



# **Estudo de Prospecção Tecnológica do “Diesel Renovável” como uma Fonte de Combustível Sustentável**

**Carolina Zanon Costa**

## **Monografia em Engenharia Química**

**Orientadoras**

**Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, D.Sc**  
**Suzana Borschiver, D.Sc**

**Julho de 2015**

# **Estudo de Prospecção Tecnológica do “Diesel Renovável” como uma Fonte de Combustível Sustentável**

*Carolina Zanon Costa*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, DSc.

---

Dr. Fábio de Almeida Oroski, DSc.

---

Dr. Tiberio Cesar Menezes Ferreira Filho, MSc.

Orientado por:

---

Dra. Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto, DSc.

---

Dra. Suzana Borschiver, DSc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Julho de 2015

## Ficha Catalográfica

Z387e      Zanon Costa, Carolina  
              Estudo de Prospecção Tecnológica do "Diesel renovável" como uma fonte de combustível sustentável / Carolina Zanon Costa. -- Rio de Janeiro, 2015.  
              124 f.

              Orientadora: Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto.  
              Coorientador: Suzana Borschiver.  
              Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2015.

              1. Diesel renovável. 2. Prospecção tecnológica. 3. Biorrefinaria. 4. Química Verde. 5. Biocombustível. I. Peixoto Gimenes Couto, Maria Antonieta, orient. II. Borschiver, Suzana, coorient. III. Título.

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais queridos Angela e Ivan, pelo apoio,  
educação, amor e paciência.

*“Ser engenheiro é mais que simplesmente ser, é fazer acontecer. É fazer a imaginação tomar forma e funcionalidade. Engenharia, derivada de engenhar, que significa traçar, idear, inventar, fabricar ou construir. De fato, ser engenheiro é mais que ser, pois em nossas mãos a imaginação toma forma, e o horizonte se abre, se expande. Para nós o limite vai além do céu, vai onde nossa imaginação nos levar. Para todas as coisas inexplicáveis existe Deus, para as outras existe a engenharia.”*

*Carlos Melo*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, tenho que agradecer a Deus, por sempre estar ao meu lado, desde o ventre da minha mãe, me guiando, me sustentando e me dando a certeza que esse é o caminho escolhido e o correto a seguir. Obrigada pelo o seu infinito amor.

Agradeço também aos meus pais, Ivan e Angela, que estiveram sempre presentes, ao meu lado, me ajudando, incentivando e confortando. Muito obrigada por todo o apoio e por sempre acreditarem em mim. Sem vocês e seus sacrifícios, suas demonstrações de amor, de determinação e suas lutas eu não teria conseguido; vocês são os meus alicerces.

Ao meu avô, Alvimar, que desde pequena me ensinou o que é certo e o que é errado. Que sempre foi o meu segundo pai, me deu carinho e amor. Que sempre esteve à frente para me proteger. Muito obrigada, você me tornou uma pessoa e uma mulher melhor.

Ao meu irmão, Filipe, que sempre esteve presente e que me mostrou que ter irmãos é o maior presente que os pais poderiam dar a um filho. Saiba que você sempre foi muito desejado e esperado por mim.

A todos da minha família, que me ensinaram que o mais importante é a união. E mesmo não conhecendo a engenharia, me apoiaram e incentivaram a continuar o meu sonho. Muito obrigada; vocês fazem parte de tudo o que eu sou.

Aos amigos, que estudaram comigo, participaram e participam da minha vida me incentivando, torcendo, orando e proporcionando risos para um caminhar mais leve. Vocês tornaram a trajetória menos turbulenta. Muito obrigada pelo apoio e companheirismo.

Ao meu namorado, Luis Fernando, que em todos os momentos esteve ao meu lado, com palavras de apoio, carinho, que transmitem aconchego e segurança para nunca desistir dos meus sonhos. Saiba que com você me sinto completa e tenho a certeza do amanhã.

Aos professores que me guiaram ao longo desta jornada, muito obrigado por todo esforço; com certeza, aprendi com vocês muito mais do que fórmulas, conceitos e análises. Obrigado por me ensinar uma nova forma de enxergar o mundo ao meu redor.

As minhas orientadoras Prof.<sup>a</sup> Maria Antonieta e Prof.<sup>a</sup> Suzana Borschiver que souberam conduzir-me através de seu ofício de ensinar. Saibam que o aprendizado durante esse tempo de convivência foi repleto de momentos de crescimento. Muito Obrigada.

A minha antiga orientadora do estágio, Aline de Castro. Sem os seus ensinamentos não teria chegado até aqui. Suas instruções tornaram a escrita desse trabalho mais leve. Sempre terei um carinho especial e boas lembranças.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para de Engenharia Ambiental na Indústria do Petróleo, Gás e Biocombustíveis– PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 41, da Escola Politécnica e da Escola de Química .

Aos membros da banca examinadora, Prof. Eduardo Falabella, Prof. Fabio Oroski e ao Dr. Tiberio Cesar Menezes Ferreira Filho, por participarem da avaliação deste trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **Estudo de Prospecção Tecnológica do “Diesel Renovável” como uma Fonte de Combustível Sustentável**

Carolina Zanon Costa  
Julho, 2015

Orientadoras: Maria Antonieta Peixoto Gimenes Couto e Suzana Borschiver

Atualmente, cerca de 80% de energia global provém de fontes fósseis, sendo o petróleo responsável por 34,4% da demanda global. Há uma movimentação oposta à exploração das fontes fósseis e que rompe um paradigma global, mantido por décadas. Isso é comprovado pela tendência de crescimento nas pesquisas de desenvolvimento de energia e de materiais produzidos a partir de fontes renováveis.

Dentre os principais produtos fornecidos pelas biorefinarias existem os combustíveis derivados de biomassas oleaginosas, que podem ser produzidos a partir de várias tecnologias com os mesmos materiais lipídicos (óleos vegetais ou gorduras animais). Um exemplo desse tipo de biocombustível é o diesel renovável ou verde, que é biocombustível constituído por hidrocarbonetos de 10-20 átomos de carbono, isento de oxigênio, contendo os mesmos compostos presentes no diesel petroquímico. Por isso pode ser usado na metodologia *drop-in* ou para substituir completamente o diesel proveniente do petróleo.

O diesel verde é produzido a partir de um tratamento catalítico, havendo necessidade de condições específicas e principalmente de hidrogênio para que a reação aconteça. Dentre as possibilidades de produção do diesel renovável há o craqueamento catalítico ou pirólise, o hidroprocessamento catalítico, reações de Fischer-Tropsch, gaseificação de biomassa, reação de hidrodesoxigenação, entre outras.

O presente trabalho objetivou o mapeamento das principais tendências tecnológicas e parâmetros técnicos de produção e utilização do diesel renovável. Foi realizada uma prospecção tecnológica em bases dados de artigos (Scopus) e patentes (USPTO), resultando em 59 artigos publicados, 67 patentes solicitadas e 26 patentes concedidas. Constatou-se que os Estados Unidos foi o responsável pelo maior número de artigos e patentes. Quanto ao foco de estudo e objetivos, de acordo com a taxonomia escolhida e a verificação dos principais parâmetros tecnológicos do diesel renovável, concluiu-se que o maior número de artigos e patentes objetivou o estudo de processos produtivos de diesel renovável, com destaque para hidroprocessamento catalítico (200-400°C e 55-100 atm) e reação de hidrodesoxigenação (200-375°C e 13-70 atm), ambos com a presença de catalisadores metálicos (molibdênio suportado em alumina). Entre as principais empresas e players que produzem e comercializam o diesel verde, destacam-se UOP Honeywell, Amyris (EUA) Neste Oil (Finlândia), EniS.p.A (Itália).

### **Palavras-chave**

Diesel renovável; Prospecção tecnológica; Química Verde, Biorrefinaria; Biocombustível.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Representação do conceito de biorrefinaria .....	16
Figura 2- Representação esquemática de uma refinaria de petróleo.....	22
Figura 3 - Cadeia produtiva do óleo diesel .....	28
Figura 4 - Rotas possíveis de conversão que são responsáveis pela produção de biocombustíveis .....	35
Figura 5 - Total de periódicos encontrados utilizando como busca “ <i>Green Diesel</i> ” e “ <i>Production</i> ” .....	47
Figura 6 - Total de documentos encontrados utilizando como busca “ <i>Renewable Diesel</i> ” e “ <i>Production</i> ” .....	47
Figura 7 - Total de artigos encontrados utilizando como busca “ <i>Green Diesel</i> ” e “ <i>catalytic cracking</i> ”/” <i>pyrolysis</i> ” .....	48
Figura 8 - Análise temporal: Distribuição dos Artigos por ano.....	49
Figura 9 - Distribuição de periódicos sobre diesel verde por países de origem. ....	50
Figura 10 - Distribuição de periódicos sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação.....	51
Figura 11 - Todos os autores de documentos sobre Diesel Verde encontrados na Base Scopus (Fonte: <a href="http://www.scopus.com">www.scopus.com</a> ).....	52
Figura 12 - Tipos de documentos publicados sobre o diesel renovável na Base de Dados Scopus .....	52
Figura 13 - Produção de diesel renovável a partir do óleo proveniente das micro algas pelo Canter et al., 2014. ....	56
Figura 14 - Produção de diesel renovável a partir do óleo proveniente das micro algas pelo Gebreslassie et al., 2013.....	57
Figura 15 - Estrutura de formação do Diesel renovável de Fischer-Tropsch pelo Martín.;Grossmann., 2011 .....	58
Figura 16 - Comparação entre os parâmetros encontrados nos artigos para o hidrotratamento catalítico. (a) temperatura (b) pressão .....	59
Figura 17 - Banco de dados de patentes do USPTO.....	63
Figura 18 - Estratégia de busca utilizando “ <i>Green diesel</i> ” e “ <i>production</i> ” (a) para patentes aplicadas e (b) para patentes concedidas .....	64

Figura 19 - Análise temporal: Distribuição das patentes por ano (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	67
Figura 20 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	69
Figura 21 - Todos os autores de documentos sobre diesel verde encontrados na Base USPTO (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	70
Figura 22 - Comparação entre as temperaturas encontradas nas patentes aplicadas. (a) Hidrotratamento catalítico (b) Reação desoxigenação .....	77
Figura 23 - Comparação entre os parâmetros encontrados nas patentes concedidas para o hidrotratamento catalítico. (a) temperatura (b) pressão .....	81
Figura 24 - Análise temporal: Distribuição dos patentes por ano (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	83
Figura 25 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por países de origem (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.Nr – não fez referência. ....	84
Figura 26 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	86
Figura 27 - Todos os autores de documentos sobre Diesel Verde encontrados na Base USPTO (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. ....	87
Figura 28 - Comparação dos parâmetros do processo de hidrocraqueamento catalítico para patentes aplicadas. (a) temperatura (b) pressão .....	94
Figura 29 - Comparação dos parâmetros da reação de hidrodessoxigenação para patentes aplicadas. (a) temperatura (b) pressão .....	95
Figura 30 - Comparação dos parâmetros da reação de hidrodessoxigenação para patentes concedidas. (a) temperatura (b) pressão.....	98
Figura 31 - Logotipo da UOP: A Honeywell Company. ....	100
Figura 32 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde, bioquerosene e energia verde.....	101
Figura 33 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde pelo Co-processamento e pelo processamento independente .....	102
Figura 34 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde pelo processo de Ecofining <sup>TM</sup> .....	103
Figura 35 - Logomarca da Neste Oil Company. ....	106
Figura 36 - Família de produtos NexBTL da Neste Oil Company .....	107

Figura 37 - As principais entradas e saídas do subsistema de pré-tratamento da Neste Oil .....	108
Figura 38 - As principais entradas e saídas do subsistema de hidrotratamento da Neste Oil .....	109
Figura 39 - Logomarca da ENi S.p.A. ....	110
Figura 40 - As principais entradas e saídas do processo de produção do HVO da ENI S.p.A em parceria com UOP.....	112
Figura 41 - Logomarca da Amyris.....	114
Figura 42 - Diferenciação entre as etapas de produção do diesel renovável, etanol e açúcar. ....	116
Figura 43 - Processo HBIO para a produção de diesel renovável .....	118
Figura 44 - Rendimento do processo HBIO para a produção de diesel renovável a partir do óleo de soja. ....	118

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1- Principais objetos de estudo das pesquisas conforme artigos.....	53
Tabela 2 - Detalhamento dos periódicos encontrados na base de dados Scopus.....	55
Tabela 3 - Principais características do biodiesel, diesel verde e diesel do petróleo...	60
Tabela 4 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes publicadas. ....	71
Tabela 5 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes concedidas.....	71
Tabela 6 - Detalhamento de alguma patentes aplicadas da estratégia 2 encontradas na base de dados do USPTO.....	73
Tabela 7 - Detalhamento de algumas patentes concedidas da estratégia 2 encontradas na base de dados do USPTO.....	74
Tabela 8 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes publicadas. ....	88
Tabela 9 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes concedidas.....	88
Tabela 10 - Detalhamento das patentes aplicadas da estratégia 3 encontradas na base de dados do USPTO.....	90
Tabela 11 - Detalhamento das patentes concedidas da estratégia 3 encontradas na base de dados do USPTO.....	91

## Lista de Quadros

Quadro 1 - Destilação de produtos através das unidades de destilação atmosférica e a vácuo.....	22
Quadro 2 - Principais cadeias carbônicas presentes no óleo diesel.....	26
Quadro 3: Tópicos associados à biorrefinaria por rota bioquímica.....	33
Quadro 4: Tópicos associados à biorrefinaria por rota termoquímica.....	34
Quadro 5: Principais características dos combustíveis provenientes de óleo vegetal ou gordura animal.....	61
Quadro 6: Comparação do processo de fabricação entre o biodiesel e o diesel verde.....	104
Quadro7: Comparação da qualidade do biodiesel, diesel verde, diesel proveniente do processo de Fischer-Tropsh e diesel derivado do petróleo.....	105
Quadro 8: Comparação da qualidade do biodiesel, diesel verde realizado pela ENI S.p.A.....	112

## Sumário

CAPÍTULO I .....	14
INTRODUÇÃO .....	14
I.1 Contextualização .....	14
I.2 Objetivos .....	17
I.3 Estruturado Trabalho .....	17
CAPÍTULO II .....	18
ESTADO DA ARTE .....	18
II.1 O refino de Petróleo .....	18
II.1.1 Processos de Refino .....	20
II. 1.2Produtos do Refino do Petróleo .....	23
II. 2 Química Verde .....	28
II. 2. 1 Biorrefinaria .....	31
II. 2. 2 Biocombustíveis .....	35
II. 2. 3 Diesel Renovável .....	40
CAPÍTULO III .....	43
METODOLOGIA .....	43
III. 1 Prospecção Tecnológica .....	43
III. 1. 1 Busca de Documentos em Bancos de Periódicos .....	45
III. 1. 2 Busca de Documentos em Bancos de Patentes .....	63
III.2 Prospecção Tecnológica das Principais Empresas de Diesel Renovável .....	99
III. 2. 1 UOP Honeywell .....	99
III. 2. 2 Neste Oil .....	105
III. 2. 3 ENI S.p.A .....	109
III. 2. 4 Amyris .....	113
III. 2. 5 PETROBRAS .....	116
CAPÍTULO IV .....	119
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	119
CONCLUSÃO .....	121
CAPÍTULO V .....	124
REFERÊNCIAS .....	124

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### I.1 Contextualização

A expectativa com a diminuição das reservas de petróleo e a elevação dos custos para sua obtenção, aliadas à crescente preocupação com a preservação ambiental vêm exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo. Este movimento em direção oposta à exploração das fontes fósseis de matéria-prima rompe um paradigma global, mantido por décadas. Isso é comprovado pela tendência de crescimento nas pesquisas de desenvolvimento de energia e de materiais produzidos a partir de fontes renováveis. Sendo assim, houve o surgimento de uma promissora fonte de energia para ser utilizada na produção de biocombustíveis: a biomassa vegetal (METSOVITI *et al.*, 2012).

Apesar da atmosfera de incerteza no curto e médio prazo, verifica-se um interesse crescente nas biomassas como fonte de matérias-primas e energia para o futuro, sendo vistas como um recurso útil e valioso. Elas são constituídas por três principais frações poliméricas: lignina, hemicelulose e celulose e a sua composição pode conter de 20-29% de lignina, de 32-62% de celulose e de 9-36% de hemicelulose. De forma geral a celulose se encontra em maiores proporções, se comparado com a lignina e a hemicelulose (CASTRO, 2006). Sua composição apresenta um elevado potencial tecnológico que permite a produção de uma gama de substâncias químicas, através de rota química ou bioquímica, capazes de substituir os produtos derivados de petróleo, gás natural e carvão.

É notório que as fontes fósseis de matéria-prima estão presentes em todos os níveis de qualquer cadeia produtiva. Isso ocorre, pois seus insumos são utilizados como matéria prima em uma gama de segmentos de negócios de diversas naturezas, como produtos farmacêuticos, higiene pessoal, perfumaria e cosméticos; sabões e detergente, embalagens, vestuário, defensivos agrícolas, adubos e fertilizantes, entre outros. Por esse motivo, a preocupação com a preservação do meio ambiente, os incentivos fiscais e o foco em processos ambientalmente corretos são os principais impulsionadores

econômicos para a implementação de processos que independem de recursos fósseis, principalmente do petróleo (VALLE, 2007).

Além de todo o contexto econômico que vem influenciando o crescimento contínuo de pesquisas voltadas para criação de produtos ambientalmente corretos, há também o contexto da Química Verde. A Química Verde, que é também conhecida como química ambiental ou química para o desenvolvimento sustentável é um campo emergente e tem como objetivo final conduzir as ações científicas e/ou processos industriais ecologicamente corretos. Seu principal objetivo é acoplar os interesses da inovação química com a visão da sustentabilidade ambiental voltado para o caráter industrial e econômico. Sendo assim o conceito de química verde está relacionado com vários setores industriais, como (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010):

- As biorrefinarias, pelas rotas termoquímica e bioquímica;
- A álcoolquímica;
- A oleoquímica;
- A sucroquímica;
- A fitoquímica;
- A indústria de conversão de CO<sub>2</sub>
- As indústrias de bioprodutos, bioprocessos e biocombustíveis;
- As energias alternativas;

Dentre os setores citados anteriormente, o que mais tem se destacado na produção de biocombustíveis é a biorrefinaria. Ela está se firmando à imagem do que representa a refinaria de petróleo. Seu conceito, representado pela Figura 1, busca a construção de sistemas integrados de parâmetros técnicos, balanço de energia e massa, do ciclo de vida e da redução dos gases do efeito estufa para a produção de compostos químicos, alimentos, energia elétrica, biocombustível, biomateriais, entre outros (VAZ, 2012).

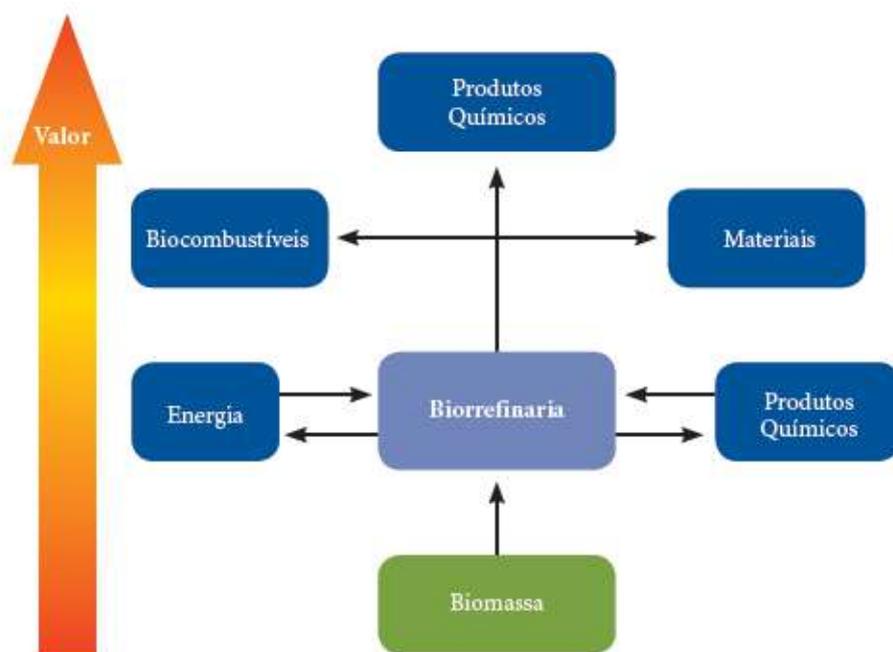


Figura 1 - Representação do conceito de biorrefinaria (Fonte: VAZ JR., 2011).

Dentre os principais produtos fornecidos pelas biorrefinarias, os combustíveis derivados de matérias primas biológicas têm recebido crescente atenção. Eles podem ser produzidos a partir de várias tecnologias com os mesmos materiais lipídicos, tais como óleos vegetais ou gorduras animais. Assim, por meio dessa diferenciação tecnológica é possível produzir biocombustíveis com composições e propriedades diferentes (KNOTHE, 2010).

Um combustível muito produzido na biorrefinaria é o biodiesel, que é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/ esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (RESOLUÇÃO ANP Nº 14, 2012).

Atualmente, porém, outro combustível, cuja composição se assemelha ao diesel derivado do petróleo, vem ganhando destaque nos últimos anos. Esse biocombustível é denominado diesel renovável. Ele corresponde a um conjunto de iso e n-parafinas obtido por hidrogenação de bio-óleos (incluindo óleos vegetais, gorduras animais, óleos de algas e óleos de pirólise), pode ser obtido por vários processos e a sua aplicabilidade vai desde combustíveis para transportes rodoviários até a aviação. Em consequência

dessa vasta aplicabilidade do diesel verde, várias empresas têm impulsionado os seus esforços tecnológicos para a produção desse combustível verde.

## **I.2 Objetivos**

A indústria de diesel renovável é uma indústria em crescimento que enfrenta diversos desafios. Mesmo assim, é possível ver o crescimento no seu interesse produtivo e de comercialização. Isso pode ser pautado pelas diferentes empresas que estão dispendo pesquisadores e engenheiros para aperfeiçoar o seu processamento.

Assim, este trabalho tem como objetivo identificar e analisar as diferentes técnicas de processamento de diesel verde e as diferentes matérias prima que podem ser empregadas no mesmo. Para isso, serão realizadas prospecções tecnológicas em base de periódicos e de patentes.

Por último, serão realizadas análises das principais empresas que estão à frente na comercialização desse biocombustível. Cada empresa será contextualizada, para que em seguida seja apresentado a estruturação da oportunidade para o processo de formação de diesel verde.

## **I.3 Estruturado Trabalho**

O projeto é estruturado em cinco capítulos. No Capítulo I é apresentada uma contextualização do cenário em que se encontram as operações, os objetivos do trabalho e a organização do mesmo. No Capítulo II, é realizado um estudo do estado da arte de temas relacionados ao trabalho, passando pelo o refino de petróleo, conceito de Química Verde, de biorrefinaria e os seus principais biocombustíveis formados. No Capítulo III, a metodologia geral utilizada no projeto de prospecção tecnológica é apresentada, assim como a análise tecnológica do mercado empresarial do mesmo. De acordo com que o tema for abordado, serão apresentados os seus resultados. No Capítulo IV, por fim, são descritas as principais considerações finais e conclusões de todo o projeto e estudo realizado. No capítulo V é apresentada as referências do trabalho.

