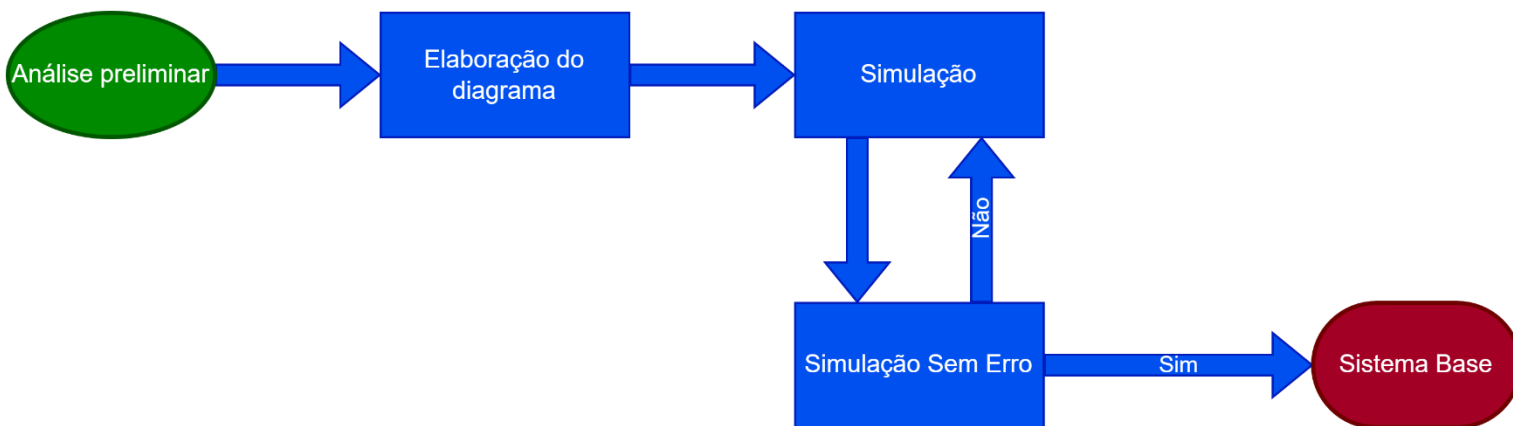
$$-r_a = k_1 \left(a_{AL} a_{\text{álcool}} - \frac{a_{\text{Levulinato}} a_{H_2O}}{k_c} \right) \quad (\text{VII})$$

Onde a representa o coeficiente de atividade, k_c a constante de equilíbrio (k_1/k_2). Assim, as equações que descrevem as constantes das reações direta e inversa são expressas por meio da equação (V) de Arrhenius (SHRIKHANDE et. al., 2020).

4.3. Simulações sistemas convencional e destilação reativa

As simulações foram criadas usando como base os processos químicos de Kim & Han (2021), Shrikhande et al. (2020), Du et al. (2022) e Novita et al. (2018). Primeiramente, realizou-se uma análise preliminar para coletar os dados cinéticos específicos de cada tipo de álcool. Em seguida, os equipamentos foram configurados para operar nas condições definidas nos estudos de referência, permitindo a geração de um diagrama inicial do processo. Caso a simulação obtida apresentasse erro, ajustes foram realizados em parâmetros-chave, como a vazão, até que se alcançasse uma configuração adequada para a simulação base, de forma iterativa como demonstrado na FIGURA 7.

Figura 7: Esquema das etapas de uma simulação.



Fonte: O autor.

O procedimento apresentado na FIGURA 7 foi replicado para três abordagens distintas: simulações convencionais, destilação reativa e utilização de diferentes álcoois. Na simulação convencional, foi adotado um reator do tipo CSTR, dimensionado para garantir 100% de conversão do reagente limitante. Já na simulação com destilação reativa, utilizou-se o módulo RadFrac, que desempenha simultaneamente as funções de reator e coluna de separação.

4.4. Análise econômica

A análise econômica foi realizada considerando os custos de matéria-prima, equipamentos e utilitários resultando no custo do produto. Para a estimativa dos custos dos equipamentos, balanços de massa e energia, e as utilidades utilizadas no processo, o Aspen fornece uma análise detalhada. Com base nessas informações, a análise econômica foi realizada, seguindo a metodologia da planilha em Excel proposta por Peters, Timmerhaus e West (2003). A análise contou com as seguintes etapas:

- i. Obteve o gasto total com equipamentos fornecidos pelo ASPEN e este valor foi utilizado na aba da planilha de “Capital Inv”. Assim é calculado o capital fixo e o capital de giro;
- ii. Na aba de “Material & Labor” foram adicionados o valor da matéria prima com suas respectivas vazões;
- iii. Na aba de “Utilities”, foram adicionadas as informações de vapor de água, água e eletricidade em suas unidades apropriadas;
- iv. Na aba de “Evaluation” foi possível calcular o custo do produto para um ROI de 3,6. Este é o valor de referência proposto pelo autor.

Assim ao final é possível ver informações como fluxo de caixa, rentabilidade, tempo de pagamento, retorno do investimento e retorno líquido para o valor do preço final encontrado para o produto.

4.5. Análise estatística das condições de operação

Tendo o valor mínimo do produto gerado como função objetivo, as variáveis estudadas neste trabalho foram concentração inicial do álcool, taxa de refluxo da coluna de destilação reativa e taxa de refluxo da coluna de separação. A faixa desses parâmetros foi escolhida com base nos valores possíveis a serem simulados para cada reação. A escolha desses graus de liberdade foi realizada com base nos seguintes critérios.

- i. A quantidade de reagentes interfere diretamente na formação de produtos;
- ii. A etapa de separação desempenha um papel crucial na garantia da pureza final do produto. Geralmente, é considerada a etapa mais onerosa do processo, uma vez que envolve técnicas e equipamentos específicos para remover impurezas e subprodutos indesejados, assegurando que o material final atenda aos padrões de qualidade exigidos;
- iii. No estágio de destilação reativa, ocorre simultaneamente a reação química e a separação dos produtos formados. Essa integração permite otimizar a taxa de reação, pois a remoção contínua dos produtos desloca o equilíbrio químico, favorecendo a conversão dos reagentes em produtos desejados.

Para determinar a resposta mínima do preço final do levulinato, foi aplicado um modelo de planejamento composto central para 3 variáveis (TABELA 3). Como a simulação não apresenta variação de uma simulação para outra nos mesmos valores, foi considerado apenas 1 ponto central na análise. Esse modelo permitiu avaliar a influência das variáveis de operação sobre a resposta do sistema. As análises foram realizadas utilizando o software Statistica 13.3 (TIBCO Software Inc., 2017).

Tabela 3: Estrutura codificada do planejamento de composto central das Simulações.