## CAPÍTULO II

### ESTADO DA ARTE

#### II.1 O refino de Petróleo

Atualmente, o refino de petróleo continua tendo uma função industrial importante, já que a maioria dos insumos obtidos por esse processo tem utilidade para maioria dos segmentos industriais. Com isso, mesmo com a existência de iniciativas de produção de combustíveis ambientalmente corretos, o óleo cru ainda é considerado uma fonte barata de combustível para o transporte e derivados petroquímicos, o que acaba incentivando o seu refino (FAHIM *et al.*, 2012).

O refino de petróleo constitui a separação do óleo cru, por meio de processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais. A carga na refinaria pode variar de maneira significativa, com isso as refinarias de petróleo são sistemas complexos com inúmeras operações que dependerão das características dos insumos e dos produtos desejados. Os principais produtos finais obtidos pelo o refino do petróleo são (SZKLO.; ULLER, 2008):

- Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, querosene, coque de petróleo, óleos residuais) – corresponde 90% dos produtos de refino no mundo
- Produtos acabados não combustíveis- Solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque.
- Intermediários da indústria química – nafta, BTX, benzeno, tolueno, xileno, butadieno, etano, propano, butilenos, etileno, propileno.

Vários produtos citados anteriormente podem ser obtidos de diferentes unidades da refinaria de petróleo, como diferentes unidades podem ser responsáveis pela produção de inúmeros produtos com qualidades distintas. Isso mostra o grau de complexidade de uma refinaria de petróleo. As operações, porém, de uma refinaria de petróleo basicamente incluem cinco categorias (ABADIE, 1999):

*Operações Topping:* Correspondem à separação do petróleo cru em diferentes grupos e/ou frações de hidrocarbonetos. Sua unidade mais comum é a destilação, mas a desasfaltação a solvente também pode ser considerado um processo eficiente de separação.

*Craqueamento térmico ou catalítico de hidrocarboneto:* Envolve a quebra de moléculas pesadas de hidrocarbonetos em cadeias menores. Esse processo pode ser realizado através do uso de calor a altas temperaturas e/ou com a presença de catalisadores.

*Combinação de hidrocarbonetos:* Resulta na combinação de dois ou mais moléculas de hidrocarbonetos com o objetivo de formar uma molécula maior. Essa etapa pode ser utilizada para converter, por exemplo, um combustível gasoso em um combustível líquido.

*Rearranjo de hidrocarbonetos:* Tem como propósito alterar a estrutura original da molécula, produzindo uma nova estrutura com diferentes propriedades físico-química, sem modificar o número de carbonos na mesma.

*Tratamento e blending:* Essa etapa está relacionada ao tratamento dos derivados de petróleo com o objetivo de remover heteroátomos como o enxofre, nitrogênios, metais pesados e outras impurezas que podem estar presentes. Já o *blending* corresponde à última etapa do processo de refino e visa à obtenção do produto final desejado.

## II.1.1 Processos de Refino

O óleo cru possui uma variada quantidade de compostos inorgânicos, podendo ser sais solúveis, areia, sedimentos, óxido ferroso, entre outros. Essas impurezas causam a incrustações e corrosão nos equipamentos de pré-aquecimento das cargas, como também favorecem a formação de coque e afetam o desempenho dos catalisadores nas unidades *downstream* (VALLE, 2007).

Com isso, primeiramente o petróleo passa por um processo de dessanilização. Para isso, inicialmente o óleo cru é pré-aquecido durante a sua passagem por vários trocadores de calor e em seguida recebe água de processo para misturar com a água residual, saindo os sólidos presentes no mesmo. Uma válvula misturadora provoca o íntimo contato entre a água injetada, os sais e sedimentos. Em seguida, essa mistura de petróleo, água e impurezas penetra no vaso de dessalgação. A passagem pelo um campo elétrico de alta voltagem no vaso de dessalgação provoca a coalescência das gotículas de água, formando gotas maiores, que, por terem uma maior densidade, se separam do óleo cru e vão para o fundo da dessalgadora, carregando todas as impurezas presentes no mesmo (REIS, 2002).

Após o processo de dessanilização, o petróleo passa por uma segunda bateria de pré-aquecimento, sendo constituído por trocadores de calor e por fornos tubulares, na qual sua temperatura é elevada ao máximo valor possível por troca térmica, podendo chegar a cerca de 300-400°C. Em seguida, o petróleo, com temperatura próxima a 204°C, é encaminhado para a coluna de destilação vertical a pressão atmosférica (REIS, 2002).

Quando o petróleo segue para a coluna de destilação a pressão atmosférica boa parte do petróleo já se encontra vaporizado. O ponto de entrada é conhecido como zona de vaporização ou “zona de flash”, e é o local onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas que sobem em direção ao topo da torre, e outra, líquida, que desce em direção ao fundo. As frações vaporizadas ou leves se condensam e são coletadas no topo da coluna. Essas frações são o GLP e a nafta leve. Já as frações pesadas são encaminhadas para o fundo da coluna e resultam teoricamente, em pelo menos, quatro retiradas laterais que constituem de gasolina, querosene, óleo combustível, óleo lubrificante. Além dessas retiradas há a formação do

resíduo da coluna atmosférica que será encaminhado para a coluna de destilação a vácuo (SZKLO.;ULLER, 2008).

É importante esclarecer que as condições de operação da torre de destilação atmosférica dependem das propriedades presentes no óleo cru e dos produtos desejados. Esses produtos formados nessa etapa do processamento do petróleo já podem ser tratados como produtos acabados ou podem ser encaminhados para unidades a jusantes no refino (MEYERS, 1986).

O resíduo atmosférico, bombeado do fundo da torre de destilação atmosférica é encaminhado para uma unidade de destilação a vácuo. Nessa etapa esse resíduo já se encontra pré-aquecido a 400°C e parcialmente vaporizado, podendo chegar a 70% em peso. A operação dessa coluna é realizada a vácuo com o propósito de viabilizar a vaporização e a separação dos componentes a temperaturas menores, pela diminuição do ponto de ebulição das frações pesadas, e evitar a decomposição dos hidrocarbonetos e a formação de coque (SZKLO.; ULLER, 2008).

Na torre de destilação a vácuo não há retirada de produto de topo, saindo somente vapor d'água, hidrocarbonetos leves e uma pequena quantidade de ar. As únicas retiradas que existem são duas laterais, sendo o gasóleo leve e o gasóleo pesado. O gasóleo leve é um produto ligeiramente mais pesado que o óleo combustível, e geralmente ambos são misturados, desde que o ponto final de ebulição do gasóleo leve não seja muito elevado. Já o gasóleo pesado é um produto bastante importante, pois é muito empregado como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise (REIS, 2002). O produto residual que da destilação a vácuo é conhecido como resíduo de vácuo. É constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimas massas molares, além de contar com uma razoável concentração de impurezas.

Por fim, é importante comentar que somente as etapas de destilação atmosférica e a vácuo consomem cerca de 40% de toda energia requerida pela unidade de refino (SZKLO.; ULLER, 2008). Uma exemplificação de uma refinaria de petróleo está sendo exposta pela Figura 2.

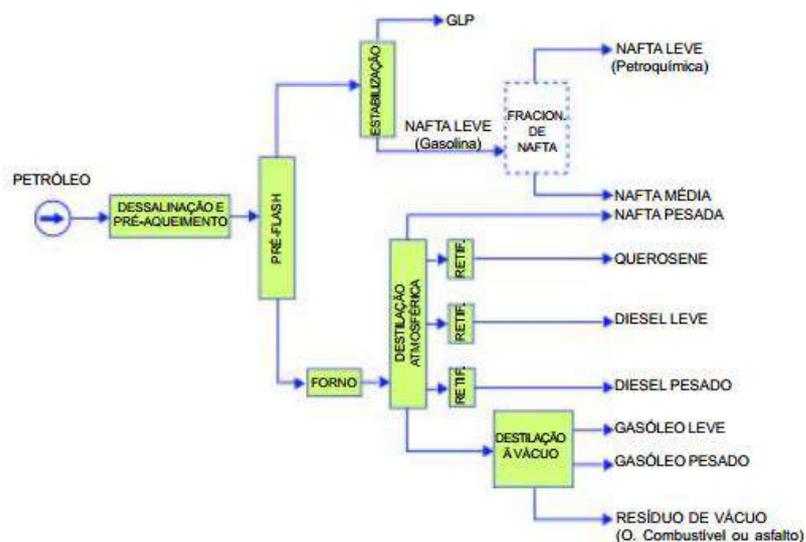


Figura 2- Representação esquemática de uma refinaria de petróleo (Fonte: REIS, 2002).

De acordo com FAHIM *et al.*, 2012 cada produto possui um rendimento de produção e um ponto de ebulição verdadeiro que dependerá do grau de API do óleo cru a ser processado. Um exemplo está sendo representado pelo Quadro 1.

Quadro 1 - Destilação de produtos através das unidades de destilação atmosférica e a vácuo (Fonte: FAHIM *et al.*, 2012).

	Rendimento (% p/p)*	Temperatura do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) (°C)
<u>Destilação atmosférica</u>		
Gases combustível (C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> ) (GC)	0,10	–
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	0,69	–
Nafta leve (NL)	3,47	30-80
Nafta pesada (NP)	10,17	80-190
Querosene	15,32	190-270
Gasóleo leve (GOL)	12,21	270-320
Gasóleo pesado (GOP)	21,10	320-430
<u>Destilação a vácuo</u>		
Gasóleo de vácuo (GOV)	16,80	430-570
Resíduo de vácuo (RV)	20,30	+ 570

Depois de serem obtidos os principais produtos das unidades de destilações, eles são direcionados para o processamento *downstream*. Essa transferência ocorre visando a produção de moléculas de maior qualidade seja pela combinação em moléculas maiores, a quebra em moléculas menores ou o rearranjo molecular. Para isso, é necessário utilizar técnicas mais complexas (SZKLO.; ULLER, 2008).

## **II. 1.2 Derivados do Refino do Petróleo**

Como foi dito anteriormente no tópico que aborda o processamento do petróleo, vários derivados são obtidos nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo. Esses derivados podem ser utilizados como insumos para serem encaminhados para as etapas à jusante da refinaria, para formar produtos comerciais, ou podem ser utilizados como produtos acabados, sendo utilizado principalmente como combustível. Todos serão abordados superficialmente. Dentre os produtos primários da refinaria e os produtos comerciais que serão abordados a seguir estão o GLP, querosene, óleo combustível e óleo lubrificante, a gasolina e o óleo diesel.

### **II. 1.2.1 GLP**

O gás liquefeito do petróleo, conhecido também por GLP, é obtido pelo tratamento do óleo cru na unidade de destilação atmosférica. Mesmo esse produto estando no estado gasoso nas condições padrão de temperatura e pressão (CPTP), pode ser liquefeito por pressurização (faixa de 3 a 15 kgf./cm<sup>2</sup>). Esse gás inclui basicamente n-propano, porém é comum encontrar outros compostos como etano, etileno, propileno, butileno, isobutano e isopropileno, sendo constituído basicamente de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos. Pode ser usado para aquecimento residencial e comercial, na geração de potência de acionamento em termelétricas ou processos industriais ou como matéria prima de processos de produção de combustíveis sintéticos ou na indústria petroquímica (VALLE, 2007).

### **II.1.2.2 Gasolina**

A sua composição é função dos tipos de processos utilizados para a sua produção nas refinarias, as quais os selecionam em função da qualidade e quantidade desejada pelo seu produtor. Corresponde a um produto comercial proveniente da nafta obtida na refinaria de petróleo, sendo uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de

ebulição de 30 a 260°C. Entre seus principais componentes estão os saturados que correspondem aos parafínicos (n-hexano e pentanos) e naftênicos (ciclohexano, metilciclohexano), as olefinas (heptene) e os aromáticos (BTEXs e o 1,2,4-trimetilbenzeno). Além disso, pode conter outros compostos como detergentes, aditivos e compostos oxigenados. Suas propriedades estão descritas na norma ASTM D 4814 - Especificação padrão de combustíveis (PORTARIA ANP N° 57, 2011).

### **II.1.2.3 Querosene**

É um destilado médio do petróleo, produzido pelo fracionamento na destilação direta a pressão atmosférica, sendo a sua obtenção em uma faixa de destilação de 150 a 300°C. Para ser considerado de boa qualidade, este combustível deve possuir baixo teor de aromáticos e olefinas. O querosene de aviação é um exemplo deste combustível. Ele possui uma temperatura de destilação máxima de 205°C no ponto de recuperação de 10%, um ponto de ebulição final de 300°C e ponto de fulgor de no mínimo 38°C. Suas propriedades estão descritas na norma ASTM D 1655 (PORTARIA ANP N° 1, 1968). É usado, basicamente, em motores a jato e em turbinas estacionárias que trabalham com combustível não específico. No Brasil, cerca de 3% do petróleo processado é transformado em QAV.

### **II.1.2.4 Óleo Combustível**

É também chamado de óleo combustível pesado ou óleo combustível residual. Corresponde a parte remanescente da destilação das frações do petróleo, designadas de modo geral como frações pesadas. Possui composição bastante complexa que vai depender não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processo e misturas que sofreram nas refinarias. Essa variabilidade do óleo combustível permite que o mesmo atenda as várias exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade. Utilizados para aquecimentos de fornos e caldeiras, em motores de combustão interna e para geração de calor. (<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeltricas/oleocombustivel>).

### **II.1.2.5 Óleo Lubrificante**

Os óleos lubrificantes são frações, compreendidas na faixa do gasóleo, obtidas em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos de modo a melhorar a qualidade do produto final. Devido à infinidade de tipos de lubrificantes acabados e devido à impossibilidade das refinarias fabricarem cada tipo específico, a solução encontrada foi à produção de óleos lubrificantes básicos, de diferentes faixas de viscosidade. Esses cortes, quando combinados adequadamente entre si, e aditivados, podem cobrir uma vasta gama de aplicações para os óleos lubrificantes acabados. São utilizados em equipamentos, nos setores automotivo, industrial marítimo e ferroviário, em rolamentos, engrenagens e mancais e em outros componentes mecânicos que necessitam de lubrificação para que possam operar de maneira eficiente (REIS, 2002).

### **II.1.2.6 Óleo Diesel**

O óleo diesel possui forma mais complexa que a gasolina. Esse óleo é proveniente consiste de uma mistura agrupamento de hidrocarbonetos, com número de carbono variando tipicamente entre 10 e 22, sendo seus principais componentes apresentados no Quadro 2. Esses compostos podem ser parafínicos, naftênicos ou aromáticos. É importante dizer que é a proporção dos compostos citados anteriormente no diesel que definirão a sua qualidade. Para isso, o diesel pode ser formulado pela mistura de diversas correntes, tais como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, todos provenientes das etapas de processamento do petróleo bruto (FAHIM *et al.*, 2012).

Quadro 2 - Principais cadeias carbônicas presentes no óleo diesel. (CONPET, 2006)

Nº DE ÁTOMOS DE CARBONO NA CADEIA	% MASSA	Nº DE ÁTOMOS DE CARBONO NA CADEIA	% MASSA	Nº DE ÁTOMOS DE CARBONO NA CADEIA	% MASSA
C6	0,001	C15	8,79	C24	2,33
C7	0,02	C16	8,14	C25	1,55
C8	0,38	C17	6,65	C26	0,83
C9	1,07	C18	7,22	C27	0,80
C10	6,80	C19	6,01	C28	0,14
C11	7,52	C20	5,18	C29	0,05
C12	8,00	C21	5,14	C30	0,03
C13	8,00	C22	4,00	C31	0,00
C14	8,21	C23	3,12	C32	0,00

Sua obtenção é feita a partir da mistura de várias correntes intermediárias de uma refinaria, podendo ser de correntes de destilação direta, craqueamento catalítico, coqueamento retardado e hidrocraqueamento catalítico. É importante explicitar que aquele obtido por destilação direta é o mais aceitável, pois não necessita de tratamentos posteriores, como em outros processos (VALLE, 2007).

A *American Society of Testing and Materials* (ASTM) utiliza, para especificação do diesel, a norma ASTM D 975. Além disso, no Brasil são especificados quatro tipos básicos de diesel para o uso em motores de ônibus, caminhões, carretas, veículos utilitários, embarcações, entre outros. Suas especificações são mostradas a seguir (CONPET, 2006):

- Óleo diesel automotivo interior – para uso em todas as regiões do Brasil, exceto nas regiões metropolitanas, onde é disponível o diesel D.
- Óleo diesel automotivo metropolitano – obrigatório para uso nas regiões metropolitanas especificadas pela ANP. Atualmente é conhecido como Diesel S10.
- Óleo padrão – desenvolvido para atender as exigências específicas dos testes de aviação, de consumo de emissão de poluentes pelos motores diesel. É utilizado pelos fabricantes de motores e pelos órgãos responsáveis pela homologação dos mesmos.
- Óleo diesel marítimo – produzido exclusivamente para a utilização em motores de embarcações marítimas.

O óleo diesel é o combustível de um grande número de máquinas, entretanto essas máquinas podem operar com vários combustíveis (do GLP ao óleo combustível). Isso facilita a substituição do diesel por combustíveis alternativos, não derivados do petróleo, tais como o gás natural, o etanol e óleos vegetais. Para ser considerado um excelente combustível, porém, ele deve conter as seguintes características (VALLE., 2007):

- Apresentar ótima qualidade de ignição após a injeção.
- Proporcionar queima limpa e completa, com o mínimo de resíduos, depósitos e cinzas
- Não ser corrosivo e não produzir pela combustão gases tóxicos e corrosivos
- Ser facilmente atomizável, de forma a se obter ótima mistura com o ar
- Escoar perfeitamente em baixas temperaturas
- Não conter água e nem sedimentos, os quais ocasionam a interrupção do fluxo do combustível para os cilindros
- Proporcionar segurança e facilidade de manuseio e estocagem

A representação esquemática da cadeia produtiva do óleo diesel é mostrada na Figura 3.

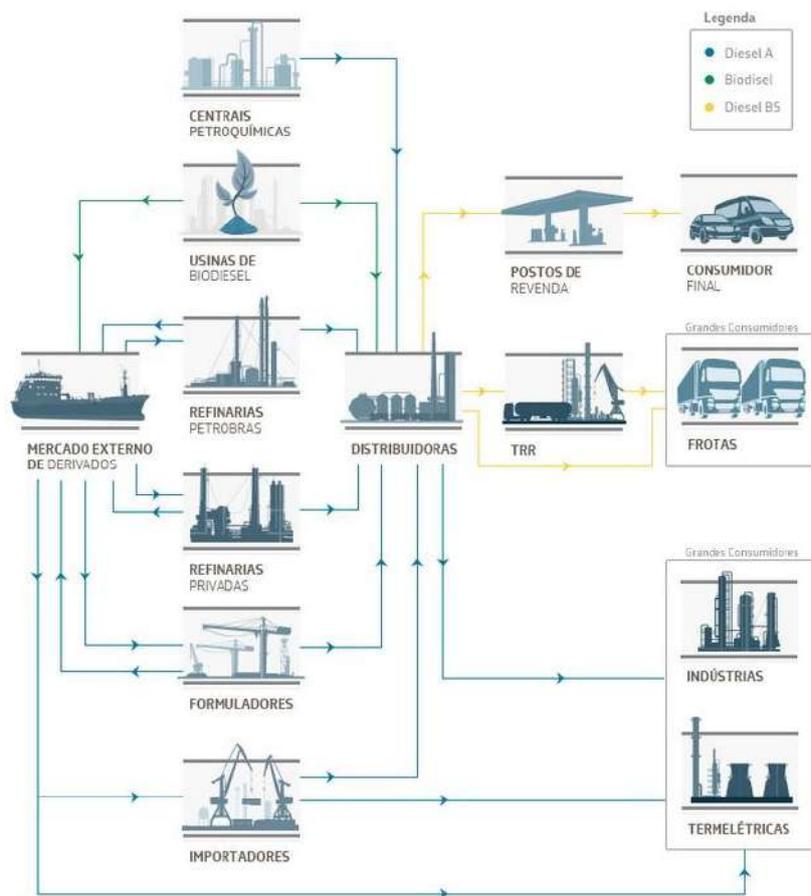


Figura 3 - Cadeia produtiva do óleo diesel (<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos/diesel/>).

Mesmo com todos os produtos existentes e já consolidados pelo processamento do óleo cru, outros combustíveis mais limpos e ambientalmente corretos estão sendo pesquisados. São chamados de biocombustíveis e serão abordados posteriormente. Para isso é necessário entender o seu surgimento por meio do conceito de Química Verde e Biorrefinaria.

## II. 2 Química Verde

O conceito de química verde se insere dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável. Iniciou-se no princípio dos anos 1990, principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália, com a introdução de novos conceitos e valores para todas as atividades industriais e econômicas relacionadas à química. Sabe-se que nos Estados Unidos essa nova atitude foi introduzida pelo cientista Mark Harrison, da Universidade de Lehigh (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010).

Atualmente a Química Verde é definida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). Ambas são responsáveis pelo estabelecimento de diretrizes para o desenvolvimento da Química Verde mundialmente (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010).

A Química Verde possui a preocupação de desenvolver tecnologias e processos que mitiguem a produção de poluição. Sua aplicação conduz à regulamentação e ao controle para não causar uma remediação desnecessária. Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, com a descontaminação e com o pagamento de indenizações (TUNDO *et al.*, 2000).

Atualmente a Química verde possui doze princípios. São eles (PRADO *et al.*, 2003):

- Prevenção: é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente. Isso é feito pelo estudo das rotas de produção visando à formação de subprodutos com baixa nocividade;
- Economia de átomos: os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
- Sínteses com compostos de menor toxicidade: sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade, visando reações químicas mais seguras;
- Desenvolvimento de compostos seguros: os produtos químicos deverão ser desenvolvidos com menor toxicidade e impactos ambientais possíveis;
- Diminuição de solventes e auxiliares: a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação)deverá ser evitada quando possível, ou aplicadas ao processo, somente, quando não for trazer impacto ambiental;
- Eficiência energética: os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta

durante um processo químico. Caso seja gerada energia na forma de calor, ela deve ser encaminhada para dentro do próprio sistema com o objetivo de diminuir o impacto econômico e ambiental;

- Fontes renováveis: os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
- Redução de derivados: a derivatização (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis ou derivados sintéticos;
- Catálise: a aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
- Desenvolvimento de compostos para degradação: Desenvolvimento de produtos químicos para a degradação de produtos tóxicos ou a formulação de produtos biodegradáveis;
- Análise em tempo real para a prevenção da poluição: desenvolvimento contínuo das metodologias analíticas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, e principalmente, para viabilizar o controle da formação de compostos tóxicos responsáveis por qualquer tipo de contaminação;
- Química segura para a prevenção de acidentes: as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em grandes proporções responsáveis pela contaminação do meio ambiente e do ser humano.

De acordo com todos os doze princípios da Química Verde citados anteriormente, pode-se concluir que o seu principal objetivo é acoplar os interesses da inovação química com a visão da sustentabilidade ambiental para o caráter industrial e econômico. Além disso, eles definem os limites em que os trabalhos científicos e industriais devem ser realizados. Sendo assim o seu primeiro desafio é a conscientização para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas. Para isso, o seu desenvolvimento implica em várias atitudes que acoplam desde o uso de reagentes alternativos e renováveis, até o melhoramento dos processos naturais e de minimização do consumo de energia (TUNDO *et al.*, 2000).

Em relação aos principais produtos que podem ser obtidos pela introdução do contexto de Química Verde no processo produtivo estão os bioprodutos, a bioeletricidade e os biocombustíveis. Todos eles são formados por meio de bioprocessos diferenciados e englobam o conceito de biorrefinaria que será contextualizado na próxima seção.

## **II. 2. 1 Biorrefinaria**

O conceito de biorrefinaria foi construído por grupos de pesquisa internacionais que buscavam o desenvolvimento de tecnologias para a produção de etanol a partir de resíduos de composição lignocelulósica. Como consequência de avanços científicos e tecnológicos, atualmente, as biorrefinarias são vistas como sendo instalações que integram processos de conversão de biomassas com a formação de vários produtos, podendo ser alimentos, biocombustíveis, insumos químicos e biológicos, materiais e energia. Como resultado dessa integração, há a minimização de ineficiências e da geração de poluentes e a maximização da utilização dos recursos a serem utilizados e a presença de benefícios para a sociedade, para o ambiente e para a economia setorial (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010).

De acordo com *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) do Departamento de Energia dos Estados Unidos, a biorrefinaria é definida como: “A biorrefinaria é uma instalação que integra os processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa, maximizando o valor de biomassa e minimizando os resíduos.” (NATIONALRENEWABLEENERGYLABORATORY, 2011). Com isso, pode-se esperar que a biorrefinaria tenha, no mínimo, três grandes áreas: a produção da biomassa a ser processada, o tratamento dessa biomassa e a sua conversão em bioprodutos, biocombustíveis e bioenergia.

O termo biorrefinaria representa um novo conceito que envolve muitas áreas e cuja definição ainda não é muito clara. Neste sentido, há várias definições possíveis que pode ser aplicado a ela, como:

- Co-produção de uma gama de bioprodutos (alimentos, materiais e produtos químicos) e energia (combustíveis, energia e calor) obtida a partir de matéria orgânica animal ou vegetal (IEA BIOREFINERIES, 2007);
- Uma planta industrial na qual a biomassa é processada e convertida em bicomcombustíveis, produtos químicos, biomateriais e outros bioprodutos (BIOENERGY, 2009);
- Uma instalação, que inclui equipamentos e processos, capaz de converter biomassa renovável em bicomcombustíveis e bioprodutos, além de produzir eletricidade (FARMACT DOS EUA, 2008);
- Uma estrutura baseada em três diferentes fontes, sendo aquela baseada em carboidratos, em biomassas de natureza lignocelulósica ou em lipídios (THOMAS.; OCTAVE, 2009).
- Uma planta industrial que recebe como insumo material biológico e transforma-o em uma variedade de produtos químicos ou materiais de maior valor agregado (BIOBASICS, 2009).

Além disso, a fusão entre os conceitos de biorrefinaria e da química verde tem como objetivo agregar valor aos produtos fabricados de maneira similar aqueles já formados pelos derivados de petróleo, porém com menor impacto ao meio ambiente. Isso faz com que se contemplem sistemas integrados sustentáveis, que de acordo com parâmetros técnicos levam em consideração, entre outros aspectos, os balanços de energia e de massa, o ciclo de vida e a redução de gases do efeito estufa. Assim, como foi dito anteriormente, uma biorrefinaria pode integrar, em um mesmo espaço físico, processos de obtenção de biocombustíveis, produtos químicos, energia elétrica e calor, entre outros. Todos estes visando à preservação do meio ambiente e a diminuição do impacto ambiental (VAZ JR., 2011).

Dentre os principais tipos de biorrefinarias existentes há dois principais a se destacar: por rota bioquímica e por rota termoquímica. O primeiro é conhecido como biorrefinaria por rota bioquímica. Nele são associados tópicos sobre o pré-tratamento da biomassa, a produção de celulases, técnicas de biologia molecular, produção de biocombustíveis de segunda geração ou de outras moléculas e integração energética de processos, conforme demonstrado no Quadro 3 (QUÍMICA VERDE NOBRASIL: 2010-2030, 2010).

Quadro 3: Tópicos associados à biorrefinaria por rota bioquímica (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010. 43 p.).

Tópicos associados	Descritivo	Grau de maturidade (mundo)	Setores mais impactados (Brasil)
Pré-tratamento da biomassa	Etapa essencial que visa desorganizar o complexo lignocelulósico, fracionando-o, e aumentar a acessibilidade da celulose à hidrólise enzimática.	Crescimento	Agroindústrias; biocombustíveis; celulose e papel; química; meio ambiente; plásticos.
Produção de celulasas	Etapa essencial para viabilizar técnica e economicamente a rota bioquímica e minimizar a dependência estrangeira de biocatalisadores. Visa produzir enzimas para a hidrólise de celulose (principal componente de biomassas lignocelulósicas).	Crescimento	Agroindústrias; biocombustíveis; celulose e papel; química; energia; meio ambiente; plásticos; têxtil e confecções.
Biologia molecular	Construção de células ótimas para eficiente produção de biomoléculas, a partir de diferentes carboidratos (pentoses + hexoses) gerados nos processos de hidrólise dos polissacarídeos das biomassas residuais.	Crescimento	Agroindústrias; biocombustíveis; celulose e papel; química; energia; meio ambiente e plásticos.
Produção de biocombustíveis de segunda geração e de outras moléculas	Definição de estratégias tecnológicas para a produção de biomoléculas: modelo de duas correntes ou modelo integrado; processo em batelada ou contínuo; recuperação das enzimas. Necessidade imperiosa de se avançar no escalonamento (plantas pilotos e demonstrativas) no país.	Crescimento	Agroindústrias; biocombustíveis; celulose e papel; química; energia; meio ambiente e plásticos.
Integração energética de processo	Definição de estratégias tecnológicas para a produção de biomoléculas: modelo de duas correntes ou modelo integrado; processo em batelada ou contínuo; recuperação das enzimas. Necessidade imperiosa de se avançar no escalonamento (plantas pilotos e demonstrativas).	Maduro	Agroindústrias; biocombustíveis; celulose e papel; química; energia; meio ambiente e plásticos.

O segundo utiliza rota termoquímica, podendo essa biorrefinaria assumir diversas configurações, variando desde esquemas tradicionais, baseados em hidrorrefino, até esquemas inovadores, na qual se utiliza gás natural, biomassa e resíduos que integram processos de pirólise, gaseificação, síntese química (como processo Fischer-Tropsch (FT), fermentação e biorrefino. No Quadro 4 encontram-se os principais tópicos a serem abordados por essa rota.

Quadro 4: Tópicos associados à biorrefinaria por rota termoquímica (QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030, 2010. 103-104 p.).

Tópicos associados	Descritivo	Grau de maturidade (mundo)	Setores mais impactados (Brasil)
Gaseificação para síntese química	Geração de gás de síntese de biomassa por ação de agente gaseificante.	Crescimento	Agroindústrias; celulose e papel; madeira e móveis; energia; meio ambiente; plásticos.
Pirólise	Geração de bioóleo por ação térmica.	Embrionário	Agroindústrias; celulose e papel; madeira e móveis; energia.
Fischer-Tropsch	Síntese de HCs de alto PM (olefinas, diesel, querosene, nafta, lubrificantes, parafinas), álcools superiores, a partir da mistura CO/H <sub>2</sub> .	Maduro	Aeronáutico; automotivo; biocombustíveis; fabricação de produtos químicos; petróleo, gás natural e petroquímica; plásticos.
Metanol	Síntese de metanol a partir da mistura CO/H <sub>2</sub> .	Pós-maduro	Aeronáutico; automotivo; biocombustíveis; defesa; fabricação de produtos químicos; energia; petróleo, gás natural e petroquímica; plásticos.
DME rota direta	Obtenção de DME em uma etapa a partir de gás de síntese.	Embrionário	Fabricação de produtos químicos, incluindo fármacos.
Etanol e outros alcoóis de alto peso molecular	Síntese de etanol e outros álcools de alto peso molecular a partir da mistura CO/H <sub>2</sub> por: (i) Fischer-Tropsch modificado; (ii) novos catalisadores.	Embrionário	Aeronáutico; automotivo; agroindústrias; biocombustíveis; petróleo, gás natural e petroquímica; fabricação de produtos químicos; energia; higiene, perfumaria e cosméticos; plásticos.
HBio	Hidrotratamento de bioóleo de pirólise e outros óleos vegetais gerando diesel diretamente.	Crescimento	Biocombustíveis; petróleo, gás natural e petroquímica; agroindústrias.
Hidrocrackeamento catalítico (HCC')	Hidrocrackeamento de parafinas para produzir diesel.	Maduro	Petróleo, gás natural e petroquímica.
Hidroisodesparafinação (HIDW)	Hidroisomerização / desparafinação de frações pesadas para produzir lubrificantes.	Crescimento	Petróleo, gás natural e petroquímica.
Síntese de amônia	Síntese de fertilizantes por rota tradicional.	Pós-maduro	Petróleo, gás natural e petroquímica; agroindústrias.
Síntese de uréia	Síntese de fertilizantes por rota tradicional.	Pós-maduro	Petróleo, gás natural e petroquímica; meio ambiente.
Síntese de metanol a partir de CO <sub>2</sub>	Síntese de metanol usando CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> oriundo de fotólise de água.	Embrionário	Meio ambiente; aeronáutico; automotivo; biocombustíveis; defesa; fabricação de produtos químicos; energia; petróleo, gás natural e petroquímica; plásticos.
Dimetil carbonato	Síntese de aditivo a partir de DME e CO <sub>2</sub> .	Embrionário	Meio ambiente; petróleo, gás natural e petroquímica.
Geração de energia	Geração de energia elétrica aproveitando o calor de FT e seu tail gas.	Pós-maduro	Energia
Intermediários para química fina	Síntese de aditivos, corantes e outros a partir de DME e CO <sub>2</sub> .	Subtópicos em diferentes graus de maturidade	Fabricação de produtos químicos, incluindo fármacos

Como pode ser analisado no Quadro 4 a maioria dos produtos obtidos pela biorrefinaria por rota termoquímica está ligada a combustíveis, principalmente aqueles obtidos diretamente do tratamento de óleos vegetais.

## II. 2. 2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são conhecidos como combustíveis limpos, verdes e ecologicamente corretos, sendo produzidos a partir de diferentes matérias-primas de origem biológica, tal como biomassas vegetais ou compostos de origem animal. Além disso, eles também podem ser formados a partir de várias rotas tecnológicas, sendo possível produzir para uma mesma matéria-prima, de acordo com cada rota de conversão adotada, produtos diferenciados. Essa combinação encontra-se esquematizada na Figura 4 (STRAPASSON *et al.*, 2014).

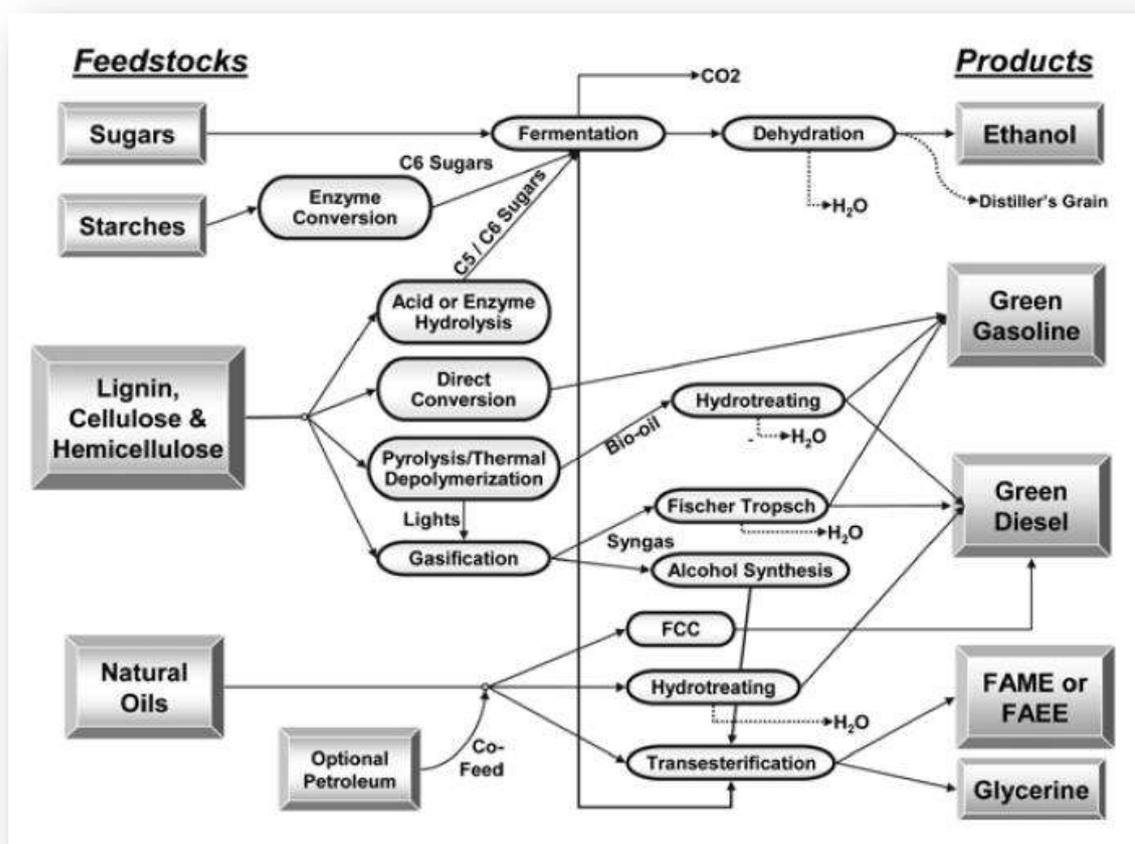


Figura 4 - Rotas possíveis de conversão que são responsáveis pela produção de biocombustíveis (HOLMGREN *et al.*, 2007).

Além da importância da tecnologia empregada para a produção do biocombustível, a matéria-prima também influencia no produto final. Por isso, algumas características básicas são necessárias antes da escolha da biomassa, como: alta produtividade, qualidade para processamento, baixa emissão de carbono, custo de produção competitivo, disponibilidade por região e balanço líquido positivo de energia. Ainda assim, é necessário o conhecimento do ciclo de vida da matéria-prima escolhida para analisar seus potenciais impactos ambientais, a disponibilidade de suprimento e as viabilidades econômica, social e ambiental (STRAPASSON *et al.*, 2014).

Dentre as principais matérias primas com potencial para produção de biocombustível existem as plantas sacarídeas (plantas produtoras de açúcar que podem ser convertidos em etanol pelo processo de fermentação alcoólica), as plantas amiláceas (acumulam energia na forma de amido, obtendo açúcar que pode ser convertido em etanol pela fermentação alcoólica), as plantas oleaginosas (acumulam energia na forma de óleo/lípídeo, sendo mais utilizado para a produção do biodiesel) e as algas (STRAPASSON *et al.*, 2014).

## **II. 2. 2.1 Biocombustíveis por Rota Bioquímica e Termoquímica**

### **II. 2. 2.1.1 Etanol**

Esse biocombustível possui extrema importância na matriz energética atual. Pode ser encontrado na mistura com a gasolina, na utilização direta como combustível e na geração de hidrogênio. Nos últimos dez anos, ocasionado pela sua característica de ser menos impactante ao meio ambiente, sua produção mundial quadriplicou (JANK, 2009).

Atualmente, o etanol é dividido em três categorias: o etanol de primeira geração (produzido a partir do milho, da cana-de-açúcar, da beterraba), o de segunda geração (produzido a partir de matéria-prima lignocelulósica, como bagaço e palha da cana-de-açúcar), e o de terceira geração (produzido a partir da biomassa proveniente das algas) (VAZJR., 2011).

É possível produzir etanol por meio das mais variadas matérias primas, assim, de acordo com as suas composições químicas, elas foram distribuídas por Pereira Jr. *et al.*, em 2008 da seguinte maneira:

- Aqueles provenientes da cana-de-açúcar, melação e soro de leite, entre outros, correspondem a substratos solúveis que podem ser facilmente extraídos e convertidos em produtos.
- Aqueles encontrados no milho, na mandioca, no trigo, na cevada, na batata, entre outros, correspondem aos polissacarídeos insolúveis e necessitam de uma etapa de pré-tratamento para viabilizar sua solubilização e hidrólise.
- Materiais lignocelulósicos, oriundos de vegetais, precisam de pré-tratamento físico e/ou químico para possibilitar a desconstrução da sua estrutura insolúvel.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, perdendo somente para os Estados Unidos, entretanto, é o maior exportador mundial. Por isso ele é considerado o país líder internacional em matéria de biocombustíveis e a primeira economia a atingir o uso sustentável dos mesmos.

#### **II. 2. 2.1.2 Biodiesel**

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais e de gorduras animais, constituídos por ésteres graxos da glicerina, chamados de triglicerídeos ou triacilgliceróis. Geralmente, sua formação ocorre por meio de uma reação de transesterificação, ou seja, pela reação da matéria-prima (éster) com álcoois de cadeia curta, como o metanol ou o etanol. Para isso, é necessária a presença de um catalisador, normalmente básico (VONORTAS.; PAPAYANNAKOS, 2013).

Pela lei brasileira nº 11.079/2005 o biodiesel corresponde a um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão; ou, conforme o regulamento, para geração de outro tipo de energia, passível de substituir, parcial ou totalmente, os combustíveis de origem fóssil. Já a resolução da ANP nº 7/2008 definiu o biodiesel como sendo um combustível composto de álquil ésteres de ácidos graxos de cadeias longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no regulamento técnico.

As condições típicas, quando se utiliza metanol, corresponde a uma razão molar álcool:óleo vegetal de 6:1, na faixa de temperatura de 60-65°C e tempo reacional de 1 h a pressão ambiente, em presença de hidróxido ou, de forma mais eficaz, de catalisador alcóxido. Por meio dessas condições, obtém-se o biodiesel e a glicerina, subproduto do processo. É importante explicitar a necessidade de se empregar o excesso de álcool, uma vez que a reação de transesterificação é reversível. Assim, essa condição de excesso proporcionará o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do biodiesel. Outro modo de proporcionar essa locomoção é pela remoção da glicerina (subproduto) gerada (MOTA *et al.*, 2014).

O principal regulamentador do biodiesel no Brasil é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Por meio dela são implementadas normas regulatórias e fiscalizações das atividades relacionadas à produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, além da avaliação de conformidade e de certificação de biocombustíveis. Internacionalmente, as especificações do biodiesel são atribuídas a *American Society of Testing and Materials* (ASTM), pela norma *ASTM D 6751* e ao Parlamento Europeu com a norma *EN 14214* (ANP, 2015).

### **II. 2. 2.1.3 Biodiesel por Fischer–Tropsch**

Corresponde ao diesel sintético formado a partir da tecnologia de Fischer-Tropsch. Esse processo corresponde a um conjunto de reações químicas que a partir de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produz uma mistura de hidrocarbonetos que podem, entre outras possibilidades, atuar como um combustível mais limpo.

O biodiesel proveniente do processo de Fischer-Tropsch é semelhante ao diesel fóssil quanto ao teor energético, à densidade (0.72- 0.82 g/ ml), à viscosidade e ao ponto de flash; corresponde a um combustível limpo de alta qualidade, o que o torna favorável para aplicação em motores a diesel. Além disso, ele apresenta teor de aromático muito baixo, levando a uma combustão mais limpa (0-0,1% percentual mássico) – isto é, sua concentração de particulados e o escape de NO<sub>x</sub> são mais baixos. Por fim, ele apresenta baixa emissão de enxofre, uma vez que possui concentração de enxofre menor que 10 ppm. (BEZERGIANNI.; DIMITRIADIS, 2013).

O ponto de aquecimento do biodiesel de Fischer-Tropsch varia entre 43 e 45 MJ/kg, sendo mais elevada em relação aos padrões de diesel e biodiesel. Isso o torna um ponto atrativo para a substituição do diesel de petróleo. Ele também não necessita de aditivos anti-oxidantes, ao contrário do biodiesel comum, formado por reações de transesterificação (BEZERGIANNI.; DIMITRIADIS, 2013).

#### **II. 2. 2.1.4 Biodiesel Híbrido**

Esse biocombustível é produzido a partir do co-processamento de óleo vegetal com matérias-primas derivadas do petróleo. Esta solução permite a utilização de tecnologias de refino existentes, como o hidrotreatamento catalítico e outros equipamentos já em operação na refinaria. Assim, por meio da integração da biomassa líquida com as operações de refinação típicas para o processamento do petróleo, é possível a produção de combustíveis híbridos (BEZERGIANNI.; DIMITRIADIS, 2013).

Possui densidade entre 0,78-0,85 g/mL e baixo teor de enxofre (3– 13 ppm) e de aromáticos livres (0.1–1.2% percentual mássico). O número de cetano desse biocombustível é significativamente alto (50-101) e o ponto de aquecimento é de 43.3–47 MJ/kg. Não é possível especificar a sua viscosidade cinética, pois a mesma varia de acordo com as especificações do diesel híbrido, dadas pelo seu produtor (BEZERGIANNI.; DIMITRIADIS, 2013).

#### **II. 2. 2.1.1 Diesel branco**

O Diesel branco corresponde a um produto do tratamento catalítico de 100% de óleo de cozinha usado e seu processamento consiste em uma única etapa catalítica de hidrotreatamento. Sua tecnologia foi demonstrada no projeto ambiental biocombustíveis-2G, tendo sido utilizado para a operação de um caminhão de lixo regular na frota do Município de Salónica, na Grécia.

É um combustível de compostos parafínicos, livre de enxofre e de aromáticos. Sua única etapa de hidrotreatamento catalítico remove os heteroátomos que reduz seu

nível de enxofre a aproximadamente 1.54 ppm. Seu número de cetano e ponto de flash (116°C) são altos e sua estabilidade à oxidação (22h) é maior que as do diesel e do biodiesel, o que é uma vantagem, por não necessitar de aditivos antioxidantes. Ele possui, entretanto, densidade mais baixa que as do biodiesel e do diesel renovável, sendo equivalente a 79 Gr/ml (BEZERGIANNI.; DIMITRIADIS, 2013).

### **II. 2. 3 Diesel Renovável**

O diesel renovável ou diesel verde é um biocombustível constituído por hidrocarbonetos de 10-20 átomos de carbono, isento de oxigênio e contendo as mesmas moléculas presentes no diesel petroquímico. Por esse motivo, pode ser usado no processo de *drop-in* (mistura de combustíveis renováveis com combustíveis fósseis sem que haja a modificação do desempenho do motor ou equipamento) ou para substituir completamente o diesel proveniente do petróleo.