	Concentração de Álcool (kmol/hr)	Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa	Taxa de Refluxo da coluna de separação
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

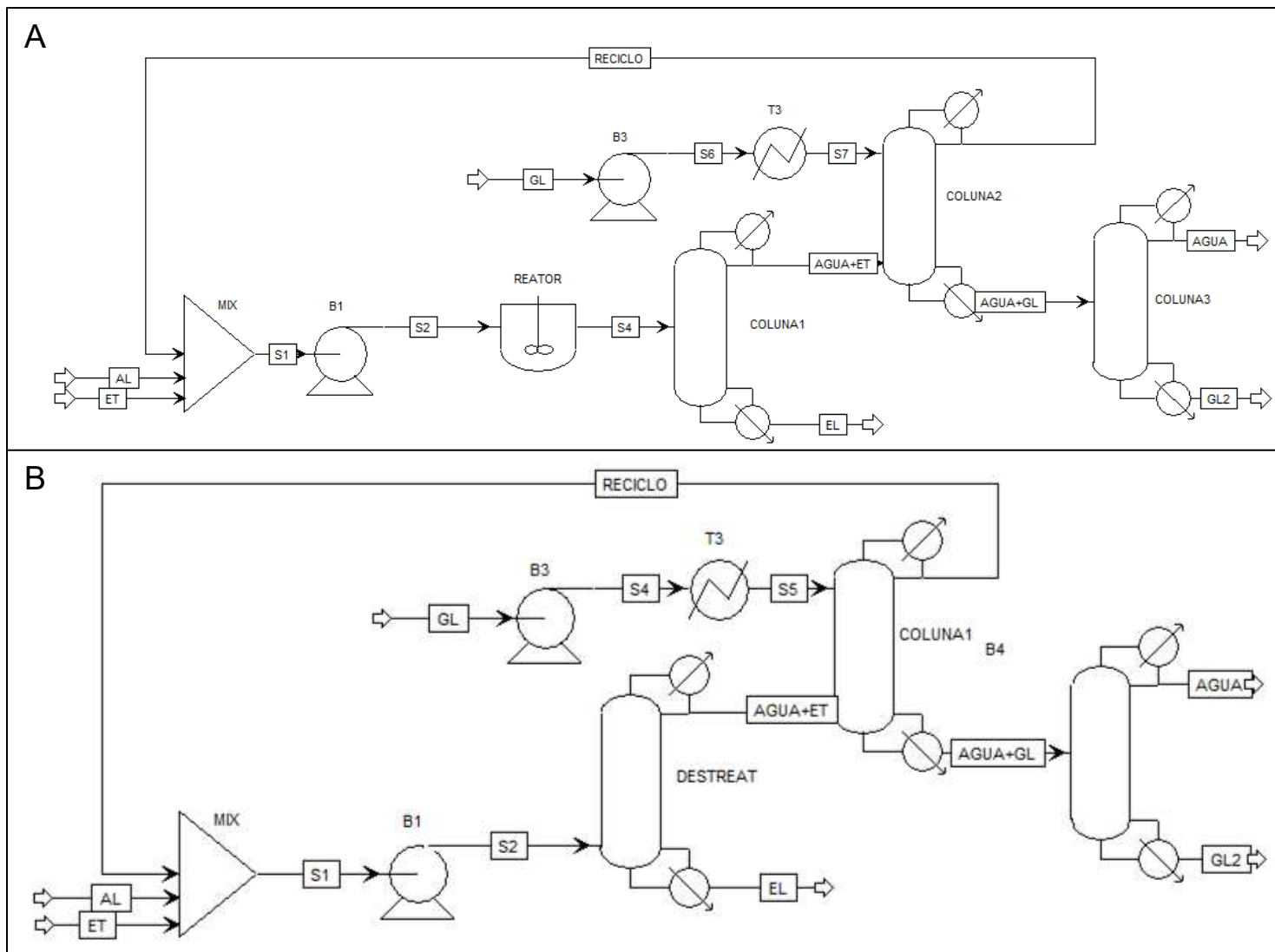
Nesta seção, são apresentados e analisados os principais resultados obtidos na simulação dos levulinatos. Os dados são discutidos de forma crítica, desde a análise preliminar até o preço final do produto. Além disso, são exploradas possíveis explicações para os comportamentos identificados, comparando-os com referências teóricas e estudos prévios. Essa abordagem permite uma compreensão aprofundada dos fenômenos observados e embasa a validação das estratégias adotadas durante o experimento.

5.1. Análise preliminar

Durante a análise preliminar, foram coletados dados referentes à reação catalisada por heteropoliácidos, seguindo os parâmetros cinéticos estabelecidos por Da Silva et al., (2021) & Vilanculo, Leles; Da Silva (2020). Neste estudo, a reação foi conduzida utilizando etanol e ácido levulínico na presença do catalisador $H_4SiW_{12}O_{40}$ e o $Sn_{1.5}PW_{12}O_{40}$, com o etanol em excesso. Ao final do processo, obtém-se uma mistura composta por água, levulinato de etila e etanol. Observa-se que, na maioria dos sistemas, o maior desafio econômico está associado à etapa de separação dos componentes, que frequentemente representa o maior custo do processo.

Inicialmente, foram projetadas duas configurações de processo: uma planta convencional (A) e uma planta de destilação reativa (B), conforme descrito na metodologia e ilustrado na FIGURA 8. Contudo, a separação dos componentes por meio de uma coluna de destilação simples revelou-se inviável, devido à formação de um azeótropo entre água e etanol, com aproximadamente 4%/96% de pureza, o que dificulta a separação eficiente.

Figura 8: Sistema convencional (A) e com destilação reativa (B) para produção de levulinatos.



fonte: o autor

A necessidade de introduzir um terceiro componente para romper o azeótropo entre água e etanol foi destacada por Wang et al. (2025) e Slak et al. (2022), que exploraram sistemas de destilação extrativa para melhorar a eficiência da purificação de etil levulinato, utilizando o glicerol como solvente de arraste. Deste modo, as simulações foram desenvolvidas com a introdução de um terceiro componente que possibilitasse a saída mais pura dos compostos utilizando a técnica de destilação extrativa. Esse componente adicional

permitiu separar os produtos e gerar um etanol mais puro, que poderia ser reciclado no processo, reduzindo assim a perda de reagentes e melhorando a eficiência do sistema.

Slak et al. (2022) analisaram processos intensificados para otimização de separação em reações catalíticas, ressaltando que sistemas com excesso de etanol frequentemente enfrentam desafios significativos durante a purificação e que catalisadores ácidos sólidos, como os heteropoliácidos, são a abordagem mais promissora. Portilla-Zuñiga et al. (2020) demonstraram que catalisadores heteropoliácidos suportados em sílica podem oferecer eficiência significativa em sistemas alternativos, simplificando processos de purificação.

Esse processo, contudo, caracteriza-se por uma elevada complexidade operacional, envolvendo etapas adicionais, como o reciclo e a separação do solvente empregado na extração reativa. Tais exigências não apenas ampliam a complexidade técnica, mas também elevam substancialmente os custos finais do processo, tornando-o menos competitivo. Mesmo com a adoção de tecnologias integradas, como a destilação reativa, a análise econômica revelou uma viabilidade limitada, evidenciando desafios na implementação prática.

Ademais, o sistema demonstrou alta sensibilidade a variações nas condições operacionais, como flutuações na vazão, que geraram inconsistências durante as simulações realizadas. Essa característica intrínseca compromete significativamente o uso de ferramentas de otimização, como a análise de superfícies de resposta, dificultando o desenvolvimento de estratégias robustas para a melhoria do processo.

Em Novita et al. (2017), foi proposto dois sistemas energeticamente eficiente utilizando a destilação reativa. O primeiro sistema consistiu na reação em excesso de AL e a segunda, chamada de limpa, com o equilíbrio entre os solventes. O autor verificou que a abordagem em excesso foi melhor que o limpo em termos de TAC e gasto energético.

Diante desse panorama, foi investigada uma abordagem alternativa que envolvia a utilização de ácido levulínico em excesso. Essa estratégia fundamenta-se no fato de o ácido levulínico apresentar baixa afinidade tanto com a água quanto com o levulinato formado, o que simplifica significativamente a etapa de purificação do produto. Contudo, uma análise mais detalhada revelou uma oportunidade para estudos futuros na literatura: poucos estudos exploram o emprego de heteropoliácidos como catalisadores nesse tipo de sistema sendo a maioria focada em reações com álcool em excesso. Essa limitação inviabilizou a aplicação

dos heteropoliácidos como catalisadores nessa nova configuração, apesar de seu reconhecido alto de rendimento e do potencial inovador que apresentam.

Essa observação levou a uma reflexão mais ampla: muitos estudos concentram-se no desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes, mas frequentemente negligenciam o impacto das etapas subsequentes de separação e purificação. Esse desalinhamento evidencia a uma oportunidade quando se tem uma abordagem integrada, que considere tanto em aprimorar a eficiência da catalise quanto as etapas posteriores, resultando em processos economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

Ao explorar a literatura disponível, identificaram-se outros catalisadores capazes de operar em condições de equilíbrio reacional, oferecendo uma via promissora para trabalhar com o ácido levulínico em excesso. Assim, para a simulação inicial, foram adotados os parâmetros cinéticos propostos por Shrikhande et al. (2020), abrindo caminho para uma nova perspectiva na otimização do processo.

5.2. Simulações Base

Neste estudo, foi desenvolvido e analisado um sistema convencional comparado a um sistema com destilação reativa, ambos voltados para a produção de levulinato de etila. Os sistemas foram alimentados com 100 mol/h de etanol e 100,1 mol/h de ácido levulínico, adicionados em um misturador. Em seguida, uma bomba e um aquecedor foram utilizados para garantir que os reagentes entrassem no processo em condições operacionais controladas e estáveis, de 1 atm e temperatura ambiente.

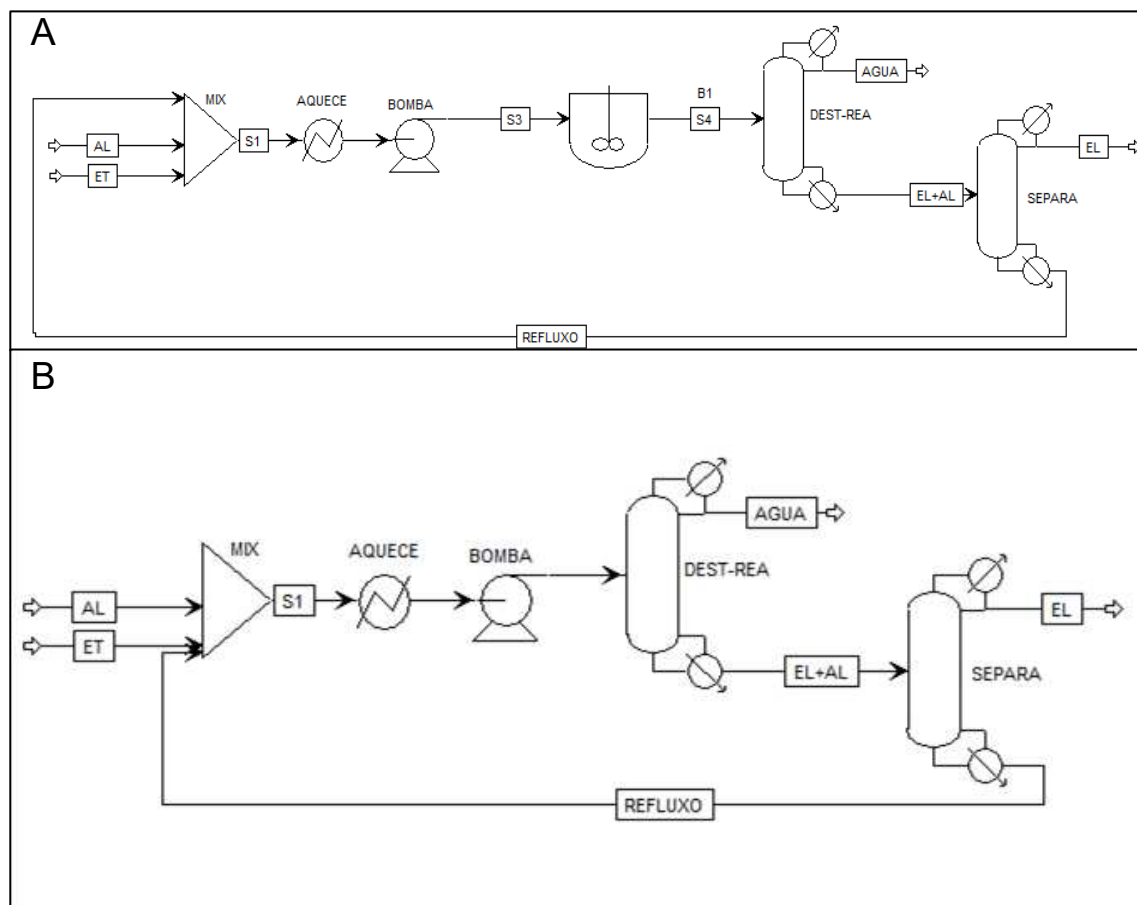
No sistema convencional, o fluxo de reagentes foi direcionado para um reator CSTR (Reator de Tanque Agitado Contínuo), onde ocorreu a reação química. Após a reação, os produtos foram enviados para uma primeira coluna de separação, destinada a remover a água do sistema. Esta coluna operou com especificações de 52 pratos, alimentação no prato 10, uma razão de refluxo de 2 e uma razão de destilado de 100,1Kmol/h, garantindo a eficiência na separação da fase aquosa.

Por outro lado, no sistema de destilação reativa, os reagentes foram diretamente alimentados em uma coluna de destilação reativa. Neste tipo de sistema, a reação e a

separação ocorreram simultaneamente dentro da coluna, otimizando o processo ao remover a água à medida que os compostos interagem. A coluna foi configurada com 52 pratos, alimentação no prato 10, uma razão de refluxo de 2 e uma razão de destilado de 100,1Kmol/h.

Após essas etapas iniciais, tanto no sistema convencional quanto no de destilação reativa, os fluxos contendo ácido levulínico em excesso e o levulinato de etila foram encaminhados para uma segunda coluna de destilação. Essa coluna final teve a função de separar o excesso de ácido levulínico do produto desejado. Com 18 pratos, alimentação no prato 12, uma razão de refluxo de 1,5 e uma razão do reboiler de 16, a coluna permitiu que o ácido levulínico retornasse ao processo como reagente reciclado, enquanto o levulinato de etila foi coletado como produto. O Sistema completo pode ser observado na FIGURA 9.

Figura 9: Simulações base do processo convencional (A) e destilação reativa (B).



Fonte: O autor

Ao simular os sistemas da FIGURA 9, a primeira observação é a simplicidade quando comparado ao sistema em que o etanol está em excesso (FIGURA 7). Neste caso, diminuiu-se a quantidade de colunas de destilação, não mais necessário a inserção de um novo componente para arrastar e separar os componentes e a necessidade de implementação de um novo refluxo para coletar o solvente de arraste. Todas estas estruturas extras influenciariam no valor final do produto, já que na planilha leva-se em consideração o valor gasto em equipamentos, utilidades e reagentes iniciais.