Ele é produzido a partir de um tratamento catalítico. Para isso, podem ser necessárias condições específicas e, principalmente, hidrogênio para que o processo aconteça. Dentre as possibilidades de produção do diesel renovável, há o craqueamento catalítico ou pirólise, o hidroprocessamento catalítico, a síntese de Fischer-Tropsch, a gaseificação de biomassa e a reação de hidrodesoxigenação.

O processamento de craqueamento catalítico (pirólise) produz bio-óleos a partir da degradação térmica da biomassa, gerando produtos com altos teores de oxigenados. Assim, para que esses produtos sejam usados como combustíveis é necessário se realizar uma etapa de upgrade. Geralmente esses processos ocorrem à temperatura elevada (300-600°C) e pressão atmosférica, sem presença de hidrogênio e com atuação de zeólitas (HZSM, zeólita Beta e USY). Quando são utilizados catalisadores de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, há a redução das quantidades de ácidos carboxílicos e dos aldeídos formados durante a pirólise, reduzindo a corrosividade e melhorando o fluxo a frio. Como consequência, há a formação de produtos lineares, cicloalcanos, alcenos, aldeídos, cetonas (CHIARAMONT *et al.*, 2007).

Os processos de hidroprocessamento catalítico são geralmente utilizados em refinarias para melhorar as propriedades dos produtos sem alterar muito a faixa de destilação original. Eles são capazes de retirar heteroátomos tanto das frações de

petróleos, quanto de óleos e gorduras, de origem animal ou vegetal. Geralmente, são divididos em duas etapas, a primeira corresponde ao hidrotreamento catalítico para a produção das parafinas e a segunda à isomerização catalítica para a formar a mistura de n- e iso- parafinas. Em ambas são necessárias temperatura e pressão elevadas, bem como a presença de hidrogênio. Além disso, suas reações ocorrem com a presença de catalisadores, tais como NiMo /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CoMo /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo / C, CoMo / Si, Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd / SiO<sub>2</sub>, Ni / SiO<sub>2</sub>, Pd / C, Pt / C (KNOTHE, 2010).

A síntese de Fischer-Tropsch realiza a modificação do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) em hidrocarbonetos líquidos. O gás de síntese pode ser obtido a partir de gás natural, carvão ou biomassa. Para a produção do combustível diesel, porém, a síntese de Fischer-Tropsch deve ser realizada a partir de biomassas, sendo interessante ressaltar que esse método pode ser utilizado para a formação de outras moléculas também, por exemplo, álcoois e aldeídos. Basicamente esse processo pode ser dividido em três etapas: produção do gás de síntese, pela gaseificação da biomassa; conversão dos gases em líquidos; e o refino dos produtos obtidos. Geralmente a síntese de Fischer-Tropsch ocorre na presença de catalisadores de metais de transição (cobalto, ferro e rutênio) na temperatura de 150-300°C e pressões entre 20-30 bar (SOUSA *et al.*, 2014).

A gaseificação da biomassa é a etapa preliminar de obtenção do diesel renovável, ocorrendo, usualmente, antes das reações de Fischer-Tropsch e tendo como principal objetivo oferecer gás de síntese para ser transformado em produtos de interesse. Para isso, é necessário utilizar como matérias-primas substâncias ricas em carbono. A gaseificação corresponde a uma conversão termoquímica desses materiais ricos em carbono pela oxidação parcial a temperatura elevada (800-1100°C) e pressão atmosférica de até 33 bar (BEENACKERS, 1999).

A reação de hidredesoxigenação é uma metodologia alternativa para a produção de um conjunto de parafinas. Para a sua realização, é necessária a presença de catalisadores de óxidos metálicos puros ou suportados (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Esses catalisadores metálicos promovem a desoxigenação das moléculas com altos teores de oxigênio. Com isso, são produzidos um conjunto de n-parafinas idênticas àquelas encontradas no diesel petroquímico. Além desta, durante a reação de hidredesoxigenação podem ocorrer outras etapas de descarboxilação, decarbonilação ou desidratação (SOUSA *et al.*, 2014).

As principais matérias primas para a obtenção de diesel renovável são as biomassas. Essas podem ser tanto de origem vegetal quanto de animal. Como exemplo pode-se ilustrar o óleo de soja, canola, Camelina, colza, jatropha, coco, pinho e ácido oleico. Além desses, também pode ser aplicada matéria prima de lignocelulose, palha de milho e óleos provenientes das microalgas e gorduras animais. A Solazyme vem apostando na produção de bio-óleos, a partir de dois gêneros de microalgas (*Prototheca* e *Chlorella*), para serem posteriormente aplicados no processamento do diesel verde.

Comparando o diesel renovável com o biodiesel, pode-se chegar à conclusão que ambos os biocombustíveis apresentam vantagens e desvantagens. A primeira vantagem é o fato de o diesel verde ser quimicamente muito parecido com o diesel petroquímico, porém, com número de cetano maior, o que melhora a qualidade de ignição e a queima do combustível. Outra vantagem é o fato do diesel renovável não ser higroscópico, assim a proliferação de microrganismos nele é menor que no biodiesel. Também possui maior estabilidade oxidativa, melhores propriedades a frio que o biodiesel e emite menor quantidade de óxidos de nitrogênio (Nox) que no biodiesel. Com relação às desvantagens, o diesel verde possui menor lubrificidade que o biodiesel, sendo ocasionado pela ausência de oxigênio e requer uma quantidade maior de energia para produzi-lo (SOUSA *et al.*, 2014).

A aplicação industrial do diesel renovável está em desenvolvimento, isso explica o fato de poucas empresas o produzirem. Dentre as empresas a frente da sua estão a UOP Honeywell (EUA), Neste Oil (Finlândia, Holanda e Cingapura), Amirys (EUA e Brasil) e a ENI S.p.A. (Veneza – Itália) (VONORTAS.; PAPAYANNAKOS, 2014).

No Brasil, a única empresa que vem produzindo esse biocombustível é a Amyris. Ele é conhecido como diesel de cana, pois é formado a partir dos açúcares, presentes no caldo da cana-de-açúcar, que sofre processo de fermentação por atuação de um microorganismo modificado geneticamente (*Saccharomyces cerevisiae*). Atualmente, esse combustível, é utilizado por 400 ônibus nas cidades de São Paulo e do Rio de Janeiro. Além disso, foram realizados testes em cooperação com Mercedes-Benz que demonstraram uma redução significativa nas emissões de materiais particulados (PM) e de óxidos de azoto (NOx), e em menos de 10% de misturas do diesel da Amyris com o diesel padrão com baixa concentração de enxofre (<https://amyris.com/products/fuels/diesel/>).

## CAPÍTULO III

### METODOLOGIA

O Capítulo III é dividido em duas partes. Na primeira, é realizada uma prospecção tecnológica do diesel renovável utilizando banco de dados de periódicos e patentes. Nela serão apontadas as principais tendências tecnológicas e os parâmetros técnicos de produção e utilização desse bicomcombustível. Já na segunda parte, é feita uma análise das principais empresas e dos players que produzem e comercializam o diesel verde, com as principais parcerias já realizadas por elas. Essa fase tem como propósito entender o dinamismo e a tendência de curto a longo prazo do produto.

#### III. 1 Prospecção Tecnológica

Os Estudos de Prospecção Tecnológica, também chamados de estudos de futuro (*forecast(ing)*, *foresight(ing)* ou *future studies*), fornecem as principais tendências no contexto mundial. Estes estudos auxiliam a identificação de tecnologias promissoras, úteis para uma determinada organização, bem como apontam para possibilidades de negócios e de parcerias. Com isso, os objetivos de um estudo prospectivo podem ser bastante abrangentes, abordando desde futuros relacionados a um universo mais amplo, onde existe uma grande quantidade de fatores e variáveis a ser analisados, até um universo mais limitado, onde empresas ou organizações propõem gerar estudos prospectivos que analisem os fatores exógenos ao ambiente daquela empresa ou organização (Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos- EQ/UFRJ, 2015).

Além dos estudos prospectivos realizados por empresas e organizações com o propósito de visualizar ameaças e oportunidades do seu produto ou serviço, existem também aqueles que são promovidos por governos. Estes estão preocupados com a posição do país em relação à pesquisa e ao desenvolvimento tecnológico, dado que essa análise pode ser encarada como um possível "instrumento" auxiliar dos governos na preparação de atuais e futuras políticas de ciência e tecnologia, graças às suas características de flexibilidade metodológica, capacidade de enxergar os diversos interesses envolvidos e de relacionar os possíveis desenvolvimentos tecnológicos com

as condições de entorno que os afetam. Em conclusão, um exercício de prospecção pode fortalecer a legitimidade e favorecer a implementação de prioridades, a reorganização institucional e a coordenação de redes técnico-econômicas.

Quando se realiza um estudo prospectivo, ele envolve o uso de múltiplos métodos ou técnicas, podendo ser quantitativos e qualitativos, de modo a se obter a complementaridade. Uma vez que não faz sentido definir uma fórmula pronta para uma metodologia de prospecção, a escolha dos métodos e técnicas e seu uso dependem intrinsecamente de cada situação. São considerados aspectos tais como especificidades da área de conhecimento, aplicação das tecnologias no contexto regional ou local, governamental ou empresarial, abrangência do exercício, horizonte temporal, custo e objetivos (Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos- EQ/UFRJ, 2015).

Quanto às estratégias de execução do projeto, será considerada a evolução tecnológica. De acordo com o Núcleo de Estudos Industriais e Tecnológicos- EQ/UFRJ, em 2015: “busca-se, a partir do referencial tecnológico, estudar as características das trajetórias tecnológicas consolidadas e identificar os possíveis desdobramentos, principais condicionantes, além das trajetórias emergentes e/ou alternativas. Neste caso, por meio da gestão da informação se pode visualizar o estado da arte e as tendências de determinado setor ou tema, com o objetivo de gerar informações sobre a sua trajetória passada e sobre as perspectivas futuras, bem como de emitir a percepção sobre tendências inovadoras não consensuais.”

Sendo assim, esse estudo de prospecção tecnológica foi direcionado ao diesel renovável (ou verde) e dividido em duas áreas. Inicialmente, foi realizado um estudo de prospecção tecnológica desse biocombustível, voltado para bases de dados de artigos e de patentes. Antes disso, porém, ocorreu uma fase de pré-prospecção. Nessa etapa, foi executada uma busca menos direcionada procurando informações acerca do objeto de estudo. Na etapa de prospecção tecnológica foi elaborada uma leitura criteriosa dos resumos e, em alguns casos, do artigo todo, para em seguida serem extraídas as informações analisadas em três níveis diferentes, conforme especificado a seguir:

- Nível macro: É identificada a distribuição dos artigos e das patentes científicas por ano de publicação, por países de origem, pelas principais instituições, pelos principais autores e documentos;

- Nível meso: É identificado o objeto de pesquisa dos artigos e das patentes científicas, de acordo com a taxonomia escolhida, após um estudo detalhado.
- Nível micro: São identificados os principais parâmetros tecnológicos do diesel renovável conforme o objetivo principal deste trabalho.

### III. 1. 1 Busca de Documentos em Bancos de Periódicos

A metodologia de pesquisa utilizada para a seleção das informações voltadas na produção do diesel renovável foi realizada entre os meses de Junho de 2014 e Janeiro de 2015, concentrando-se na busca por documentos em bases de periódicos, exclusivamente no banco de dados do Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)). Este banco contém mais de quarenta e nove milhões de registros e cinco milhões e trezentos mil documentos de conferências.

Foi estabelecida como estratégia a correlação entre os processos produtivos possíveis e o diesel verde. Inicialmente a pesquisa foi realizada em vista de um cenário mais amplo, focando somente no produto de interesse: em seguida, fez-se um refino dessa busca, direcionando-a aos processos possíveis de serem utilizados para a formação deste combustível sustentável.

Para as estratégias de busca sequenciais, foram aplicadas as palavras que apareciam nos campos título, resumo e palavras-chave no Scopus. Pelas informações do site do Scopus, o banco de dados contempla documentos a partir de 1995, porém, é válido ressaltar que foram encontrados artigos anteriores na realização de algumas das buscas.

Estratégia 1:

Article, Title, Abstract, Keywords (*“Green Diesel” AND production*)

Estratégia 2:

Article, Title, Abstract, Keywords (*“Renewable Diesel” AND production*)

Estratégia3:

Article, Title, Abstract, Keywords (***“Green Diesel” AND “process”***)

Para a realização da pesquisa bibliográfica da estratégia 3, foram escolhidos dois potenciais processos que podem ser aplicados na produção do diesel renovável por rota termoquímica, são eles: craqueamento catalítico ou pirólise e gaseificação de biomassa. Assim, foram desenvolvidas três buscas, diferenciando os termos craqueamento catalítico e pirólise como palavra-chave. Com isso, obteve-se para a estratégia 3 a seguinte tática:

Estratégia3 a:

Article, Title, Abstract, Keywords (***“Green Diesel” AND “pyrolysis” AND biomass***)

Estratégia3 b:

Article, Title, Abstract, Keywords (***“Green Diesel” AND “catalytic cracking”***)

Estratégia3 c:

Article, Title, Abstract, Keywords (***“Green Diesel” AND “gasification” AND biomass***)

Com relação à estratégia voltada para a produção do diesel verde pela estratégia 1 (***“Green Diesel” AND production***), obteve-se um total de 106 documentos, representados pela Figura 5. Dentre todos os artigos encontrados, somente 29 deles estavam dirigidos para a própria formação deste bioproduto. Isso porque muitos dos documentos se referiam o biodiesel como diesel verde, o que acabou mascarando a realidade da busca. Vale destacar que o artigo mais antigo encontrado com abordagem no diesel verde é do Verloop., 1994. Ele avalia a tecnologia de hidrotratamento desenvolvida pela Shell para melhorar a qualidade dos componentes do gás-óleo utilizando fatores de custo, de qualidade do ar, de equipamentos e do combustível desenvolvido. Isso mostra que o início do seu interesse se deu vinte e um anos atrás.



Figura 5 - Total de periódicos encontrados utilizando como busca “Green Diesel” e “Production”.

Com relação à metodologia voltada para a produção do diesel renovável pela estratégia 2 (“Renewable Diesel” AND production), obteve-se um total de 128 documentos, apresentados pela Figura 6. Dentre todos os artigos encontrados, somente 45 deles eram sobre a formação deste produto, porém, somente 38 estavam disponíveis para consulta. A diminuição do número de periódicos direcionados para o diesel renovável ocorreu pelo mesmo motivo já explicitado na estratégia 1 (“Green Diesel” AND production). É importante ressaltar que o artigo mais antigo encontrado com abordagem do diesel verde e de sua produção é referente ao ano de 2002, sendo, portanto, mais recente àquele encontrado pelo método de busca anterior.



Figura 6 - Total de documentos encontrados utilizando como busca “Renewable Diesel” e “Production”.

Em relação à tática voltada para a produção do diesel verde e do processo produtivo escolhido, ou seja, sobre a estratégia 3 (“Renewable Diesel” AND production), deve-se analisar cada caso separadamente. Para a formação do diesel renovável com o processamento de craqueamento catalítico, obteve-se um total de 18 documentos, dos quais apenas 4 estavam disponíveis para análise. Já utilizando a palavra chave pirólise, foram encontrados 11 artigos, dos quais dois estavam livres para consulta. E, por fim, para a palavra de gaseificação e biomassa foram encontrados 8 periódicos, mas só era possível consultar dois deles. Na Figura 7 estão disponíveis a quantidade de documentos achados para os processos de pirólise e de craqueamento catalítico.

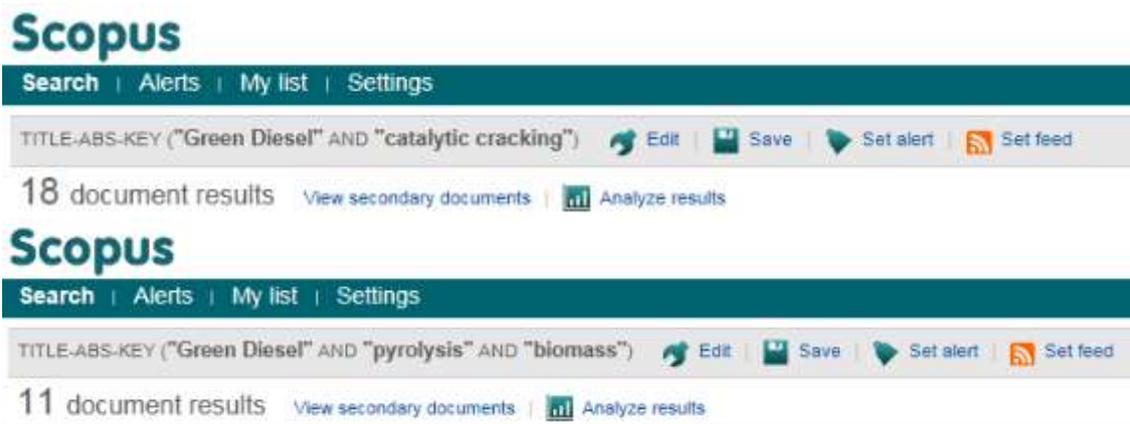


Figura 7 - Total de artigos encontrados utilizando como busca “*Green Diesel*” e “*catalytic cracking*”/“*pyrolysis*”.

Depois da realização de todas as buscas separadamente, todos os periódicos coletados foram analisados. Com isso, foram encontrados vários artigos repetidos.

Posteriormente à análise de todos os textos publicados em revistas científicas, foram realizadas as análises macro, meso e micro dos mesmos, todas voltadas para o Diesel Verde. Na análise macro foi explorada a tendência de publicação voltada para os anos, para a origem dos países de publicação, as principais instituições interessadas, os principais autores e os tipos de documentos mais produzidos. Na análise meso foi identificado às principais taxonomias na qual abrange os aspectos mais relevantes da produção e atuação do diesel renovável. E na análise micro foi realizada uma avaliação mais detalhada com o objetivo de entender o seu processo e viabilizar a visão dos principais métodos, parâmetros e matérias-primas implementadas na produção desse biocombustível.

### III. 1. 1. 1 Análise Macro

A análise macro tem como finalidade o estudo de um cenário mais amplo e afastado do alvo da pesquisa. Assim, nessa parte do projeto é necessário enxergar todos os fatores exógenos que afetam o direcionamento e a consolidação do diesel verde. Por isso, o foco principal nesta análise foi orientado para os anos, para os principais países onde ocorreram as pesquisas de diesel renovável, seus principais autores e os tipos de documentos produzidos.

Com relação à avaliação voltada para os anos de publicação dos periódicos do diesel verde, percebe-se pela Figura 8, que houve uma tendência de crescimento dos artigos anunciados. Enquanto em 1994 havia somente um artigo publicado, em 2014 esse número tornou-se sete vezes maior. Com destaque para os anos de 2008 e de 2010, com a maior quantidade de publicação, ambos com 15 artigos.

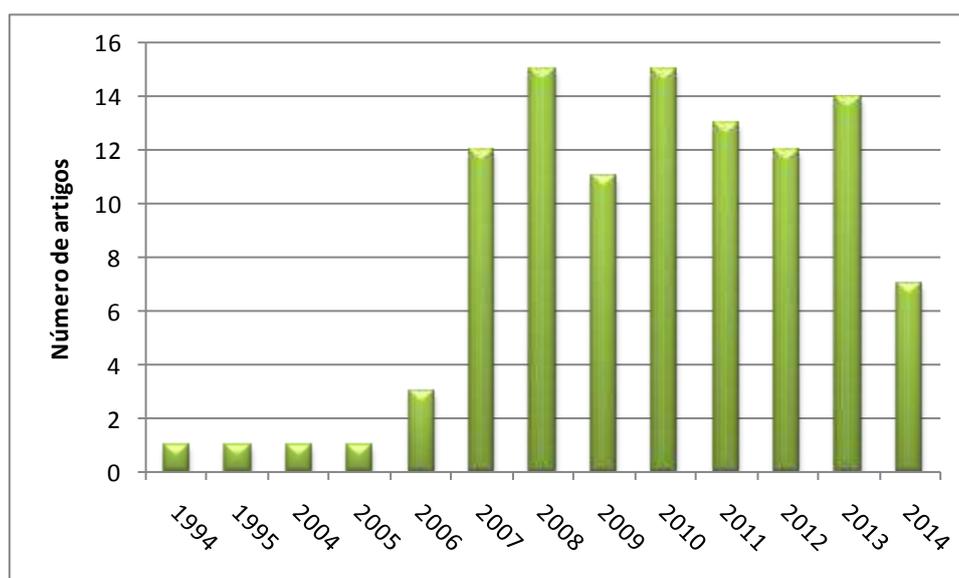


Figura 8 - Análise temporal: Distribuição dos Artigos por ano.

No que se refere à investigação direcionada aos principais países onde foram divulgados documentos sobre o Diesel renovável, os Estados Unidos são aqueles que mais se destacam, com 49 periódicos totais. Isso pode ser explicado pelo fato de nos Estados Unidos estarem presentes a maioria dos centros de pesquisas e universidades de estudos de diesel renovável. Além disso, pode-se atrelar ao fato de grandes plantas industriais de diesel renovável estarem presentes no país, como é o caso da UOP

Honeywell, com produção de 85 milhões de galões por ano, e a Conoco-Phillips em parceria com a Tyson Foods (segmento de proteína animal) com capacidade de 600 milhões de litros/ano. Em relação ao aspecto econômico, os EUA vêm aumentando as políticas de controle e mitigação das emissões dos gases do efeito estufa e o incentivo ao uso de biocombustíveis no transporte aéreo, como exemplo pode-se colocar o seu investimento na *Fulcrum BioEnergy*, uma das maiores produtoras de biocombustíveis para aviação e a sua assinatura em um acordo para cortar em até 28% das emissões de gases em até 11 anos. Logo após os EUA, há a Espanha, com seis artigos e Japão, México e Portugal, todos com cinco, respectivamente. Os demais países que se destacam na produção do Diesel renovável encontram-se representados pela Figura 9.

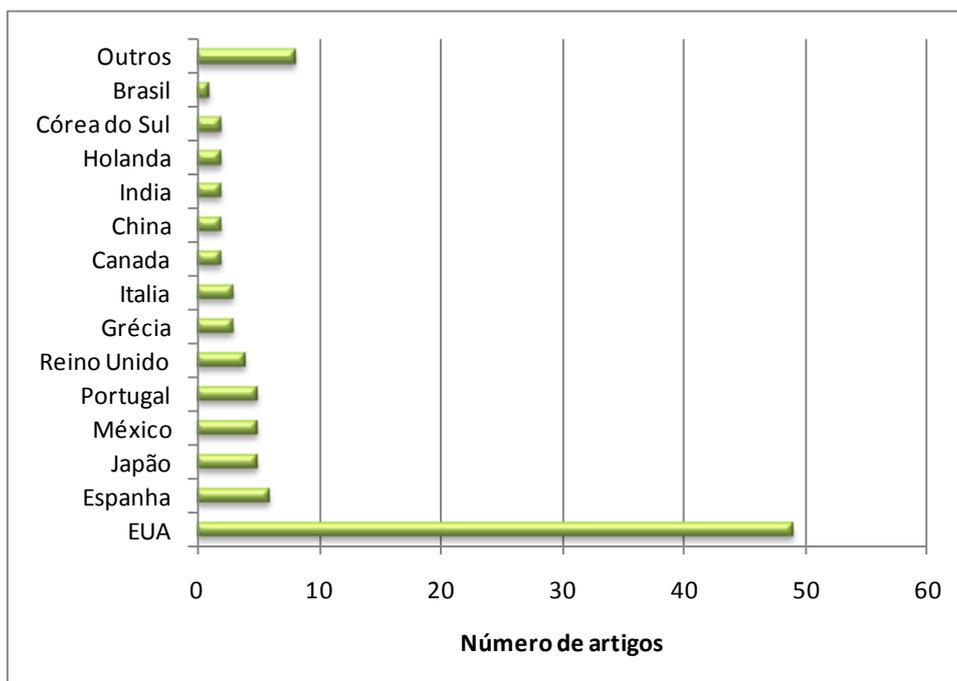


Figura 9 - Distribuição de periódicos sobre diesel verde por países de origem.

No que diz respeito às principais instituições interessadas nas pesquisas sobre o diesel renovável, nota-se que existem várias. A UOP Honeywell, porém, é a que mais se destaca com o número de 14 artigos em produção bibliográfica. Na sequência, tem-se: Universidade Tecnológica de Michigan, Laboratório Nacional de Energia Renovável, Universidade do Estado de Mississippi, Universidade do Estado de Wayne, sendo sete nas duas primeiras e seis nas demais. Com uma visão mais crítica, é possível enxergar que a maioria das organizações apresentadas na Figura 10 está localizada nos Estados

Unidos, o que ajuda a fundamentar que este país está à frente nas pesquisas sobre esse biocombustível.

Outro ponto que deve ser explicitado é o fato de existir inúmeras instituições interessadas no diesel renovável, o que inviabilizou a criação de um gráfico. Por disso, foi necessário agrupar aquelas que continham menos de 4 documentos divulgados, resultando no total de 43 artigos (Outros), o que, por sua vez, corresponde a um número maior do que aquele presente para a UOP Honeywell (14 artigos) e pode mascarar os resultados do mesmo.

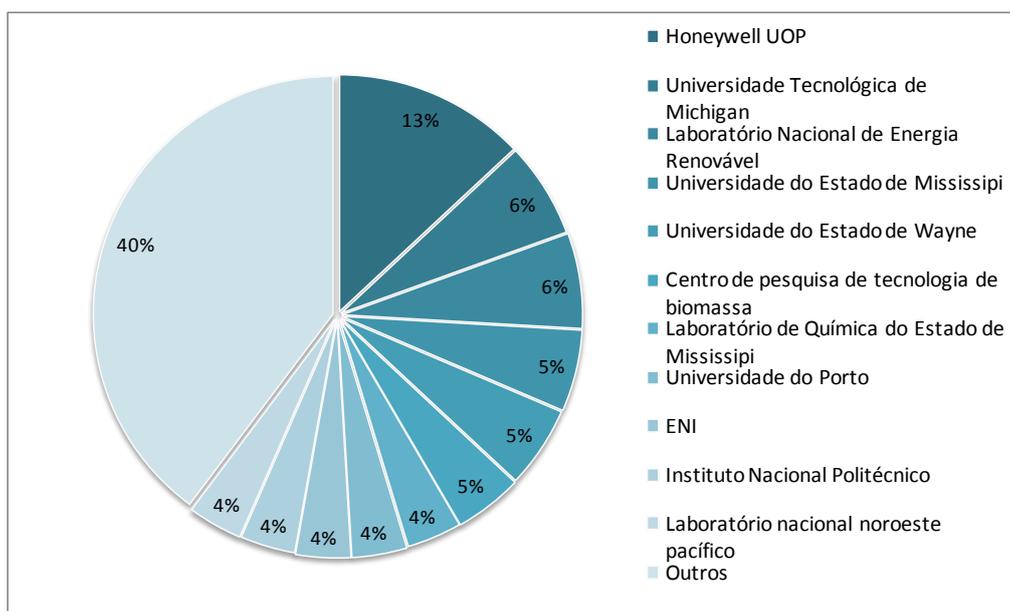


Figura 10 - Distribuição de periódicos sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação.

Quanto ao panorama sobre o número e os principais autores à frente das pesquisas voltadas para o diesel renovável, percebe-se que há uma grande quantidade de pesquisadores, sendo 40 no total. Hernandez, Sari, Salley, Marker, e Shonnard, são os que mais se destacam, com o total de seis periódicos. Isso pode ser visto pela Figura 11.

Author Name			
<input type="checkbox"/> Hernandez, R.	(6)	<input type="checkbox"/> French, W.T.	(4)
<input type="checkbox"/> Sari, E.	(6)	<input type="checkbox"/> Faraci, G.	(4)
<input type="checkbox"/> Salley, S.O.	(6)	<input type="checkbox"/> Gosling, C.	(4)
<input type="checkbox"/> Marker, T.	(6)	<input type="checkbox"/> Perego, C.	(4)
<input type="checkbox"/> Shonnard, D.R.	(6)	<input type="checkbox"/> Minowis, T.	(4)
<input type="checkbox"/> Kim, M.	(5)	<input type="checkbox"/> Sotelo-Boyas, R.	(4)
<input type="checkbox"/> Liu, Y.	(5)	<input type="checkbox"/> Williams, L.	(3)
<input type="checkbox"/> Holmes, W.E.	(5)	<input type="checkbox"/> Benson, T.J.	(3)
<input type="checkbox"/> Ng, K.Y.S.	(5)	<input type="checkbox"/> Grossmann, I.E.	(3)
<input type="checkbox"/> Kalnes, T.N.	(5)	<input type="checkbox"/> Kalnes, T.	(3)
<input type="checkbox"/> Elliott, D.C.	(3)	<input type="checkbox"/> Marinangeli, R.	(2)
<input type="checkbox"/> Kokoyeff, P.	(3)	<input type="checkbox"/> Marinangeli, R.E.	(2)
<input type="checkbox"/> Dimaggio, C.	(3)	<input type="checkbox"/> Ochoa-Hernandez, C.	(2)
<input type="checkbox"/> Holmgren, J.	(3)	<input type="checkbox"/> Marker, T.L.	(2)
<input type="checkbox"/> Coronado, J.M.	(2)	<input type="checkbox"/> Martin, M.	(2)
<input type="checkbox"/> Alley, E.E.	(2)	<input type="checkbox"/> McGill, M.J.	(2)
<input type="checkbox"/> Alley, E.G.	(2)	<input type="checkbox"/> Heyden, A.	(2)
<input type="checkbox"/> French, T.	(2)	<input type="checkbox"/> Bulner, S.	(2)
<input type="checkbox"/> Bain, R.L.	(2)	<input type="checkbox"/> Pappayannakos, N.	(2)
<input type="checkbox"/> Czernik, S.	(2)	<input type="checkbox"/> Dutreche, S.	(2)

Figura 11 - Todos os autores de documentos sobre Diesel Verde encontrados na Base Scopus (Fonte: www.scopus.com).

Quanto ao tipo de documento publicado, há documentos expostos em conferências ou congressos, artigos de revistas ou anuários, capítulos de livros, periódicos de revisão, notas, entre outros. Porém, pode ser observado pela Figura 12, que a maioria dos registros são de documentos de conferências ou congressos, seguidos de artigos e capítulos de livros, com 48, 39 e 6 arquivos, respectivamente.

Document Type	
<input type="checkbox"/> Conference Paper	(48)
<input type="checkbox"/> Article	(39)
<input type="checkbox"/> Book Chapter	(6)
<input type="checkbox"/> Note	(6)
<input type="checkbox"/> Review	(4)
<input type="checkbox"/> Business Article	(2)
<input type="checkbox"/> Short Survey	(1)

Figura 12 - Tipos de documentos publicados sobre o diesel renovável na Base de Dados Scopus (Fonte: www.scopus.com).

### III. 1. 1. 2 Análise Meso

Nessa etapa são identificados o objeto de pesquisa dos artigos científicos, de acordo com a taxonomia escolhida por meio de seu estudo detalhado. Para isso é necessário escolher corretamente quais taxonomias serão trabalhadas. Assim, após a leitura criteriosa dos resumos dos artigos científicos, os mesmos foram categorizados de acordo com as seguintes taxonomias representadas a seguir:

- **Taxonomia 1: “Process Synthesis” (Processos de Síntese)** – Estudos relativos ao processo de produção ou síntese do biocombustível

- **Taxonomia 2: “Environmental ImpactAssessment” (Estudo de impacto ambiental)** – Estudos de toxicidade dos resíduos, de emissões de gases do efeito estufa e do impacto na produção de alimentos quando a biomassa é usada como matéria-prima para o diesel renovável.
- **Taxonomia 3: “ProcessSynthesis& Environmental ImpactAssessment”**– Taxonomias 2 e 3 juntas.
- **Taxonomia4: “ProcessSynthesis&Optimization” (Processos de Síntese e Otimização)** – Estudos e testes envolvendo o processo de produção do biocombustível, bem como aplicação de novas tecnologias, testes com as variáveis operacionais e estudo de desempenho de catalisadores para melhoria e otimização do processo de produção do biocombustível.

Após identificação das principais taxonomias, os artigos encontrados na base de dados do Scopus foram classificados. Assim, representados na Tabela 1, tem-se o número de periódicos encontrados e categorizados de acordo com os principais objetos de estudo.

Tabela 1- Principais objetos de estudo das pesquisas conforme artigos

<b>Rótulos de Linha</b>	
Taxonomia 1	24
Taxonomia 2	7
Taxonomia 3	8
Taxonomia 4	20
<b>Total geral</b>	<b>59</b>

O resultado da Tabela 1 mostra que a maioria dos artigos científicos refere-se aos processos produtivos de diesel renovável, revelando, assim, que as pesquisas estão direcionadas para novos usos de matérias-primas, como é o caso do uso de graxas, lodos de esgotos e microrganismos heterotróficos para a produção do bio-óleo, de modo a aumentar a produção desse combustível e, conseqüentemente, aumentar a independência do processo quanto ao crescimento da diversidade de biomassas a serem utilizadas no mesmo.

Outro aspecto importante a ser comentado é o possível interesse de realização da mistura ou a substituição completa do biodiesel por diesel verde. Isso pode ser explicado pela presença de artigos comparativos entre esses dois biocombustíveis, principalmente pela aplicação da análise do ciclo de vida em ambos, sendo inseridos nas taxonomias 2 e 3. Como exemplo de artigos de análise de ciclo de vida há o documento do Uusitalo *et al.*, 2014 e o Garraín *et al.*, 2014. O Uusitalo *et al.*, 2014 tem como função avaliar o desempenho do óleo de soja, óleo de palma e óleo de jatropha na produção do diesel verde, utilizando como unidade funcional 1 MJ de diesel renovável produzido. Já o Garraín *et al.*, 2014 tem como propósito comparar os potenciais impactos ambientais do biodiesel, diesel petroquímico e diesel renovável pela aplicação da unidade funcional de 1 MJ em cada um deles.

### **III. 1. 1. 3 *Análise Micro***

Considerando que o objeto de estudo é a prospecção tecnológica de diesel verde como uma fonte de combustível renovável, os 59 documentos foram detalhadamente analisados, de modo a identificar as suas principais aplicações, mostradas na Tabela 7. É importante ressaltar que, em geral, os artigos estudados para a produção de diesel verde possuem parâmetros distintos. Logo, cada conjunto de experimentos e estudos obterão resultados diferentes, podendo influenciar, posteriormente, nas análises de otimização para os seus processos produtivos.

Tabela 2 - Detalhamento dos artigos encontrados na base de dados Scopus. Nr – Não fez referência.

Título do Artigo	Processo: tipo; t(h); T(°C); Pressão	Matéria-Prima	equipamento	Catalisador	Análise de Caracterização	Referência
Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons	Desidrogenação catalítica; 1; 400, 2 MPa (Ni, Pd), 2,9 MPa (CoMo, NiMo)	Óleo de soja	Reator de autoclave	Pd, Ni, CoMoSx, e NiMoSx	Análise por cromatografia gasosa quadridimensional combinada com a espectrometria de massa (GC-TOFMS)	Kim <i>et al.</i> , 2014
Sustainable Design and Synthesis of Algae-Based Biorefinery for Simultaneous Hydrocarbon Biofuel Production and Carbon Sequestration	Hidroprocessamento Catalítico; NR; 325; 34,5 bar	Óleo de microalgas	Reator de hidrogenação			Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
Process Optimization of FT-Diesel Production from Lignocellulosic Switchgrass	Gaseificação indireta com vapor e gaseificação direta com vapor e oxigênio para evitar a diluição do gás, operação de hidrocrackeamento. Nr; 200-240 ou 300-350; 30 atm	biomassa lignoleulósica	Reator de Fischer Tropsch	Catalisador de ferro ou cobalto	Melhor processo: gaseificação indireta seguida de reforma a vapor, 201°C, 30 bar	Martín.; Grossmann, 2011
Comparison between different types of renewable diesel					Densidade: é fortemente correlacionada com outros parâmetros do combustível, o número de cetano, especialmente teor de compostos aromáticos, viscosidade e destilação (intervalo de ebulição ou volatilidade);	Bezergianni.; Dimitriadis, 2013
Comparative analysis of biodiesel versus green diesel	hidrotratamento catalítico; Nr; 300-380; 30-50 atm	Hidrocarbonetos dos triglicerídeos		NiMo/γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CoMo/γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pd/C; Pt/γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Ni/γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NiMo; CoMo; NiW; Zeolita HZSM-5; Pt/HZSM-22/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pd/SAPO-31; Ni-Cu;	Moléculas diesel verdes não contêm oxigênio (aumento de estabilidade). A produção de diesel verde requer maior custo de capital e condições de operação mais severas em geral. Podem ser incorporados em sistemas convencionais refinarias, existentes ou novas, usando os mesmos catalisadores como aqueles usados para HDT e hidrodesulfurização.	Vonortas.; Papayannakos, 2014

De acordo com a Tabela 2, dois processos de produção de diesel renovável se destacam: o craqueamento catalítico, também conhecido como pirólise, e o hidroprocessamento catalítico. Porém, é possível se encontrar periódicos que apliquem outros procedimentos, como é o caso do Martin *et al.*, em 2011, que utilizaram a gaseificação indireta com vapor na presença de um catalisador de ferro ou de cobalto, com temperatura variando entre 200-350°C e pressão a 3 atm.; e o do Kim *et al.*, em 2014, na qual produziram esse biocombustível a partir do óleo de soja que passa por

uma reação de desidrogenação catalítica na presença de catalisador de Pd, Ni, CoMoSx ou NiMoSx e temperatura de 400°C.

Além das reações de pirólise e hidrocessamento catalítico, existem também as reações de Fischer-Tropsch que consistem, basicamente, em transformar gás de síntese, CO e H<sub>2</sub>, em hidrocarbonatos líquidos (SOUSA, 2014). Nesse caso, será produzido diesel de Fischer-Tropsch.

De todos os processamentos citados, aquele mais amplamente estudado e utilizado pelos centros de pesquisas, universidades e empresas é o hidrocessamento catalítico. Isso se explica pelo fato dele poder ser usado na infraestrutura já existente nas refinarias sem a necessidade de novos investimentos (VONORTAS.; PAPAYANNAKOS, 2014).

Para a análise das biomassas no processamento de diesel verde, várias são as possibilidades de óleos vegetais e de gorduras animais aplicáveis, sem comprometimento da qualidade do biocombustível. A principal biomassa processada, porém, é o óleo de Palma. Apesar disso, também podem ser implementados óleos de soja, canola, Camelina, colza, jatropha, coco, pinho e ácido oleico. E, além desses, também podem ser aplicada matéria-prima de lignocelulose, palha de milho e óleos provenientes das microalgas e resíduos, como lodo de esgoto.

Canter *et al.*, em 2014 relataram a produção de diesel verde por meio de microalgas. Conforme pode ser observado na Figura 13, sua formação ocorre juntamente com a de nafta, por hidrocessamento catalítico.

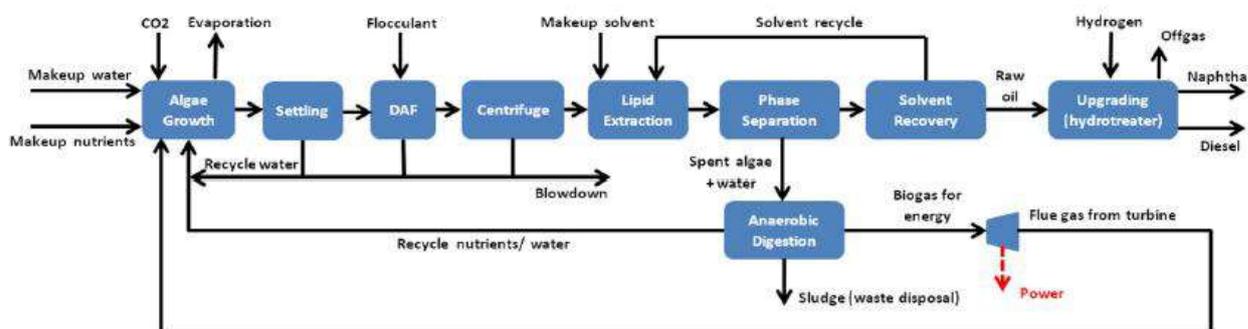


Figura 13 - Produção de diesel renovável a partir do óleo proveniente das micro algas pelo Canter et al., 2014.

Já Gebreslassie *et al.*, em 2013 retrataram as principais etapas de processamento do diesel verde, que inclui: a captura de carbono, o crescimento de algas, a desidratação, a extração de lipídios, geração de energia e biorrefinaria do bio-óleo. Na última fase, inicialmente, o óleo de microalgas é misturado com diesel verde reciclado de baixa qualidade e, então, este é transportado para o hidroprocessamento, pela entrada do mesmo em um reator de hidrogenação com temperatura de 325°C e pressão de 34,5 bar, produzindo uma mistura de diesel verde, dióxido de carbono, água, propano e hidrogênio não reagido. Todas as fases são retratadas pela Figura 14.

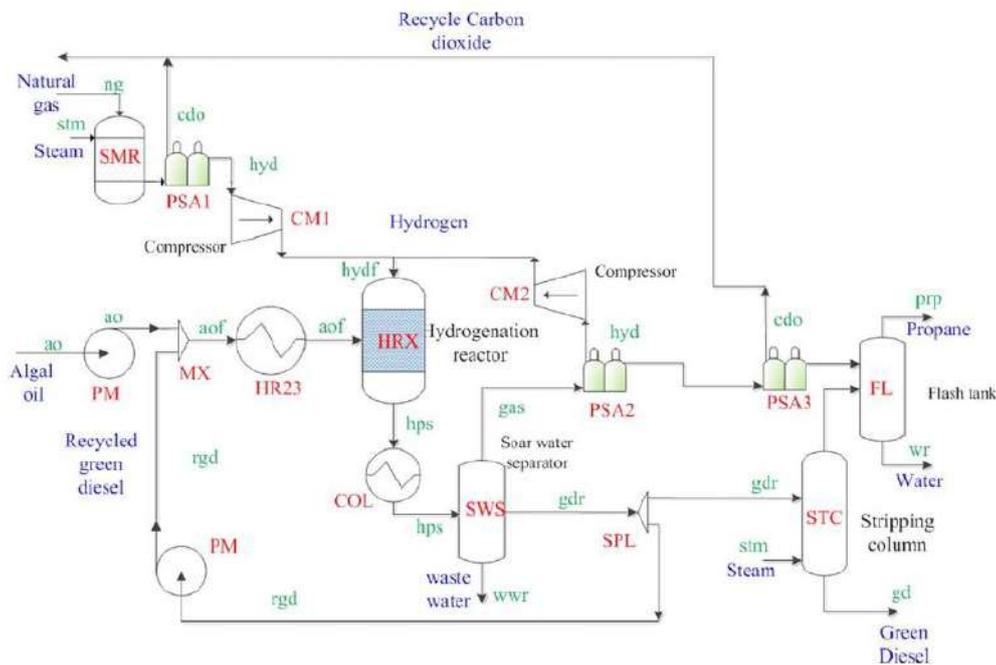


Figura 14 - Produção de diesel renovável a partir do óleo proveniente das micro algas pelo Gebreslassie *et al.*, 2013.

Martín e Grossmann, em 2011 retratam a formação do diesel renovável a partir de matéria-prima lignocelulósica utilizando a tecnologia de Fischer-Tropsch de modo a torná-la competitiva. Sendo assim, o seu objetivo principal é aperfeiçoar a estrutura e as condições operacionais para maximizar a produção diesel renovável e a minimização do consumo de energia. Sua formulação pode ser vista pela Figura 15.

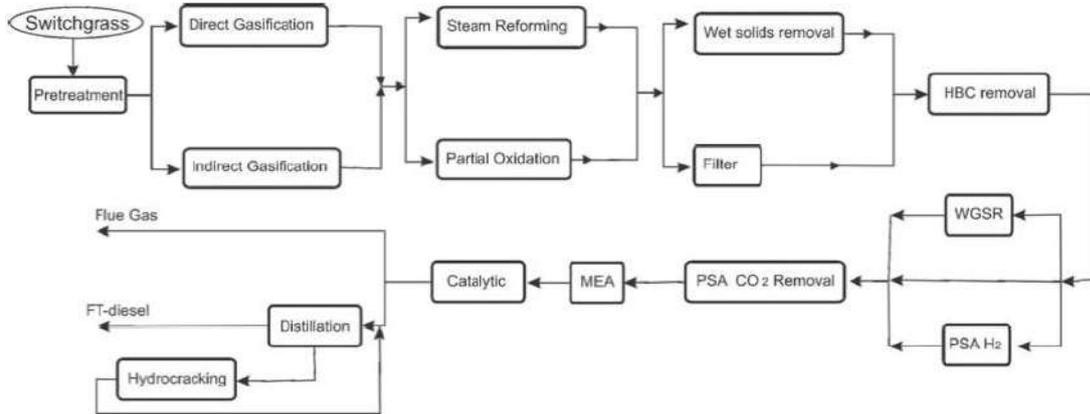


Figura 15 - Estrutura de formação do Diesel renovável de Fischer-Tropsch pelo Martín.; Grossmann., 2011

Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, pode-se perceber pela Figura 16, que para o hidrotreatamento catalítico existe uma faixa de temperatura e pressão ideal que abrange a maioria dos artigos encontrados na base de dados dos Scopus. Para a temperatura essa zona se encontra de 300 – 400°C e para pressão essa região se apresenta de 10-60 atm. De acordo com Arun *et al.*, 2015, o grau de formação de coque sobre o catalisador vai depender da temperatura e pressão utilizada no processamento. Com isso, ele chegou à conclusão que processos que ocorrem à alta pressão e temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para a quantidade mínima. Ambas as faixas de temperatura e pressão encontradas pela maioria dos artigos, possuem valores dentro daquela vista como ideal para evitar a formação de coque e isso viabiliza sua aplicação futura para estudos de análise de eficiência de formação do diesel renovável.