Com a simulação dos sistemas convencional e destilação reativa, é possível destacar as vantagens e limitações de cada um. A destilação reativa demonstrando maior integração entre reação e separação, o que pode levar a ganhos em eficiência energética e redução de

equipamentos, enquanto o sistema convencional oferece maior flexibilidade operacional para ajustes específicos.

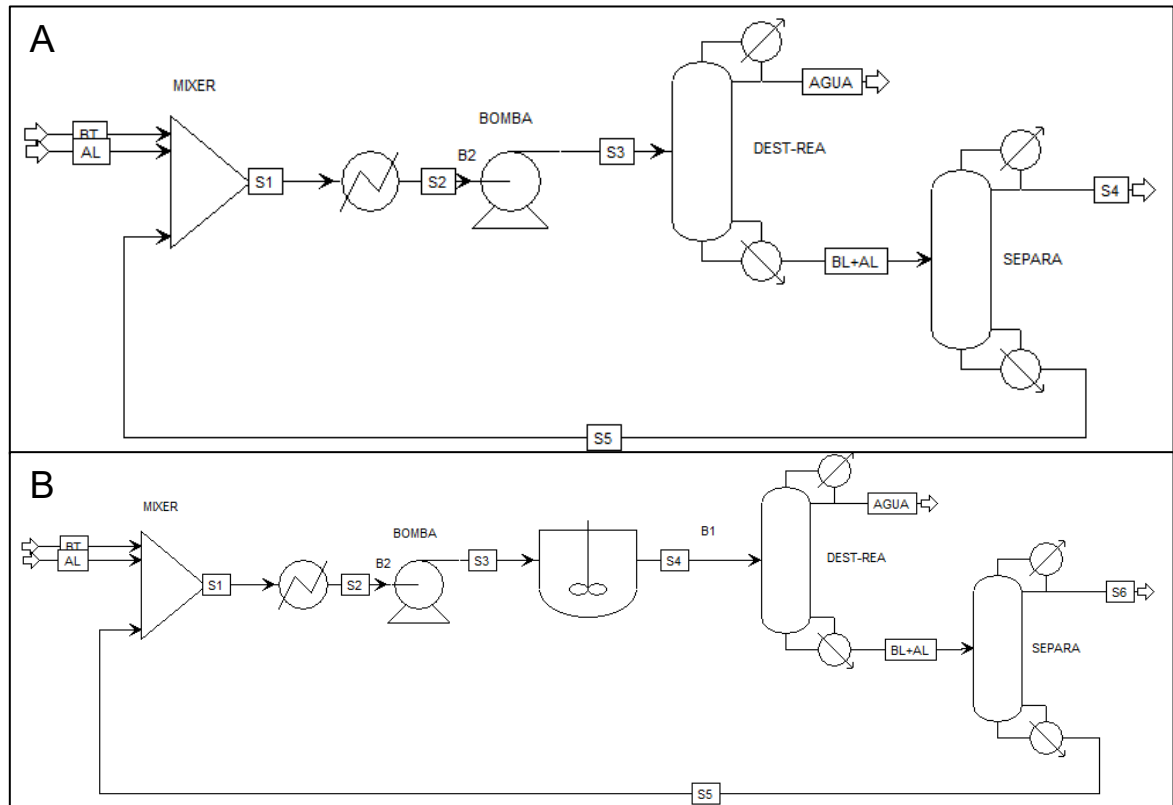
Em alguns processos, são relatados um ganho de 40-60% menos do custo de investimento e operação, supera limitações de equilíbrio, simplifica alguns processos complexos, menor desperdício energético e subprodutos, melhora na pureza do produto, eficiente em sistemas que ocorre degradações térmicas, aumenta a taxa da reação e conversão, alta seletividade, realizar separações difíceis e realiza a integração de energia in-situ quando se usa em seu processo a coluna de destilação reativa (KISS et al, 2020).

O sistema apresentado na FIGURA 9, para o modelo convencional, teve um gasto anual com utilidades estimado em 2.434.900 USD e um custo de equipamentos de 1.988.400 USD. No caso da destilação reativa, os valores foram ligeiramente superiores, com um gasto anual de 2.545.770 USD em utilidades e 2.019.400 USD em equipamentos. Para este sistema simplificado, a diferença entre os dois cenários foi relativamente pequena.

5.2.1. Simulações Butanol

Seguindo a metodologia de simulação utilizada para o etanol, foi criada uma planta simulada considerando o butanol como reagente inicial (FIGURA 10). Nesse novo sistema, o etanol foi substituído pelo butanol, e a reação seguiu os parâmetros fornecidos por Kokare et al. (2018). Na coluna de separação, a razão de refluxo foi ajustada para 0,85 e a razão de reboiler para 15.

Figura 10: Simulação do sistema para o butanol, convencional (A) e destilação reativa (B).



Fonte: O Autor.

No sistema apresentado na FIGURA 10, para o modelo convencional, o gasto anual com utilidades foi estimado em 2.843.240 USD, enquanto os equipamentos tiveram um custo de 3.977.100 USD. Para o sistema de destilação reativa, os gastos foram ligeiramente maiores, com 2.892.480 USD anuais em utilidades e 4.066.100 USD em equipamentos. Assim como no caso do etanol, a diferença entre os custos dos dois sistemas foi relativamente pequena.

No entanto, ao comparar os valores de utilidades e equipamentos fornecidos pelo Aspen para o butanol em relação ao etanol, observou-se um aumento significativo nos custos. O gasto anual com utilidades foi aproximadamente 400.000 USD maior, enquanto o custo dos equipamentos aumentou cerca de 100.000 USD. Este comportamento era esperado, pois

o butanol possui uma cadeia carbônica mais longa, exigindo maior energia para sua volatilização, o que reflete diretamente nos custos de operação e equipamentos.

5.3. Análise econômica e estatística

Este tópico abrange as análises econômicas e a aplicação da metodologia de superfície de resposta no sistema envolvendo etanol e butanol. A superfície de resposta foi utilizada para identificar o ponto mínimo do preço do produto, permitindo a integração dessas duas análises. Com essa abordagem conjunta, foi possível representar graficamente o comportamento do sistema em resposta à variação dos níveis das variáveis operacionais. Além disso, o método possibilitou determinar de forma eficiente os valores mais adequados para alcançar um dos pontos de mínimo econômico, promovendo uma compreensão clara e visual do desempenho do processo.

5.3.1. Sistema com etanol

A análise de superfície de resposta foi conduzida com base nos níveis codificados apresentados na TABELA 3. Esses níveis incluem os valores reais do processo para a concentração de etanol e as taxas de refluxo das colunas de destilação reativa e separação. O objetivo principal foi identificar o ponto crítico do sistema, minimizando o preço do produto.

Tabela 4: Níveis decodificados da simulação do etanol.

	Nível -1	Nível 0	Nível 1
Concentração de Etanol (kmol/hr)	100	120	140
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa	0,35	0,85	1,35
Taxa de Refluxo da coluna de separação	0,5	1	1,5

A análise de ANOVA (TABELA 5) revelou que todas as variáveis tiveram impacto significativo no modelo, com exceção do termo quadrático associado à taxa de refluxo da coluna de destilação reativa. Isso destaca a influência predominante da concentração de etanol e da taxa de refluxo da coluna de separação no preço final do produto.

Além disso, o modelo ajustado apresentou um ajuste de 0,906 e um R^2 de 0,9624, indicando uma excelente adequação do modelo aos dados experimentais e capacidade preditiva para os níveis avaliados.

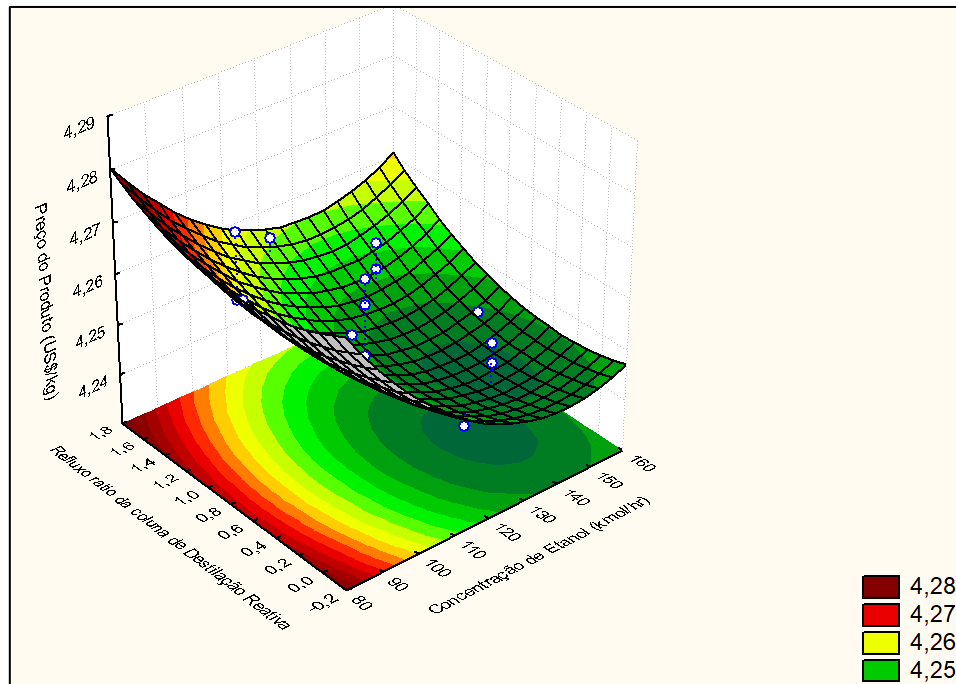
Tabela 5: Teste de ANOVA das amostras de etanol

	t	p	Coefficiente
Intercessão	2410,188	0,0000	4,2455
Concentração de Etanol (kmol/hr) (L)	-9,228	0,0000	-0,0062
Concentração de Etanol (kmol/hr) (Q)	4,244	0,0054	0,0034
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa (L)	3,513	0,0126	0,0023
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa (Q)	2,245	0,0659	0,0018
Taxa de Refluxo da coluna de separação (L)	4,143	0,0060	0,0028
Taxa de Refluxo da coluna de separação (Q)	5,475	0,0015	0,0044

O estatística possibilitou a geração de gráficos tridimensionais que ilustram o comportamento do sistema para diferentes níveis das variáveis analisadas (FIGURA 11). O gráfico gerado evidencia que o ponto crítico identificado corresponde a um ponto de mínimo, indicando as condições operacionais ideais para reduzir o preço final do produto.

Com estas informações, o software forneceu um ponto crítico onde a concentração de etanol teve o valor de 139,20 kmol/h, a taxa de refluxo da coluna de destilação de 0,44 e a taxa de refluxo da coluna de separação de 0,95. Sob essas condições, o preço mínimo estimado para o produto foi de 4,24 dólares.

Figura 11: Superfície de resposta do etanol.



Fonte: o Autor.

A análise integrada do custo com a superfície de resposta evidenciou que o modelo proposto é não apenas adequado, mas também confiável para prever os efeitos das variáveis no preço do produto. Dentre os fatores analisados, a concentração de etanol e a taxa de refluxo na coluna de separação se destacaram como os mais influentes no impacto econômico, reafirmando sua importância no controle e na otimização do sistema.

Nos estudos tradicionais, a abordagem mais comum para determinar o menor custo do produto, baseia-se em simulações repetitivas, adotando um modelo de tentativa e erro, até que um valor mínimo seja obtido (SOLIS-SANCHEZ et. al., 2022) ou são simulados pontos em uma condição específica que leva a avaliação final (SRIKHANDE et. al., 2020). Embora funcional, essas metodologias geralmente desconsideram análises estatísticas robustas, limitando a precisão e a confiabilidade dos resultados, não explorando o espaço amostral de possibilidades, e exigindo maior esforço de análise.

Por outro lado, a abordagem apresentada neste estudo, baseada na superfície de resposta e em análises estatísticas integradas, oferece uma abordagem inovadora. A representação gráfica do modelo não apenas permite a visualização clara dos efeitos das variáveis, mas também identifica o ponto de operação mais eficiente de maneira direcionada

e fundamentada em estatísticas rigorosas. Essa abordagem possibilita encontrar um preço mínimo local mais confiante, reduzindo incertezas e garantindo que as condições operacionais ideais estejam baseadas em evidências quantitativas robustas.

O preço final estimado para o levulinato de etila, de 4,24 dólares por kg, apresenta-se como um valor elevado para um biocombustível candidato a substituir a gasolina ou mesmo o etanol. Durante a análise econômica, constatou-se que o custo do ácido levulínico, utilizado como matéria-prima principal, representa 87,26% do valor total do produto (MADE-IN-CHINA, [s.d.]). Esse dado evidencia que o alto preço do ácido levulínico é o principal responsável pelo elevado custo do levulinato de etila.

Estudos recentes apontam que o uso de biomassa e o investimento em fontes renováveis são alternativas promissoras para a redução dos custos de produção do ácido levulínico. Essa perspectiva está fundamentada no baixo valor agregado das matérias-primas, como o bagaço de cana, e na viabilidade econômica de processos integrados em biorrefinarias (KODATE et. al., 2024; UKAWA-SATO et. al., 2023). Além disso, a ampla funcionalidade do ácido levulínico e sua aplicação em diversas indústrias, incluindo os setores farmacêutico e químico, têm impulsionado investimentos em maior escala de produção. Com o aumento projetado da capacidade produtiva, espera-se uma redução significativa no preço de mercado do ácido levulínico, que pode alcançar valores em torno de 1,11 dólares por kg nos próximos anos (KAPANJI et. al, 2021; MORAKILE et. al, 2022).

No Brasil, biorefinarias já utilizam a cana-de-açúcar para a produção de etanol verde, extraíndo o caldo da cana e convertendo os açúcares em etanol. O bagaço, por sua vez, é frequentemente queimado para geração de energia ou utilizado como ração animal (KAPANJI et. al, 2021; MORAKILE et. al, 2022). No entanto, uma alternativa promissora para o futuro é integrar uma biorefinaria que converta a celulose do bagaço em ácido levulínico, o que poderia reduzir significativamente os custos de produção. Essa integração com biorefinarias de etanol permitiria a produção do levulinato de etila, gerando um biocombustível de alta potência e queima limpa, promovendo avanços na geração dos combustíveis sustentáveis.

Dessa forma, a expectativa de uma redução futura no preço do ácido levulínico torna o uso do levulinato de etila uma alternativa cada vez mais viável como biocombustível. Com

custos reduzidos e a transição para práticas sustentáveis, o levulinato de etila pode se consolidar como um forte candidato à substituição de combustíveis fósseis no futuro.