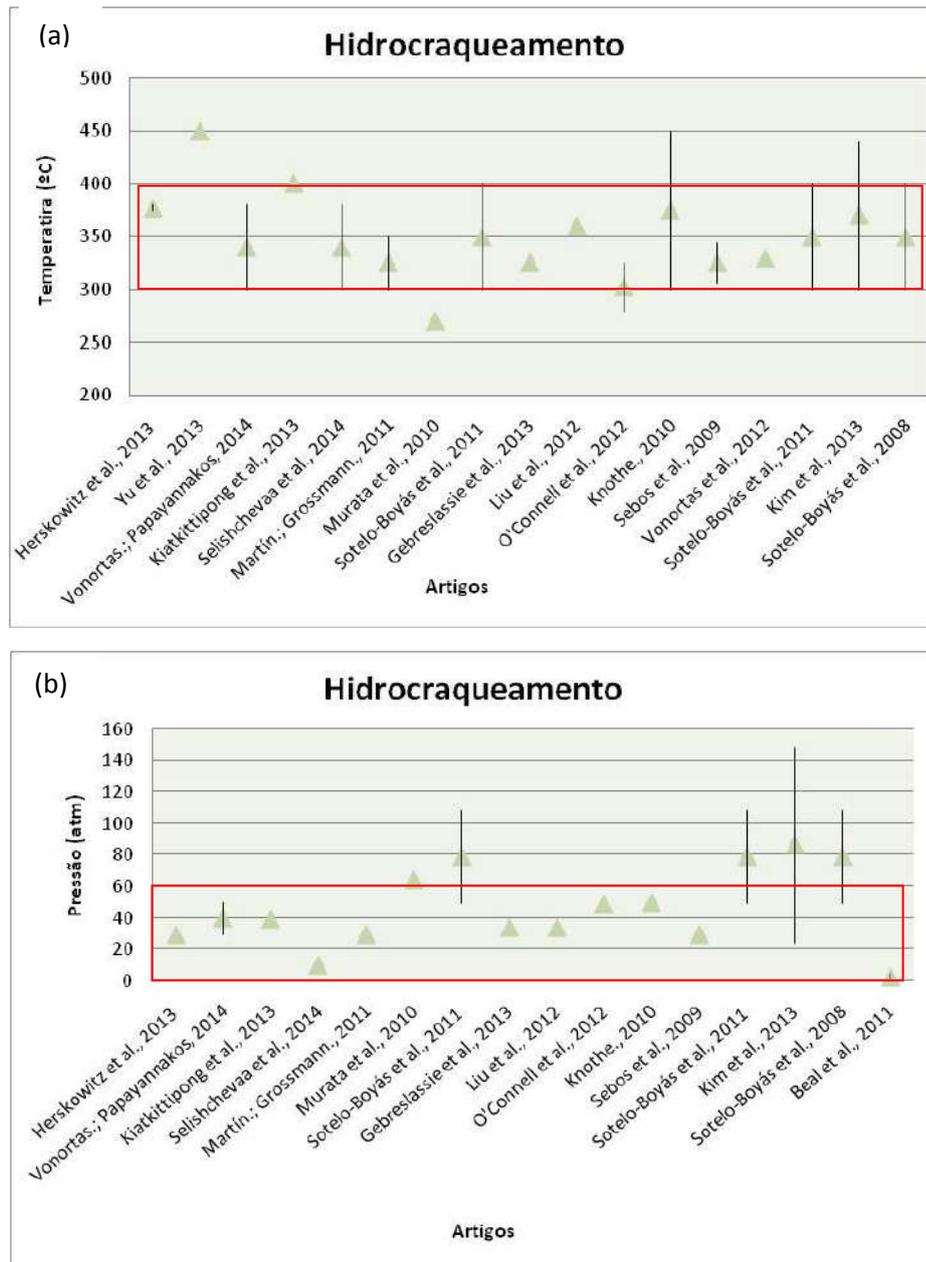


Figura 16 - Comparação entre os parâmetros encontrados nos artigos para o hidrotratamento catalítico. (a) temperatura (b) pressão

Com relação às propriedades do diesel renovável, muitos são os artigos que as expõem e até mesmo realizam um estudo comparativo entre esse biocombustível e os demais como o diesel branco, diesel de Fischer-Tropsch, biodiesel híbrido e principalmente o biodiesel proveniente de reações de transesterificação. Dentre eles, pode-se exemplificar o Bezergianni e Dimitriadis (2013) e o Vonortas e Papayannakos (2014).

O periódico do Vonortas e Papayannakos, 2014 correspondeu a uma revisão, na qual foi realizada a comparação entre o biodiesel e o diesel verde. Inicialmente, eles citaram a definição de ambos os biocombustíveis e seus processos produtivos para, posteriormente, realizar a comparação entre suas principais características. Por fim, foi apontado aquele que seria o mais benéfico para cada propriedade específica. As propriedades do biodiesel, do diesel verde e do diesel do petróleo podem ser visualizados pela Tabela 3.

Tabela 3 - Principais características do biodiesel, diesel verde e diesel do petróleo (Fonte: Vonortas.; Papayannakos apud Nair, 2007)

	Diesel	Diesel ver	Biodiesel
Porcentagem de Oxigênio (%)	0	0	11
Estabilidade	Boa	Boa	Marginal
Enxofre [ppm(massa)]	<10	<1	<1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.84	0.78	0.88
Número de cetano	40	70-90	50-65
Ponto de fusão (°C)	-5	-20 to +20	-5 to +15
Propriedades de fluidez a frio	Boa	Pobre	Pobre
Poder Calorífico (MJ/kg)	43	44	38

Primeiramente, Vonortas e Papayannakos, em 2014, colocaram que em ambos os processos, tanto de produção de biodiesel quanto de diesel renovável, possuem formação de água, o que diminui a atividade da reação. Além disso, eles concluíram que, para o diesel renovável, o perfil de ácidos graxos tem um papel importante, já que influenciam na quantidade de hidrogênio consumido. Com isso, matérias-primas altamente saturadas, como gorduras de óleo de palma e de animais, parecem oferecer vantagens em termos de reduzir os custos de produção com as despesas com o hidrogênio. Mesmo assim, os aspectos de produção do biodiesel e do diesel renovável são semelhantes, pois ambos os combustíveis podem ser produzidos a partir de uma mesma matéria-prima. Suas diferenças, portanto, estão atribuídas ao processo de produção e de distribuição pós-produção. Isso porque o biodiesel, mesmo tendo uma produção mais simples, necessita de atenção para evitar a formação de sabão e glicerina. Já o diesel renovável mesmo possuindo condições de produção mais severas, podem ser implementados em refinarias já existentes e com os mesmos catalisadores já utilizados no hidrotreatamento e hidrodessulfurização.

Com relação às semelhanças e diferenças das propriedades do biodiesel e do diesel verde, Vonortas e Papayannakos, em 2014, mostraram que a operação de um motor diesel com biodiesel leva ao aumento das emissões de NOx de gases de escape a cerca de 10%, dependendo da matéria-prima utilizada no seu processamento. Com isso, caso seja utilizado soja de metila, haveria um aumento em 12,5% de emissão de NOx, enquanto com o laurato de metila ou o palmitato de metila haveria uma ligeira redução de 4-5%. Já em relação ao material particulado (MP), hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono, sua liberação ao meio ambiente é significativamente reduzida. Por fim, concluiu-se que o diesel renovável possui a vantagem de emitir menor porcentagem de NOx e, principalmente, de hidrocarbonetos.

Já Bezergianni e Dimitriadis, em 2013, realizaram a comparação entre diesel verde e outros biocombustíveis, como biodiesel, diesel branco, biodiesel híbrido, biodiesel de FT, entre outros. Inicialmente, eles definiram todos os combustíveis e seus processos produtivos para, posteriormente, realizar a comparação entre suas principais características. Por fim, foi apontado aquele que seria o mais benéfico para cada propriedade especificada. As propriedades desses combustíveis renováveis podem ser explicitados no Quadro 5.

Quadro 5: Principais características dos combustíveis provenientes de óleo vegetal ou gordura animal (Fonte: Bezergianni.; Dimitriadis, 2013).

Analysis	Units	White diesel	FT diesel	FAME biodiesel	Green diesel (HDO VO)	Hybrid diesel (VGO+VO)	Fossil diesel	Diesel standard Min/Max	
Density	g/ml	0.79	0.72-0.82	0.855-0.9	0.77-0.83	0.781-0.85	0.85	Min 0.8	Max 0.845
Sulphur	mg/kg (ppmwt)	1.54	< 10	0-0.012	< 10	3-13	12		Max 10
Cetane Index		77.23	70	58.3	50-105	51-64	54.57	Min 46	
Cetane number			55-99	45-72.7	80-99	50-101	50	Min 51	
Flash point	°C	116	55-78	96-188	68-120	74-105	52-136	Min 60	Max 170
Water	mg/kg	13	19	28.5-500	42-95	10-50	0.5		200
MCRT carbon residue	(Wt%) %m/m	0.0066	0.02-4.5	0.02-0.3		85.8			Max 0.3
VISCO 40 °C	cSt	3.5	2.1-3.5	3.89-7.9	2.5-4.15	2.7-5.5		Min 2	Max 4.5
Cooper strip corrosion	(3 h in 50 °C)	1b		1			<3	class 1	-
Colour	(ASTM)	0			~2				-
HPLC	%wt (%m/m)		0		<0.1	0.1-1.2		< 11	-
Induction time (oxidation time) (110 °C)	h	>22	>22	0.9-10.9	>22	>22		Min 6	-
Distillation 90 vol% °C	°C	302.6	295-335		298-342	300-332	341	85-360	-
Net heating value	MJ/kg	49	43-45	37.1-40.4	42-44	43.3-47	34.97	Min 35	-
CFPP	°C	20	(-22)-0	(-13)-15	>20	(-24)-22	-6	-5	+5
Cloud point	°C		(-25)-0	(-3)-17	(-25)-30	(-23)-20	-5	Min -5	Max 12
Pour point	°C	23		(-15)-16	(-3)-29	(-26)-20	-21	Min -13	Max 10

De acordo com Bezergianni e Dimitriadis, em 2013, todos os biocombustíveis estudados possuem densidade entre 0,7-0,86 g/ml. Essa faixa de valor é considerada ideal, pois retrata um bom nível de fumaça e de potência do motor, o que garante suas qualidades. Além disso, todos os combustíveis diesel possuem baixa concentração de enxofre, não excedendo 13ppm, sendo o biodiesel híbrido, o diesel branco e o diesel verde aqueles que possuem as menores concentrações de enxofre.

Outro aspecto levantado Bezergianni e Dimitriadis, em 2013 é o fato do diesel verde e do diesel branco possuírem índice de cetano mais altos, o que favorece a performance do motor, ou seja, o intervalo entre a injeção e a combustão do combustível; e possuírem também alta estabilidade de oxidação devido ao hidrocessamento catalítico.

Por fim, Bezergianni e Dimitriadis, em 2013, concluíram que o diesel branco possui atrasos no processo de ignição. Isso faz com que se necessite de maior tempo para conclusão do processo de combustão, tornando-o um combustível mais competitivo. Como desvantagem, destacou-se as propriedades frias do mesmo, o que pode ser resolvido pela adição de aditivos.

No que diz respeito às principais empresas já consolidadas na formação desse biocombustível, há a UOP Honeywell, a ENI, a Amyris, a Neste Oil e a PETROBRAS. A UOP Honeywell e a ENI produzem esse biocombustível através dos óleos vegetais, enquanto a Neste Oil por meio de gordura animal. Já a Amyris realiza sua produção por meio de uma reação de fermentação de açúcares provenientes da cana-de-açúcar, sendo a única que utiliza processo bioquímico. Por fim, a PETROBRAS realiza a produção do diesel verde por meio da mistura do óleo vegetal e o diesel petroquímico. A análise de prospecção de cada empresa, porém, será realizada posteriormente.

### III. 1. 2 Busca de Documentos em Bancos de Patentes

A metodologia de pesquisa utilizada para a seleção das informações sobre o diesel renovável foi realizada entre os meses de Junho de 2014 e Abril de 2015. Ela se concentrou na busca por documentos em bases de patentes, exclusivamente no banco de dados do *United States Patent and Trademark Office* (USPTO -<http://www.uspto.gov>). Trata-se de um órgão federal para a concessão de patentes nos EUA e registro de marcas, possuindo textos completos para patentes emitidas desde o ano de 1976 até a data presente. O seu portal de pesquisa é mostrado na Figura 17.



Figura 17 - Banco de dados de patentes do USPTO (<http://www.uspto.gov>).

A estratégia preliminar de busca para o diesel renovável foi realizada visando a um cenário mais genérico e focando somente no seu produto de interesse. Essa tática foi implementada tanto para as patentes aplicadas quanto para as concedidas, sendo representada na Figura 18.

(a) **US PATENT & TRADEMARK OFFICE**  
**PATENT APPLICATION FULL TEXT AND IMAGE DATABASE**

[Help](#) [Home](#) [Boolean](#) [Manual](#) [Number](#)

[View Shopping Cart](#)

Data current through January 8, 2015.

Query [\[Help\]](#)

Term 1:  in Field 1:

Term 2:  in Field 2:

Select years [\[Help\]](#)

(b)

USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE

[Home](#) [Quick](#) [Advanced](#) [Pat Num](#) [Help](#)

[View Cart](#)

Data current through January 6, 2015.

Query [\[Help\]](#)

Term 1:  in Field 1:

Term 2:  in Field 2:

Select years [\[Help\]](#)

Patents from 1790 through 1975 are searchable only by Issue Date, Patent Number, and Current US Classification.

When searching for specific numbers in the Patent Number field, patent numbers must be seven characters in length, excluding commas, which are optional.

Figura 18 - Estratégia de busca utilizando “Green diesel” e “production” (a) para patentes aplicadas e (b) para patentes concedidas (<http://www.uspto.gov/>).

Essa pesquisa inicial trouxe um grande número de patentes, dentre as quais muitas não se encaixavam com o tema de diesel verde. Por isso, foi decidido realizar uma segunda estratégia, mais direcionada. Na estratégia 2, o “Term 1” “renewable diesel” foi atrelado ao “Field 1” “abstract”. Com isso, foi possível estudar 28 patentes aplicadas e 16 concedidas.

Com o objetivo de tornar o estudo mais direcionado e de acordo com o estudado e presenciado em congressos e em artigos, foi realizada uma terceira tática. Na estratégia 3, foi colocado, no “Term 2”, algumas das principais empresas de diesel renovável no mundo, isto é, a UOP Honeywell, ENi S.p.A e Neste Oil. Ela foi realizada tanto para as patentes aplicadas quanto para as concedidas, sendo 39 e 10, respectivamente.

Estratégia 3a:

**Term 1:**  in **Field 1:**  ▼  
AND ▼  
**Term 2:**  in **Field 2:**  ▼

Estratégia 3b:

**Term 1:**  in **Field 1:**  ▼  
AND ▼  
**Term 2:**  in **Field 2:**  ▼

Estratégia 3c:

**Term 1:**  in **Field 1:**  ▼  
AND ▼  
**Term 2:**  in **Field 2:**  ▼

Depois da realização das buscas da terceira estratégia, todas as patentes coletadas foram analisadas. Com isso, observou-se que várias das patentes eram repetidas. No total, após a análise detalhada e a exclusão das repetições, foram separadas 10 patentes concedidas e 39 aplicadas.

Para a busca do termo “*Green diesel*” e “UOP” (UOP Honeywell) foram, inicialmente, achadas 33 patentes aplicadas e 16 concedidas, sendo separados para avaliação 28 e 5, respectivamente.

Para a busca do termo “*Green diesel*” e “Neste Oil” foram inicialmente achadas 10 patentes aplicadas e 6 concedidas, sendo separados para avaliação 8 e 4, respectivamente.

Para a busca do termo “*Green diesel*” e “ENI” foram inicialmente achadas 8 patentes aplicadas e 2 concedidas, sendo separados para avaliação 6 e 2, respectivamente.

Posteriormente a análise de todos os textos publicados, foram realizadas as análises macro, meso e micro, voltado para o diesel verde. Na análise macro, foi explorada a tendência de publicação voltada para os anos, para a origem dos países de publicação, as principais instituições interessadas e os principais autores. Na análise meso, identificou-se as principais taxonomias, nas quais se abrange os aspectos mais relevantes da produção e da utilização de diesel renovável. Na análise micro, foi realizada uma avaliação mais detalhada com o objetivo de entender o processo mais minuciosamente e de viabilizar a visão dos principais processos, parâmetros e matérias-primas implementadas na produção do biocombustível.

### **III. 1. 2 .1 Análise de Patentes da Estratégia 2**

Na estratégia 2, o “*Term 1*” “*renewable diesel*” foi atrelado ao “*Field 1*” “*abstract*”.

#### **III. 1. 2 .1.1 Análise Macro**

O foco principal para análise macro foi orientado para os anos, para os principais países onde ocorreram as pesquisas de diesel renovável, seus principais autores e para as principais instituições envolvidas.

A avaliação para os anos de publicação das patentes de diesel verde pode ser analisada pela Figura 18. Com relação à Figura 19 (a), que corresponde às patentes aplicadas, pode-se notar uma linearidade de publicação, sendo 2012 e 2013 os anos com o maior número de invenções divulgadas, com um total de oito e nove patentes, em cada ano. Já na Figura 19 (b), pode-se visualizar que somente houve concessão de patentes nos anos de 2013, 2014 e 2015. É importante ressaltar que no primeiro trimestre de 2015 já houve uma patente concedida a companhia KiOR, Inc., sendo esta para a co-produção de gasolina e diesel, ambos renováveis, por meio de processo *drop-in*.

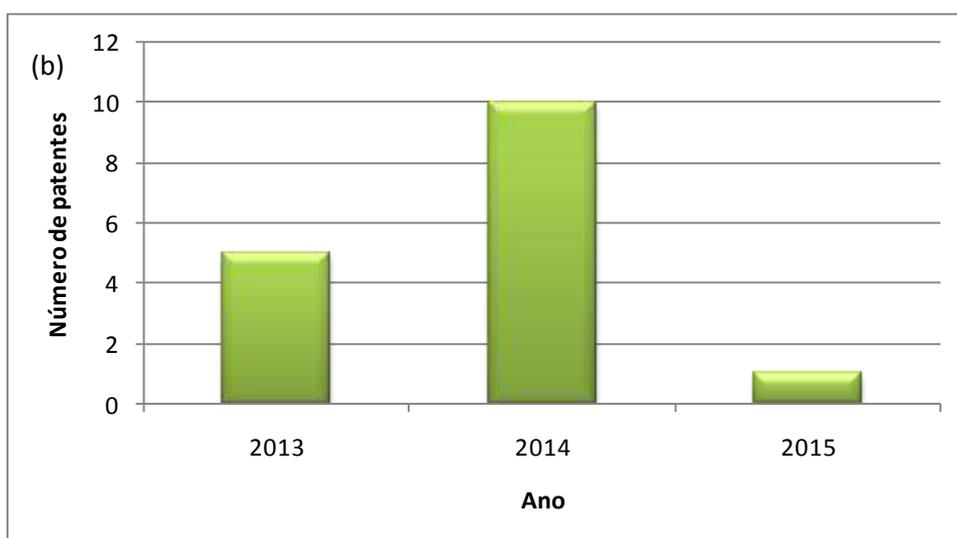
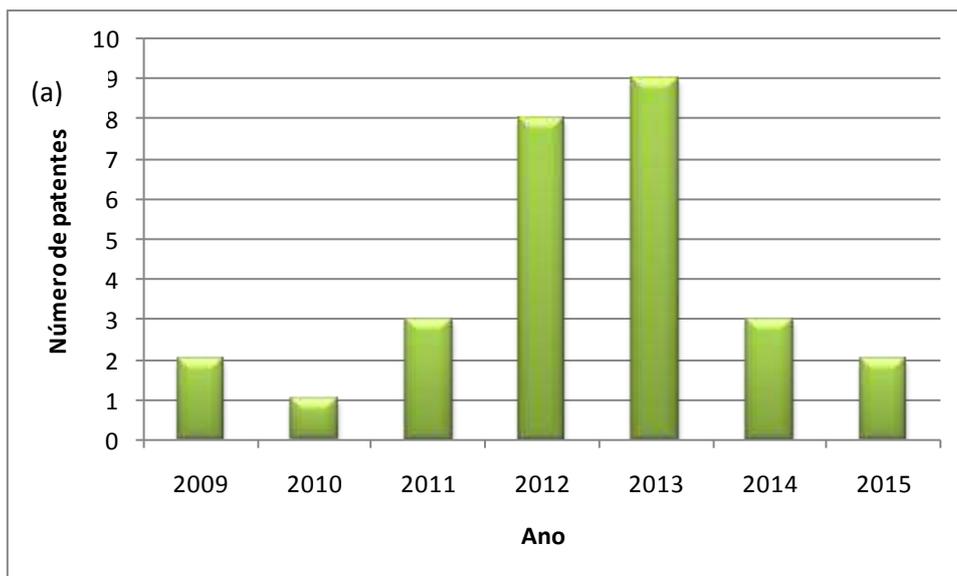


Figura 19 - Análise temporal: Distribuição das patentes por ano (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

No que se referem à investigação dos principais países onde foram realizados os novos estudos sobre o diesel renovável, os Estados Unidos são o único país depositante de patentes aplicadas e concedidas. Isso pode ser explicado pelo fato de todas as empresas emergentes possuírem seus centros de pesquisas e indústrias no país.

No que se diz respeito às principais instituições interessadas nas pesquisas para o diesel renovável, percebe-se que existem inúmeras instituições. Dentre aquelas que foram encontradas para as patentes aplicadas empresas de biotecnologia, energia renovável, petrolíferas e um escritório de advocacia. 42% representam companhias de energia (KiOR, Inc., setor energético da Battelle Memorial Institute, Drop-In BioEnergy, LLC, Cetane Energy, LLC, WB Technologies LLC), 33% correspondem às organizações de óleo e gás (Baker Hughes Incorporated, BP Corporation North America Inc., Conocophillips Company, Exxonmobil Research and Engineering Company), 17 % está relacionada àquelas que atuam na área de biotecnologia (Solazyme, Inc. e Novita, LLC) e 8% representa o escritório de advocacia King & Spalding, LLP que fez o pedido de patente por meio do seu cliente Endicott Biofuels II, LLC (Houston, EUA). Essa última possui uma área própria para patentes que se dedica a esse trabalho com uma equipe de especialistas técnicos qualificados. Atualmente eles possuem um total de 1700 pedidos de patentes norte-americanas e não americanas em nome de seus clientes.

Quanto às patentes concedidas, 43% representam companhias de energia (KiOR, Inc., Battelle Memorial Institute, Cetane Energy LLC), 43% correspondem às organizações de óleo e gás (Phillips 66 Company, Baker Hughes Incorporated, BP Corporation North America Inc.), 14 % está relacionada àquelas que atuam na área de biotecnologia (Solazyme, Inc.)

Com relação a patentes aplicadas, representadas pela Figura 20 (a), pode-se notar que a Solazyme é aquela que mais se destaca, com 50% das invenções. Em seguida, há a Battelle Memorial Institute, com 7%, e a KiOR, Inc., com 7%. Os restantes das empresas aplicaram somente uma patente. Outro evento que deve ser colocado é o fato da patente Morgan e William Douglas (2012) não ter a sua companhia explicitada. Já em relação às patentes concedidas e representadas pela Figura 20 (b), a Solazyme continua se destacando, com 38 % do total; seguido pela Kior, Inc., com 19%. É importante notar que as mesmas empresas que se destacam nas aplicações de novas invenções são aquelas que estão presentes nas concessões de patentes.

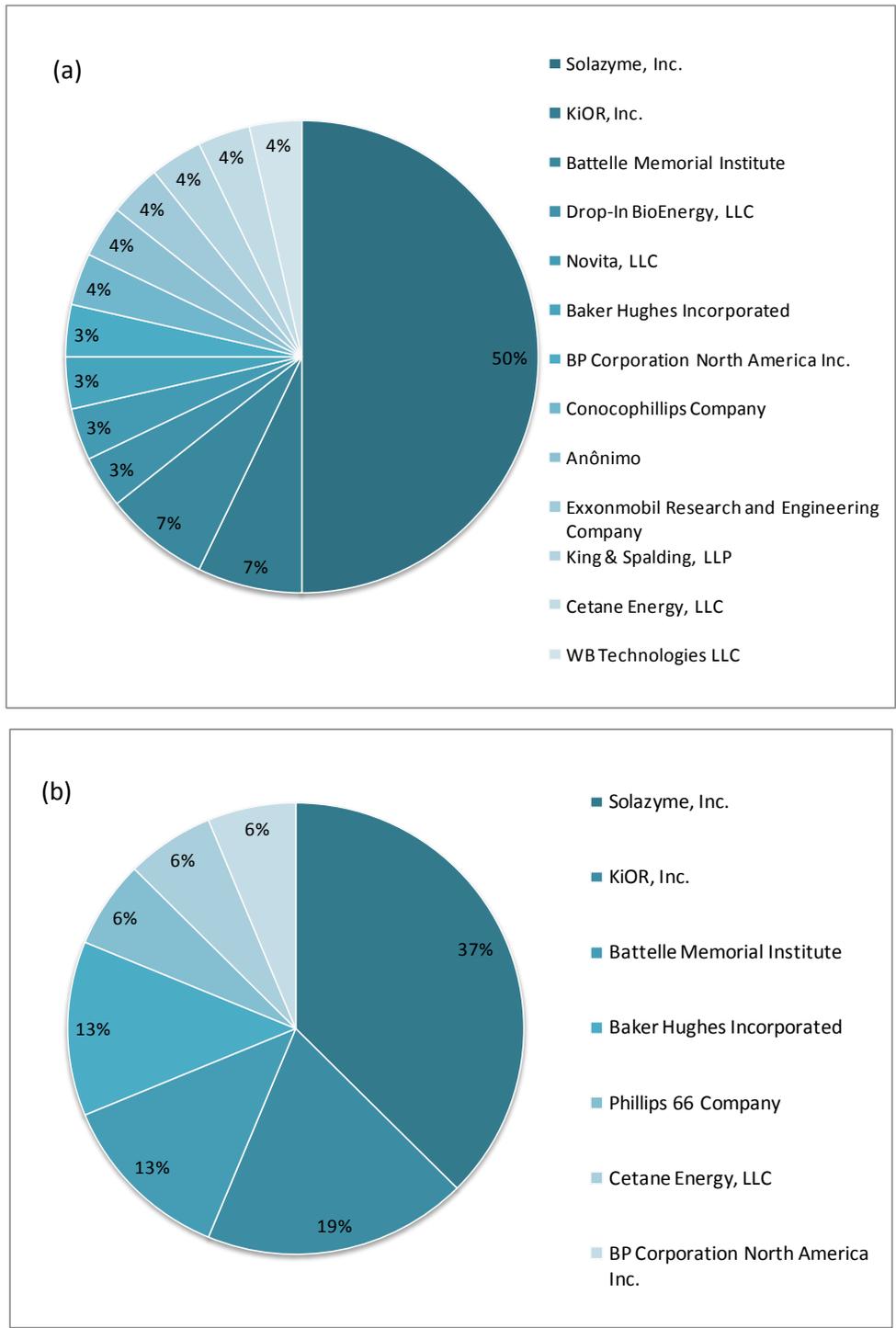


Figura 20 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

Quanto ao panorama sobre o número e os principais autores à frente das pesquisas voltadas para o diesel verde, observa-se uma grande quantidade de pesquisadores, sendo 14 para patentes aplicadas e 10 para as patentes concedidas. Franklin, Scott *et al.* e o Trimbur *et al.* são os autores que mais se destacam, o que pode ser visto na Figura 21 (a) e (b).

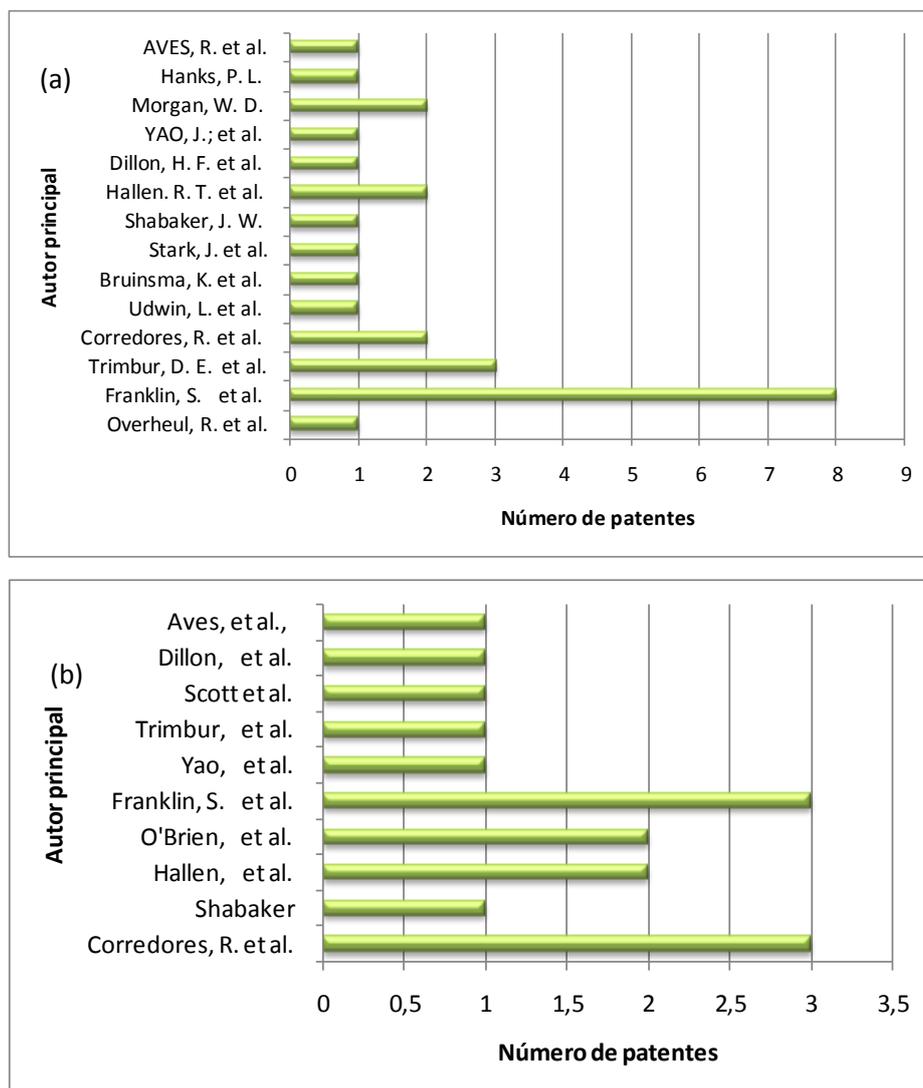


Figura 21 - Todos os autores de documentos sobre diesel verde encontrados na Base USPTO (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

### III. 1. 2 .1.2 Análise Meso

Nessa etapa é identificado o objeto de pesquisa das patentes. Isso é realizado de acordo com a taxonomia escolhida por meio da identificação do objetivo do autor e estudo. Para isso é necessário escolher corretamente quais taxonomias serão trabalhadas. Assim, após a leitura criteriosa das patentes aplicadas e concedidas, os mesmos foram categorizados de acordo com as seguintes taxonomias representadas a seguir:

- **Taxonomia 1: “Process Synthesis” (Processos de Síntese)** – Estudos relativos ao processo de produção ou síntese do biocombustível
- **Taxonomia 2: “Process Synthesis & Optimization” (Processos de Síntese e Otimização)** – Estudos e testes envolvendo o processo de produção do biocombustível, bem como a aplicação de novas tecnologias, testes com as variáveis operacionais e estudo de desempenho de catalisadores para melhoria e otimização do processo de produção do biocombustível

Posteriormente a identificação das principais taxonomias, as patentes selecionadas foram classificadas. As Tabelas 4 e 5 mostram o número de patentes (publicadas e concedidas) categorizadas de acordo com os principais objetos de estudo.

Tabela 4 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes publicadas.

<b>Rótulos de Linha</b>	
Taxonomia 1	14
Taxonomia 2	14
<b>Total geral</b>	<b>28</b>

Tabela 5 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes concedidas.

<b>Rótulos de Linha</b>	
Taxonomia 1	10
Taxonomia 2	6
<b>Total geral</b>	<b>16</b>

O resultado das Tabelas 4 e 5 mostra que a maior parte das patentes publicadas e concedidas refere-se a novos processos produtivos de formação do bio-óleo a partir de microrganismos heterotróficos. Posteriormente, ele será utilizado na produção de biocombustíveis, dentre os quais os principais são o diesel renovável e o bioquerosene. O restante se refere a estudos de otimização de procedimentos já existentes, visando ao aumento da eficiência de produção do bio-óleo e do diesel renovável.

### **III. 1. 2 .1.3 Análise Micro**

Para a realização da análise micro todas as patentes concedidas e aplicadas foram analisadas individualmente e dispostas em duas tabelas separadas. Cada tabela, Tabelas 6 e 7, possui o detalhamento do processo, que inclui os seus parâmetros tecnológicos, as matérias primas utilizadas, a presença de catalisador, a presença de microrganismo e os equipamentos empregados nos mesmos. Isso pode ser analisado a seguir.

Tabela 6 - Detalhamento de algumas patentes aplicadas da estratégia 2 encontradas na base de dados do USPTO. Nr – não fez referência.

Nº	Título da Patente	Processo: tipo; t(h); T(°C); P(atm); PH	Matéria-Prima	Equipamento	Catalisador	Microrganismo	Referência
US 20140093945	Fractionation of Oil-Bearing Microbial Biomass	Lisar as células <i>Prototheca</i> recombinantes para produzir um lisado, de pelo menos, 10% de lípidos em peso seco( C8-C14); tratar o ligado com um solvente orgânico durante um período de tempo (etanol, isopropanol ou butanol); remover o lípido da biomassa				<i>Prototheca wickerhamii</i> , <i>Prototheca stagnora</i> , <i>Prototheca portoricensis</i> , <i>Prototheca moriformis</i> ou <i>Prototheca zopfii</i>	Harrison <i>et al.</i> , 2014
US 20130004646	Compositions Comprising Tailored Oils	Cultivar uma célula até que a célula é de pelo menos 5% ou pelo menos 15%, de preferência 10%, em peso seco de lípidos, separar o lípido a partir de componentes de biomassa, solúveis em água.				Microalga do gênero <i>Prototheca</i>	Franklin <i>et al.</i> , 2013
US 20120324784	Tailored Oils Produced From Recombinant Heterotrophic Microorganisms	Cultivar uma célula até que tenha pelo menos 5% ou 15%, de preferência pelo menos 10%, em peso seco de lípidos, separar o lípido a partir de componentes de biomassa, solúveis em água.				Microalgas, com perfis de lípidos, de células recombinantes	Franklin <i>et al.</i> , 2012
US 20120135479	Fractionation Of Oil-Bearing Microbial Biomass	Lisar células <i>Prototheca</i> recombinantes para produzir um lisado; e compreender, pelo menos, 10% de lípidos em peso seco, e em que o perfil de ácidos gordos do lípido é de pelo menos 10% em C8-C14; tratar o mesmo com um solvente orgânico durante um período de tempo; remover o lípido da biomassa.				Microalga do gênero <i>Prototheca</i>	Dillon <i>et al.</i> , 2012
US 20150045594	Integrated Ethanol and Renewable Diesel Facility	Processo de desoxidação; Nr; 288-371; Nr; Nr	Óleo de milho	Aparelho de destilação; reator de hidrogenação	Molibdênio emolibdênio suportado em alumina		Overheul <i>et al.</i> , 2015
US 20140109470	Production of Renewable Biofuels	Hidrotratamento da fração pesada; Nr; 205-325; Nr; Nr		Reator de conversão (bio-óleo); separador; reator dehidrotratamento; fracionador; misturador			Corredores <i>et al.</i> , 2014
US 20130066120	Renewable Diesel Refinery Strategy	Hidroprocessamento catalítico simultâneo do petróleo contendo enxofre e biomassa vegetal; Nr; 204-399; 300-2000 psig; Nr	Matéria prima derivada do petróleo e óleo vegetal	Reator de hidroprocessamento catalítico			Shabaker.,2013
US 20120172643	Production Of Renewable Biofuels	Separação do óleo em uma fração leve e uma fração pesada, em que o ponto de ebulição da fração pesada é de 100°C ou maior do que da fração leve; hidrotratamento da fração pesada; Nr; 250-325; Nr; Nr	Com um bio-óleo (oxigênio de 15-50 % percentual mássico)				Corredores <i>et al.</i> , 2012

Tabela 7 - Detalhamento de algumas patentes concedidas da estratégia 2 encontradas na base de dados doUSPTO. Nr – não fez referência

Nº	Título da Patente	Processo: tipo; t(h); T(°C); Pressão; PH	Matéria -Prima	Equipamento	Catalisador	Referência
US 20130066120	Renewable diesel refinery strategy	Hidrotratamento catalítico; Nr; 320-399; 300-2000 psi; Nr; Nr	Óleo vegetal, diesel	Dois reatores de hidroprocessamento	Metal do Grupo VIB e um metal do Grupo VIII da Tabela Periódica s. Os metais do Grupo VIB (cromo, molibdênio e tungstênio). Os metais do Grupo VIII (ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina). Estes metais podem estar presentes na forma elementar ou como os seus óxidos, sulfetos, ou suas misturas.	Shabaker., 2014
US 20140109470	Production of renewable biofuels	Hidrotratamento catalítico; Nr; 300-375; 800-2000 psi; Nr; Nr	Óleo vegetal; gasolina e diesel	Reator de conversão; coluna de destilação; reator de hidrotratamento; fracionador; dois misturadores;	Para conversão da biomassa:zeólitas: ZSM-5, mordenite, beta, ferrierite, e zeólito-Y; catalisador super-sulfonados, fosfatado, ou formas fluoradas de zircônia, titânia, alumina, sílica-alumina, e / ou argilas; alfa-alumina; catalisador de hidróxidos de camada dupla, os óxidos de metal mistos, hidrotalcite, argila, e / ou suas combinações; Para hidrotratamento: Níquel e molibdênio.	Corredores et al., 2015
US 20130018213	Deoxygenation of fatty acids for preparation of hydrocarbons	Reação de desoxigenação;3-350; 500-950.; 100 psi; Nr			Catalisador Pt em MO.sub.3 ZrO.sub.2 (M é W, Mo, ou uma combinação dos mesmos), ou Pt / Ge ou Pt / Sn sobre carvão.	Hallen et al., 2014
US 20100155296	Systems and methods of generating renewable diesel	Hidrotratamento catalítico; Nr;260-282; Nr; Nr	Gorduras, sebo, algas, óleo de algas, óleo vegetal e óleo de soja.		Molibdênio ligados à estrutura de suporte de alumina.	Aves et al., 2013
US 20130008080	Deoxygenation of fatty acids for preparation of hydrocarbons	Processo de desoxigenação (descarboxilação e desitratção); Nr; 250; Nr; Nr			Pt em MO.sub.3 ZrO.sub.2 (M é W, Mo, ou uma combinação dos mesmos), ou Pt / Ge ou Pt / Sn sobre carbono .	Hallen et al., 2013
US 20120172643	Production of renewable biofuels	Hidroprocessamento catalítico; Nr; 300-375; 800-2000 psi; Nr; Nr	Óleo vegetal; gasolina e diesel	Reator de conversão; coluna de destilação; reator de hidrotratamento; fracionador; dois misturadores;	Para conversão da biomassa:zeólitas: ZSM-5, mordenite, beta, ferrierite, e zeólito-Y; catalisador super-sulfonados, fosfatado, ou formas fluoradas de zircônia, titânia, alumina, sílica-alumina, e / ou argilas; alfa-alumina; catalisador de hidróxidos de camada dupla, os óxidos de metal mistos, hidrotalcite, argila; Para hidrotratamento: Níquel e molibdênio.	Corredores et al., 2014

## ***Análise Micro para Patentes Aplicadas da Estratégia 2***

De acordo com a Tabela 6, a maioria das patentes encontradas e analisadas, correspondendo a 50%, são da empresa Solazyme, Inc.. Elas apresentam táticas de produção de bio-óleos a partir de microrganismos heterotróficos recombinantes. Os principais microrganismos recombinantes utilizados na produção de biomassa são as microalgas do gênero *Prototheca* e *Chlorella*. A patente com número de série US20140093945 (DILLON *et al.* 2014) especifica outros microrganismos que podem ser utilizados. São eles: *Prototheca wickerhamii*, *Prototheca stagnora*, *Prototheca portoricensis*, *Prototheca moriformis* ou *Prototheca zopfii*.

A metodologia utilizada pela maioria das patentes aplicadas pela Solazyme, Inc. para a produção do bio-óleo é a seguinte: inicialmente, deve ser cultivada a cultura de uma população de microrganismo heterotrófico na presença de uma fonte de carbono. Essa fonte é selecionada a partir do grupo que consiste em glicerol, material celulósico despolimerizado, sacarose, melaços, glucose, arabinose, galactose, xilose, frutose, entre outros. O microrganismo deve acumular de 5-15%, sendo preferencialmente, 10% de seu peso seco com os lipídios produzidos no seu cultivo. Após esse acúmulo, deve ser separado o lipídio da célula com a ajuda de um solvente orgânico. Por fim, deve-se sujeitar os compostos lipídicos separados a reações de produção de alcanos de cadeia linear, mais especificamente a procedimentos utilizados na produção de diesel renovável (US 20130004646 (FRANKLIN *et al.*, 2013); US 20120324784 (FRANKLIN *et al.*, 2012); US 20120277452 (FRANKLIN *et al.*, 2012); US 20120135479 (DILLON *et al.* 2012).

Em relação às outras patentes aplicadas por outras companhias, pode-se destacar a produção do diesel renovável utilizando reações de desoxigenação e hidrotreatamento catalítico. Elas correspondem a 46% das patentes aplicadas. Dentre elas, destacam-se as patentes com número de série US 20150045594 (OVERHEUL.; WINGERD.; 2015), US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014), US 20130066120 (SHABAKER.; 2013), US 20120172643 (CORREDORES *et al.* 2013).

A patente US 20150045594 (OVERHEUL.;WINGERD.; 2015) tem como propósito realizar a formação do diesel renovável a partir do processo de desoxigenação do óleo de milho. Para isso, são utilizados catalisadores de desoxigenação e isomerização, podendo ser o molibdênio e/ou molibdênio suportado em alumina, na temperatura de 288-372°C.

A patente US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014) registra um processo de *drop-in* para a gasolina e para o diesel. Ele compreende a separação de bio-óleo em fração leve e em fração pesada com base em seus pontos de ebulição. A fração pesada é, então, submetida ao hidrotreamento (205-325°C), enquanto a fração leve não. Ao final do processamento, uma porção da fração leve não-tratada e uma parte da fração pesada que sofreu o hidrotreamento são misturados com gasolina derivada do petróleo, visando formar uma gasolina renovável. Já a outra fração pesada e tratada com hidrogênio é misturada com o diesel derivado do petróleo para desse modo, proporcionar um diesel renovável.

A patente US 20130066120 (SHABAKER.; 2013) corresponde a uma invenção de hidrotreamento catalítico simultâneo de uma matéria-prima de origem de petróleo contendo enxofre, sendo o diesel de petróleo, e óleo vegetal. O óleo vegetal não é especificado na patente. Os principais parâmetros de temperatura e pressão utilizados são, respectivamente, 204-399°C a 300-2000 psig. Pode-se perceber que essa patente também representa um processo de *drop-in*.

A patente US 20120172643 (CORREDORES *et al.* 2013) equivale à separação de um bio-óleo com teor de oxigênio de 15 a 50% em percentual volumétrico, em pelo menos uma fração leve e uma fração pesada. Feito isso, a fração pesada passa por um processo de hidrotreamento (a 250-325°C) com o propósito de formar o diesel renovável.

Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, pode-se perceber pela Figura 22, que somente para o hidrotreamento catalítico existe uma faixa de temperatura que abrange a maioria das patentes aplicadas e encontradas na base de dados USPTO. Para a temperatura essa zona se encontra de 200 – 400°C. De acordo com o artigo de Arun *et al.*, 2015, o grau de formação de coque sobre o catalisador vai depender da temperatura e pressão utilizada no processamento. Com isso, ele chegou à conclusão que processos que ocorrem à alta pressão e

temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para a quantidade mínima. Como se pode notar na Figura 22 (a), essa zona de temperatura demonstrada por Arun *et al.*, 2015 está presente na maioria das faixas utilizadas nas patentes aplicadas, e isso demonstra a preferência para a minimização da formação de coque e a maximização na produção de cadeias de hidrocarbonetos que fazem parte da composição do diesel renovável. Já em relação à reação de desoxigenação, demonstrada pela Figura 22 (b), não existe uma faixa ideal de temperatura. Hallen *et al.*, em 2013 e 2014 utilizou em suas patentes aplicadas a mesma extensão de temperatura à pressão de 6,8 atm. Simultaneamente, Hanks., 2012 e Overheul *et al.*, 2015 aplicaram a mesma região de temperatura, de 275-375°C, para a formação do diesel verde.