5.3.2. Sistema com butanol

A análise de superfície de resposta foi conduzida com base nos níveis codificados apresentados na TABELA 3. Esses níveis incluem os valores reais do processo para a concentração de butanol e as taxas de refluxo das colunas de destilação reativa e separação. O objetivo principal foi identificar o ponto crítico do sistema, minimizando o preço do produto.

Tabela 6: Níveis decodificados da simulação do butanol.

	Nível -1	Nível 0	Nível 1
Concentração de Butanol (kmol/hr)	100	120	140
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa	0,35	0,85	1,35
Taxa de Refluxo da coluna de separação	0,5	1	1,5

A análise de ANOVA (TABELA 7) revelou que nem todas as variáveis tiveram impacto significativo no modelo. No entanto, observou-se uma relação não linear significativa entre a concentração de butanol (termo quadrático) e a taxa de refluxo da coluna de destilação reativa (termo quadrático) com a variável dependente. Além disso, a taxa de refluxo da coluna de separação apresentou um impacto linear significativo e negativo, indicando que seu aumento está associado a uma redução na variável dependente. Esses resultados destacam a influência predominante da concentração de etanol e da taxa de refluxo da coluna de destilação reativa no preço final do produto, com maior impacto associado às relações não lineares.

Além disso, o modelo ajustado apresentou um R^2 ajustado de 0,49 e um R^2 de 0,7985, indicando uma adequação moderada do modelo aos dados experimentais e uma capacidade preditiva limitada para os níveis avaliados.

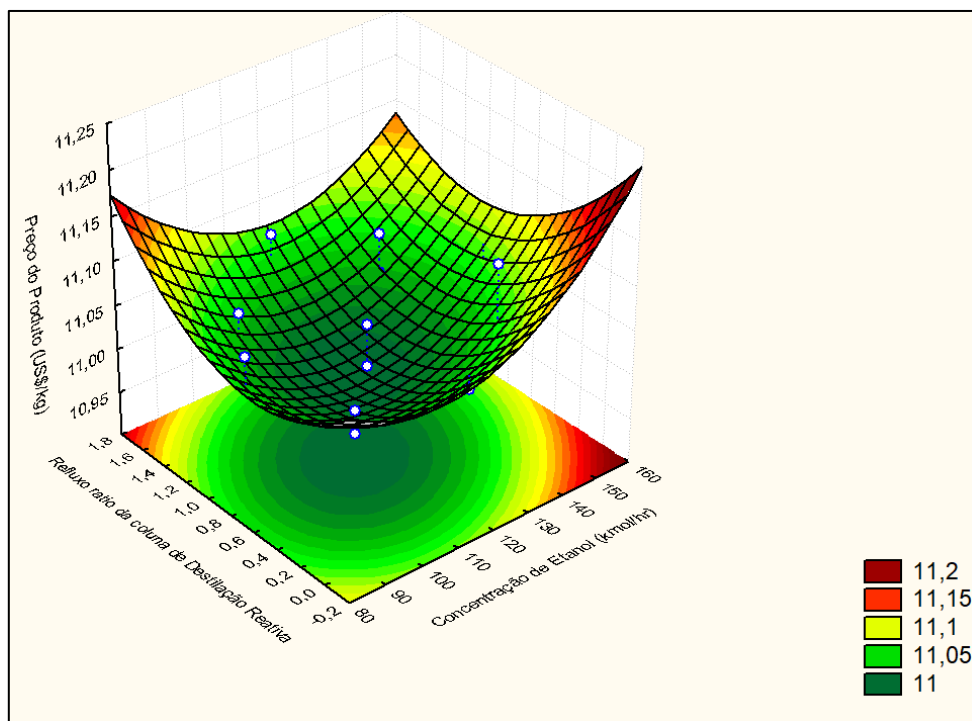
Tabela 7: Teste de ANOVA das amostras de butanol

	t	p	Coefficiente
Intercessão	628,73	0,0000	10,99116
Concentração de Etanol (kmol/hr) (L)	1,5142	0,180745	0,01016
Concentração de Etanol (kmol/hr) (Q)	2,6197	0,0396	0,02134
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa (L)	0,1352	0,089686	0,00091
Taxa de Refluxo da coluna de destilação reativa (Q)	2,5742	0,042096	0,02097
Taxa de Refluxo da coluna de separação (L)	-3,021	0,023366	0,02027
Taxa de Refluxo da coluna de separação (Q)	0,8039	0,452104	0,00655

O estatística possibilitou a geração de gráficos tridimensionais que ilustram o comportamento do sistema para diferentes níveis das variáveis analisadas (FIGURA 12). O gráfico gerado evidencia que o ponto crítico identificado corresponde a um ponto de mínimo, indicando as condições operacionais ideais para reduzir o preço final do produto.

Com estas informações, o software forneceu um ponto crítico onde a concentração de butanol teve o valor de 119,98 kmol/h, a taxa de refluxo da coluna de destilação de 0,79 e a taxa de refluxo da coluna de separação de 1,78. Sob essas condições, o preço mínimo estimado para o produto foi de 10,97 dólares.

Figura 12: Superfície de resposta do butanol.



Fonte: o Autor.

A análise integrada do custo com a superfície de resposta mostrou que o modelo desenvolvido é uma abordagem adequada e confiável para avaliar e direcionar a compreensão dos fatores e seus impactos no preço do produto. Entre os fatores avaliados, a concentração de butanol e a taxa de refluxo na coluna de separação se destacaram como os mais impactantes no aspecto econômico, reforçando sua relevância para o controle operacional e a otimização do processo.

O preço final estimado para o levulinato de butila, de 10,97 dólares por kg, é significativamente elevado, tornando-se um desafio para sua viabilidade como biocombustível substituto dos combustíveis atualmente utilizados. Assim como observado na produção de levulinato de etila, o principal fator responsável por esse alto custo é o preço do ácido levulínico, que compõe grande parte do custo total do produto. No caso do levulinato de butila, soma-se ainda o custo do butanol (LOJA QUÍMICA), que, diferentemente do etanol, não possui uma cadeia produtiva consolidada e altamente comercial no Brasil.

A produção de levulinato de butila enfrenta, portanto, desafios semelhantes aos do levulinato de etila, destacando a necessidade de avanços na infraestrutura e na integração das

biorefinarias no país. O fortalecimento das biorefinarias brasileiras, com maior investimento em tecnologias capazes de converter biomassa em ácido levulínico e butanol de forma eficiente e econômica, é essencial para reduzir os custos de produção e tornar esses compostos mais competitivos.

Avanços recentes sugerem que o fortalecimento das biorefinarias, aliado ao uso de biomassa barata, pode tornar o levulinato de butila economicamente viável. Pesquisas exploram a possibilidade de produzir levulinatos, como o levulinato de butila, de forma mais eficiente através de processos catalíticos otimizados, reduzindo custos e aumentando os rendimentos (SAJID et al., 2021). Além disso, a integração de tecnologias em biorrefinarias multifuncionais pode viabilizar economicamente o uso de butanol e ácido levulínico para produzir combustíveis mais limpos e de maior eficiência energética (LICRUSI, 2022).

Além disso, é necessário considerar o potencial de economia de escala. A ampliação das capacidades de produção e a maior disponibilidade de matérias-primas renováveis, como o bagaço de cana-de-açúcar, poderiam impactar positivamente os custos, tornando o levulinato de butila uma alternativa mais acessível como biocombustível sustentável. Dessa forma, o desenvolvimento de políticas públicas voltadas à bioeconomia e o estímulo à inovação tecnológica são fundamentais para viabilizar a produção em larga escala desses compostos no Brasil.

6. Conclusão

Este trabalho investigou a produção de levulinatos, com ênfase no levulinato de etila e no levulinato de butila, utilizando simulações realizadas no software Aspen Plus®. Por meio de análises econômicas detalhadas, foi possível identificar os custos associados à produção de ambos os compostos em sistemas convencional e de destilação reativa.

Na análise preliminar, foi identificado que os maiores desafios econômicos estão relacionados à separação dos produtos, especialmente no caso do levulinato de etila, devido à formação de azeótropos entre água e etanol. Ao adicionar um terceiro componente no sistema, foi possível fazer a separação, entretanto o processo adquire uma complexidade que pode ser contornado mudando a rota da reação para que o ácido levulínico ficasse em excesso e não o etanol.

Foi proposta uma avaliação comparativa entre o sistema convencional e o de destilação reativa. Embora diversos estudos apontem vantagens significativas da destilação reativa sobre o sistema convencional, especialmente devido à integração energética, os custos dos equipamentos e utilidades apresentaram resultados semelhantes neste estudo.

Simulações base foram criadas então, utilizando a reação de etanol com ácido levulínico em excesso e formando o levulinato de etila. Os pontos mínimos de operação encontrados para o levulinato de etila foram uma concentração de etanol de 139,20 kmol/h, taxa de refluxo da coluna de destilação de 0,44 e taxa de refluxo da coluna de separação de 0,95, resultando em um custo mínimo de 4,24 USD/kg.

No caso do levulinato de butila, os pontos mínimos encontrados foram uma concentração de butanol de 119,98 kmol/h, taxa de refluxo da coluna de destilação de 0,79 e taxa de refluxo da coluna de separação de 1,78, com custo mínimo de 10,97 USD/kg.

No caso do etanol, o custo de produção foi significativamente impactado pelo alto preço do ácido levulínico, que representa a maior parte do custo total do produto. A expectativa de redução no preço desse reagente, com o aumento de capacidade produtiva e a utilização de biomassa renovável, pode tornar o levulinato de etila mais competitivo no futuro. Já para o butanol, além do custo elevado do ácido levulínico, soma-se o preço do próprio álcool, que atualmente não possui uma cadeia produtiva consolidada no Brasil.

Estudos futuros devem focar na integração de tecnologias avançadas em biorrefinarias, explorando o uso de matérias-primas mais acessíveis e processos catalíticos otimizados. Essa abordagem pode reduzir os custos de produção e ampliar a viabilidade econômica desses compostos, fortalecendo sua competitividade como alternativas sustentáveis na transição para uma economia de baixo carbono.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAMGIR AHMAD, K. et al. A critical review on suitability and catalytic production of butyl levulinate as a blending molecule for green diesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 447, p. 137550, nov. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722030376>>.
- ALCOCER-GARCIA, H. et al. Coordinated markets for furfural and levulinic acid from residual biomass: A case study in Guanajuato, Mexico. **Computers and Chemical Engineering**, v. 156, 1 jan. 2022.
- BADGUJAR, K. C.; BADGUJAR, V. C.; BHANAGE, B. M. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. **Fuel Processing Technology**. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 jan. 2020
- _____. Lipase as a green and sustainable material for production of levulinate compounds: State of the art. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 5, p. 232–242, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.02.005>>.
- BHAT, N. S.; MAL, S. S.; DUTTA, S. Recent advances in the preparation of levulinic esters from biomass-derived furanic and levulinic chemical platforms using heteropoly acid (HPA) catalysts. **Molecular Catalysis**. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 abr. 2021
- CHAFFEY, D. R. et al. Conversion of levulinic acid to levulinate ester biofuels by heterogeneous catalysts in the presence of acetals and ketals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 293, 15 set. 2021.
- CHANDEL, A. K. et al. The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization. **Bioresource Technology**, v. 264, n. April, p. 370–381, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.004>>.
- CHRISTENSEN, E. et al. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4723–4733, 20 out. 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef2010089>>.
- CHUNG, S. et al. Conversion of furfuryl alcohol into alkyl–levulinates using solid acid catalysts. **Sustainable Chemistry for Climate Action**, v. 1, p. 100004, set. 2022.
- CUETO, J. et al. From lignocellulosic biomass to chemical precursors: Simultaneous valorization of furfural and levulinic acid over mesoporous acid catalysts. **Industrial Crops and Products**, v. 188, 15 nov. 2022.
- DA SILVA, M. J.; LOPES, N. P. G.; BRUZIQUESI, C. G. O. Furfural acetalization over Keggin heteropolyacid salts at room temperature: effect of cesium doping. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 133, n. 2, p. 913–931, 12 ago. 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11144-021-02025-5>>.
- DOUTHWAITE, M. et al. Transfer hydrogenation of methyl levulinate with methanol to gamma valerolactone over Cu-ZrO₂: A sustainable approach to liquid fuels. **Catalysis Communications**, v. 164, p. 106430, abr. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736722000358>>.

- GUPTA, D.; MUKESH, C.; PANT, K. K. Topotactic transformation of homogeneous phosphotungstomolybdic acid materials to heterogeneous solid acid catalyst for carbohydrate conversion to alkyl methylfurfural and alkyl levulinate. **RSC Advances**, v. 10, n. 2, p. 705–718, 2019.
- JANG, S. K. et al. An integrated biorefinery process for mandarin peel waste elimination. **Journal of Cleaner Production**, v. 371, 15 out. 2022.
- KAPANJI, K. K.; HAIGH, K. F.; GÖRGENS, J. F. Techno-economics of lignocellulose biorefineries at South African sugar mills using the biofine process to co-produce levulinic acid, furfural and electricity along with gamma valeractone. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, 1 mar. 2021.
- KATAKOJWALA, R.; VENKATA MOHAN, S. Multi-product biorefinery with sugarcane bagasse: Process development for nanocellulose, lignin and biohydrogen production and lifecycle analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 15 out. 2022.
- KAPANJI, Kutemba K.; HAIGH, Kathleen F.; GÖRGENS, Johann F. Techno-economics of lignocellulose biorefineries at South African sugar mills using the biofine process to co-produce levulinic acid, furfural and electricity along with gamma valeractone. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, p. 106008, 2021.
- KIM, S. et al. Integration in a depot-based decentralized biorefinery system: Corn stover-based cellulosic biofuel. **GCB Bioenergy**, v. 11, n. 7, p. 871–882, 1 jul. 2019.
- KISS, Anton A.; SMITH, Robin. Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. **Energy**, v. 203, p. 117788, 2020.
- KODATE, Ryota et al. Life cycle GHG emissions and economic viability of two levulinic acid production processes from biomass: A case study of Japan and Canada. **Cleaner Environmental Systems**, v. 14, p. 100222, 2024.
- KOKARE, Manali B.; RANJANI, V.; MATHPATI, C. S. Response surface optimization, kinetic study and process design of n-butyl levulinate synthesis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 137, p. 577–588, 2018.
- KUMAR, D. et al. Green solvent system for isolation of biopolymers from *Mentha arvensis* distilled biomass and saccharification to glucose for the production of methyl levulinate. **Renewable Energy**, v. 194, p. 448–458, 1 jul. 2022.
- LEI, T. et al. Performance and emission characteristics of a diesel engine running on optimized ethyl levulinate–biodiesel–diesel blends. **Energy**, v. 95, p. 29–40, jan. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544215016229>>.
- LI, X. et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Industrial Crops and Products*. [S.l.]: Elsevier B.V. , 1 abr. 2019
- LICURSI, D. (2022). Advances in the catalytic conversion of biomass components to ester derivatives: Challenges and opportunities. **Catalysts**, 12(5), 455.
- LOJA QUÍMICA. Álcool butílico - nacional. Disponível em: <https://www.lojaquimica.com.br/materia-prima/nacional/alcool-butilico>. Acesso em: 01 jan. 2025.
- LOPES, N. P. G.; DA SILVA, M. J. Cesium partially exchanged heteropolyacid salts: efficient solid catalysts to produce bioadditives from the levulinic acid esterification with alkyl alcohols. **Reaction**

Kinetics, Mechanisms and Catalysis, n. 0123456789, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02310-x>>.

MADE-IN-CHINA. Levulinic acid. **Made-in-China.com**, [s.d.]. Disponível em: <https://www.made-in-china.com/productdirectory.do?subaction=hunt&style=b&mode=and&code=0&comProvince=nolimit&order=0&isOpenCorrection=1&org=top&keyword=&file=&searchType=0&word=levulinic+acid&log_from=4>. Acesso em: 01 outubro 2024.

MOHAN, A. et al. Liquid fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive. **RSC Advances**, v. 11, n. 17, p. 9807–9826, 2021. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=DORA08803J>>.

MORAKILE, Tumelo et al. Comparative techno-economic assessment of sugarcane biorefineries producing glutamic acid, levulinic acid and xylitol from sugarcane. **Industrial Crops & Products**, v. 184, p. 115053, 2022.

NELSON APPATURI, J. et al. Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of alkyl levulinate biofuel additives from renewable levulinic acid: A comprehensive review. **Fuel**. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 set. 2022

NOVITA, F. J; LEE, H. Y; LEE, M. Energy-Efficient Design of an Ethyl Levulinate Reactive Distillation Process via a Thermally Coupled Distillation with External Heat Integration Arrangement. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 15, p. 4481–4490, 2017.

OPRESCU, E. E. et al. Characterizing and using a new bi-functional catalyst to sustainably synthesize methyl levulinate from biomass carbohydrates. **Renewable Energy**, v. 176, p. 651–662, 1 out. 2021.

PETERS M. S., TIMMERHAUS K.D., WEST R. E., **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5 ed. McGraw-Hill Education. Colorado. 2003.

PIO, D. T.; TARELHO, L. A. C.; PINTO, P. C. R. Gasification-based biorefinery integration in the pulp and paper industry: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 nov. 2020

POGAKU, R. **Horizons in bioprocess engineering**. [S.l: s.n.], 2019.

PORTILLA-ZUÑIGA, Omar M. et al. Etherification of 5-hydroxymethylfurfural using a heteropolyacid supported on a silica matrix. **Molecular Catalysis**, v. 494, p. 111125, 2020.

RAUT, S. U.; BHAGAT, P. R. Sugarcane bio-refinery products: An efficient one umbrella approach for synthesis of biofuel and value-added compounds using metal-free photo-catalyst. **Fuel**, v. 303, p. 121154, nov. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121010334>>.

SAJID, M., FAROOQ, U., BARY, G., AZIM, M. M., & ZHAO, X. (2021). Sustainable production of levulinic acid and its derivatives for fuel additives and chemicals: progress, challenges, and prospects. **Green Chemistry**, 23(7), 2685–2705.

SARAVANAN, A. et al. Valorization of micro-algae biomass for the development of green biorefinery: Perspectives on techno-economic analysis and the way towards sustainability. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, 1 fev. 2023.

SHAHID, M. K. et al. Biofuels and biorefineries: Development, application and future perspectives emphasizing the environmental and economic aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 297, 1 nov. 2021.

SHRINHANDE, Savyasachi; BHASKAR BABU, G. Uday; Z., Ahmad; PATLE, Dipesh S. Intensification and analysis of ethyl levulinate production process having a reactive distillation through vapor recompression and bottom flash techniques. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 156, p. 108081, 2020.

SILVA BRAZ, D.; PINTO MARIANO, A. Jet fuel production in eucalyptus pulp mills: Economics and carbon footprint of ethanol vs. butanol pathway. **Bioresource Technology**, v. 268, p. 9–19, nov. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418310319>>.

SIMSEKOGLU, Ö. Socio-demographic characteristics, psychological factors and knowledge related to electric car use: A comparison between electric and conventional car drivers. **Transport Policy**, v. 72, p. 180–186, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967070X17303852>>.

SLAK, Jernej et al. A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132325, 2022.

SLEGERS, P. M. et al. Design of Value Chains for Microalgal Biorefinery at Industrial Scale: Process Integration and Techno-Economic Analysis. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, 8 set. 2020.

SOLIS-SANCHEZ, Jose Luis; ALCOGER-GARCIA, Heriberto; SANCHEZ-RAMIREZ, Eduardo; SEGOVIA-HERNANDEZ, Juan Gabriel. Innovative reactive distillation process for levulinic acid production and purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 183, p. 28-40, 2022.

Technology Aspen. **Aspen Plus PURE32 databank**. MA, USA: BedfordAspen Technology, Inc.; 2014.

THAKKAR, A. et al. Production of levulinic acid and biocarbon electrode material from corn stover through an integrated biorefinery process. **Fuel Processing Technology**, v. 213, 1 mar. 2021.

TIAN, M. et al. Anti-knock quality of sugar derived levulinic esters and cyclic ethers. **Fuel**, v. 202, p. 414–425, 2017.

UKAWA-SATO, Ryu; HIRANO, Nanami; FUSHIMI, Chihiro. Design and techno-economic analysis of levulinic acid production process from biomass by using co-product formic acid as a catalyst with minimal waste generation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 192, p. 389–401, 2023.

VELVIZHI, G. et al. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. **Bioresource Technology**. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 1 jan. 2022

WANG, K. et al. Upgrading wood biorefinery: An integration strategy for sugar production and reactive lignin preparation. **Industrial Crops and Products**, v. 187, 1 nov. 2022.

WANG, Qin et al. Deep learning-driven green solvent design and process intensification towards isopropyl alcohol-water azeotrope system. **Separation and Purification Technology**, v. 360, p. 131103, 2025.

WANG, Shuai et al. A dual entrainer approach with ionic liquids for enhanced recovery of ethanol

and isopropyl alcohol from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, p. 106879, 2025.

YAASHIKAA, P. R.; SENTHIL KUMAR, P.; VARJANI, S. Valorization of agro-industrial wastes for biorefinery process and circular bioeconomy: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 343, 1 jan. 2022.

ZHANG, H. et al. Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [S.l.]: **Elsevier Ltd.** , 1 out. 2019

ZHANG, L. et al. Directional methanolysis of kitchen waste for the co-production of methyl levulinate and fatty acid methyl esters: Catalytic strategy and machine learning modeling. **Bioresource Technology**, v. 367, 1 jan. 2023.