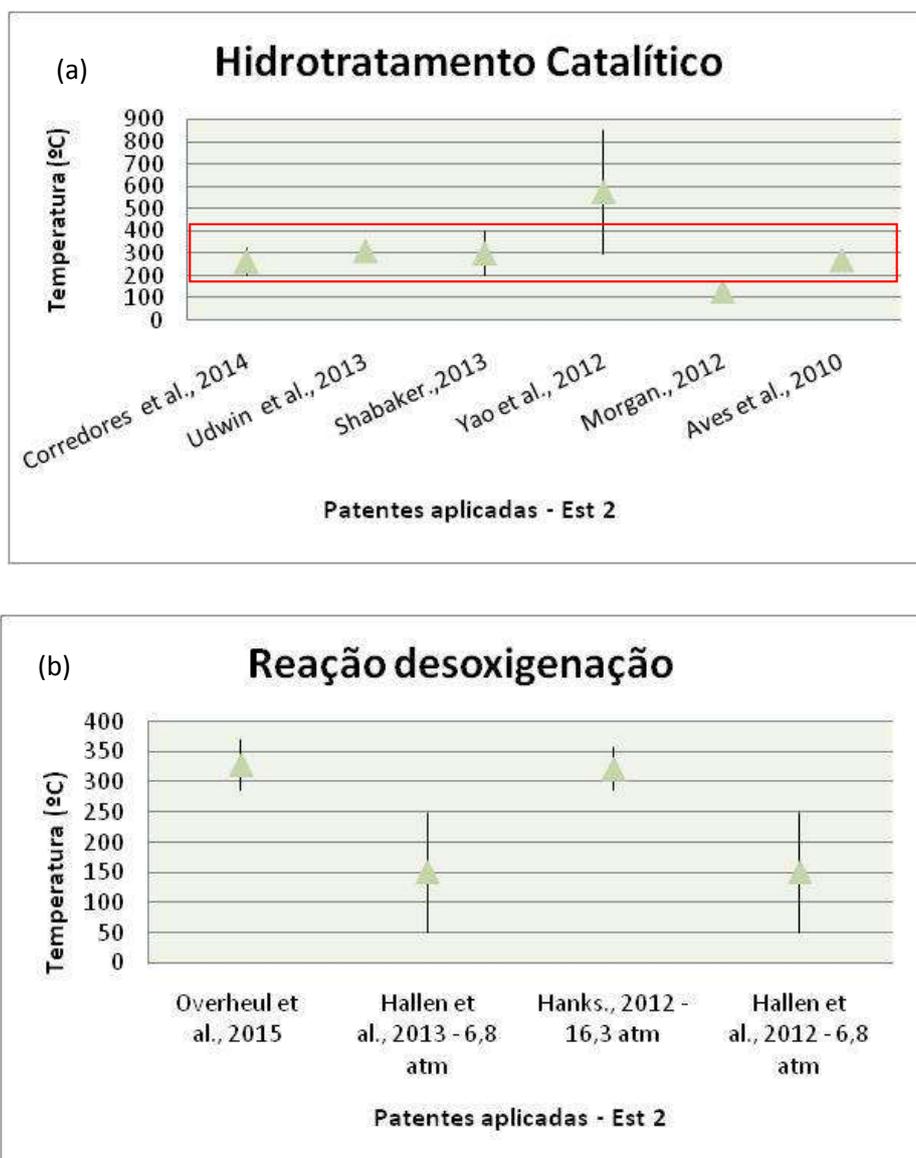


Figura 22 - Comparação entre as temperaturas encontradas nas patentes aplicadas. (a) Hidrotratamento catalítico (b) Reação desoxigenação

Com relação à especificação dos equipamentos utilizados na produção do diesel renovável, foram poucas as patentes que os apresentaram. US 20150045594 (OVERHEUL e WINGERD.; 2015) utilizaram na sua invenção um aparelho de destilação e um reator de hidrogenação para realizar a formação do diesel renovável, US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014) utilizaram um reator de conversão para transformar a biomassa de sólido particulado em bio-óleo, um separador para separar o bio-óleo em bio-gasolina e bio-destilado, um reator de hidrotreamento; um fracionador e um misturador para misturar gasolina e diesel com a fração leve tratada. US 20130066120 (SHABAKER.; 2013) e US 20100155296 (AVES e SMITH.; 2010) utilizaram um reator de hidroprocessamento para formar a fração leve do biocombustível.

### ***Análise Micro para Patentes Concedidas da Estratégia 2***

De acordo com a Tabela 7, a maioria das patentes encontradas e analisadas são da empresa Solazyme, Inc., correspondendo a 38% das patentes. Os seus registros continuam apresentando táticas de produção de bio-óleos a partir de microrganismos heterotróficos recombinantes. Os principais microrganismos recombinantes utilizadas na produção de biomassa são as microalgas do gênero *Prototheca* e *Chlorella*.

A metodologia utilizada pela maioria das patentes aplicadas pela Solazyme, Inc. para a produção do bio-óleo é mesma já apresentada na análise de patentes aplicadas. Inicialmente deve ser cultivada a cultura de uma população de microrganismo heterotrófico recombinante na presença de uma fonte de carbono, mais precisamente o glicerol lipídico. O microrganismo deve acumular de 5-15%, sendo preferencialmente 10% de seu peso seco com os lipídios (C8-C14), produzidos no seu cultivo. Em seguida deve-se separar o lipídico da célula com a ajuda de um solvente orgânico, o metanol. E, por fim, sujeita-se os compostos lipídicos separados a reações utilizadas na produção de diesel renovável.

Em relação às outras patentes autorizadas por outras companhias, pode-se destacar a produção do diesel renovável utilizando reações de desoxigenação e de hidrotreamento. Elas correspondem a 50% das patentes concedidas. Dentre elas, tem-se as patentes com número de série US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014), US

20130066120 (SHABAKER., 2013),US 20130018213 (HALLEN *et al.* 2014),US 20100155296 (AVES *et al.* 2013),US 20130008080 (HALLEN *et al.* 2013). As patentes US 20140109470 (CORREDORES *et al.* 2014) e US 20130066120 (SHABAKER., 2013) já foram comentadas no tópico de análise de patentes aplicadas, apesar disso, elas serão detalhadas novamente, pois foram encontradas modificações nos seus procedimentos finais.

A patente US 20140109470, de Corredores, et al. 2015, tem como propósito realizar a formação do diesel e da gasolina renovável a partir do processamento *drop-in*. O processo compreende à separação de bio-óleo em uma fração leve e fração pesada com base em seus pontos de ebulição. A fração pesada é submetida à hidrotratamento (300-375°C; 800-2000 psi), enquanto que a fração da leve não. Depois de realizar o hidrotratamento, partes das frações pesadas e leves são misturadas à gasolina e ao diesel de petróleo, para se obter os combustíveis mais ambientalmente corretos.

A patente US 20130066120, de Shabaker., 2014 corresponde a um processo de produção do diesel renovável a partir de um óleo vegetal e do diesel de petróleo. Ambas as matérias-primas são submetidas, simultaneamente, a reação de hidrotratamento catalítico. Para isso, ele conta com a presença de dois reatores de hidrotratamento na temperatura de 320-399°C e pressão de 300-2000 psi, com a presença de catalisadores, um metal do Grupo VIB e um metal do Grupo VIII da Tabela Periódica. Estes metais podem estar presentes no catalisador na sua forma elementar ou como óxidos, sulfetos, ou suas misturas. Geralmente, eles são suportados em um suporte de alumina, sílica alumina, e zeólitas acídicas, tais como ZSM-22, ZSM-23.

A patente US 20130018213, de Hallen, *et al.* 2014 corresponde à produção de diesel renovável a partir de um óleo vegetal que sofre uma reação de desoxigenação a temperatura 500-950°C, pressão de 100 psi, por cerca de 3 a 350 horas. Além disso, deve estar presente catalisador de Pt em MO.sub.3 ZrO.sub.2 (no qual M é W, Mo, ou uma combinação dos mesmos), ou Pt / Ge ou Pt / Sn sobre carvão, para que a metodologia funcione.

A patente US 20100155296 foi criada pelos autores Aves *et al.*, em 2013 e equivale à produção do diesel renovável a partir do hidrotratamento catalítico de gorduras, óleo de algas, óleo vegetal e óleo de soja na temperatura de 260-283°C e na presença de um catalisador com molibdênio ligados à estrutura de suporte de alumina.

A patente US 20130008080, de Hallen *et al.*, 2013, tem como propósito formar diesel renovável a partir do processo de desoxigenação utilizando temperatura de 250°C e catalisador partir de Pt em MO.sub.3 ZrO.sub.2 (no qual M é W, Mo, ou uma combinação dos mesmos), ou Pt / Ge ou Pt / Sn sobre carbono.

Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, pode-se perceber pela Figura 23, que para o hidrotreatamento catalítico existe uma faixa de temperatura e pressão ideal que abrange a maioria das patentes concedidas. Para a temperatura essa zona se encontra de 300 – 400°C e para pressão essa região se apresenta de 60-136 atm. De acordo com Arun *et al.*, 2015, o grau de formação de coque sobre o catalisador vai depender da temperatura e pressão utilizada no processamento, chegando à conclusão que processos que ocorrem à alta pressão e temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para a quantidade mínima. Ambas as faixas de temperatura e pressão encontradas pela maioria das patentes concedidas, possuem valores dentro daquela vista como ideal para a formação mínima de coque e isso viabiliza sua aplicação futura para estudos de análise de eficiência de formação do diesel renovável.

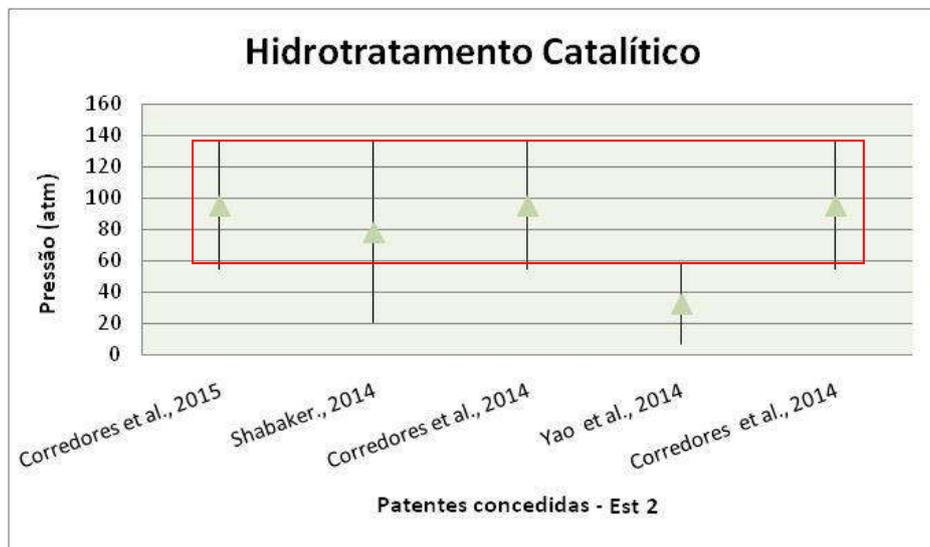
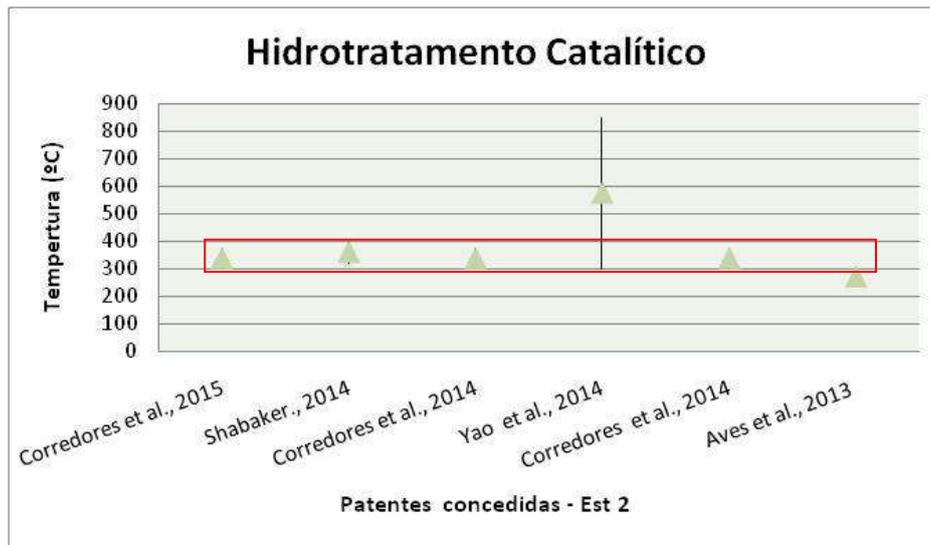


Figura 23 - Comparação entre os parâmetros encontrados nas patentes concedidas para o hidrotratamento catalítico. (a) temperatura (b) pressão

Com relação à especificação dos equipamentos utilizados na produção do diesel renovável, somente Corredores et al., os apresentou em suas patentes concedidas. Como exemplo, US 20140109470 (CORREDORES, *et al.* 2015) registraram no processo um reator de conversão, uma coluna de destilação, um reator de hidrotratamento, um fracionador e dois misturadores para realizar a formação do diesel e gasolina renovável. Já US 20120172643 (CORRESDORES *et al.* 2013) utilizaram para a realização da patente, um reator de conversão para transformar a biomassa de sólido particulado em bio-óleo, um separador para separar o bio-óleo em bio-gasolina e bio-destilado, um reator de hidrotratamento, um fracionador e um misturador para misturar gasolina e diesel com a fração leve tratada.

### **III. 1. 2 .2 Análise de Patentes da Estratégia 3**

Na estratégia 3 no “*Term 1*” está presente a palavra “*renewable diesel*” e no “*Term 2*” as algumas das principais empresas de diesel renovável no mundo, sendo estas a UOP Honeywell, ENi S.p.A e Neste Oil.

#### **III. 1. 2 .2.1 Análise Macro**

Para realização da análise macro, o foco principal também foi orientado para os anos, para os principais países onde ocorreram as pesquisas de diesel renovável, seus principais autores e para as principais instituições envolvidas.

A avaliação voltada para os anos de publicação das patentes para o diesel verde pode ser analisada pela Figura 21. Com relação à Figura 24 (a), que corresponde às patentes aplicadas, pode-se notar uma linearidade de publicação, na qual 2012 e 2011 foram os anos com o maior número de invenções divulgadas, com um total de oito patentes, em cada ano. Já para a Figura 24 (b), pode-se visualizar que se iniciou a concessão de patentes para o diesel renovável a partir do ano de 2009, sendo que em 2011 ocorreu o maior número de deferimento, com 5 patentes no total. Com relação aos anos de 2012 e 2013, esse número decaiu, já que a análise de cada invenção até sua atribuição como tal é demorada.

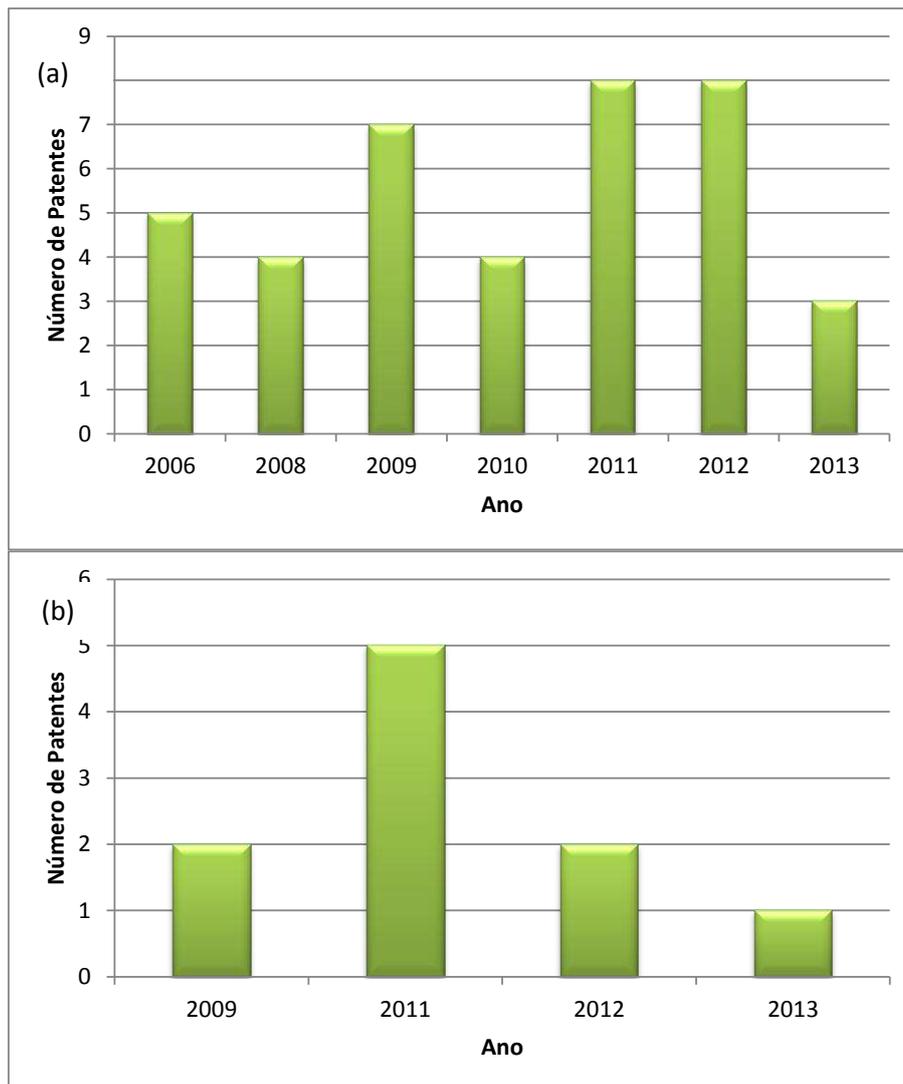


Figura 24 - Análise temporal: Distribuição dos patentes por ano (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

No que se refere à investigação direcionada para os principais países onde foram realizadas as invenções sobre o diesel renovável, os Estados Unidos são aquele país que mais se destaca, com 25 patentes aplicadas e 9 concedidas. Isso pode ser explicado pelo fato de nos Estados Unidos estarem presente a UOP Honeywell, em Lousiana. Logo em seguida, está a Itália, com 6 patentes aplicadas e 1 concedida. Outros países, como a Finlândia, a Índia e a Coreia do Sul, também possuem patentes aplicadas, o que pode ser visualizado na Figura 25 (a).

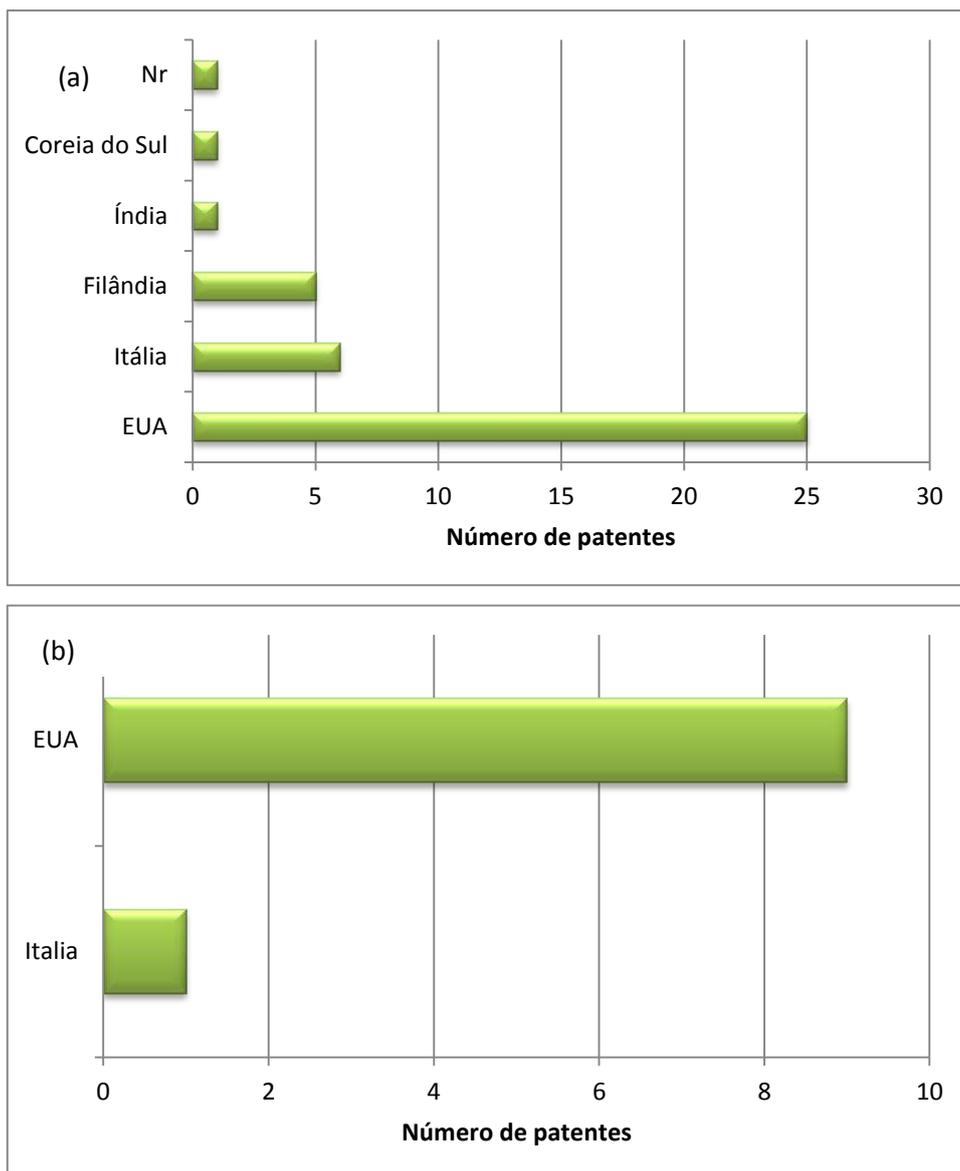


Figura 25 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por países de origem (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas. Nr – não fez referência.

No que se diz respeito às principais instituições interessadas nas pesquisas para o diesel renovável, pode-se perceber que existem inúmeras instituições inseridas em campos de atuação distintos. Dentre aquelas que foram encontradas para as patentes aplicadas, existem empresas de óleo e gás, engenharia, química e energia. 64% representam companhias de óleo e gás (Neste Oil Oyj., Conocophillips Company, ExxonMobil Research & Engineering Company, Chevron Corporation, Eni S.P.A, Phillips 66 Company, Bharat Petroleum Corporation Limited), 18% correspondem às indústrias químicas (Air Liquide Large Industries U.S. LP, The Lubrizol Corporation), 9% está relacionada àquelas que atuam na área de engenharia (UOP LLC) e 9%

representa a Energy & Environment Research Center, do segmento de energia. Para as patentes concedidas, 40% representam companhias de engenharia (UOP LLC, Syntroleum Corporation), 20% correspondem a Solazyme, Inc., uma empresa de biotecnologia, 20% a UOP Honeywell, empresa de óleo e gás e 20% está relacionada a E. I. du Pont de Nemours and Company, indústria de energia, química e petroquímica.

Com relação às patentes aplicadas, representadas pela Figura 26 (a), nota-se que a UOP LLC (UOP Honeywell) é a que mais se destaca, com 46% das invenções divulgadas. Em seguida, há a Neste Oil, com 13%, e a ENI, com 8%. É importante ressaltar que aquela que corresponde a 10% das patentes aplicadas está relacionada à parceria entre a UOP Honeywell e a ENI S.p.A. Além disso, três patentes não tiveram sua empresa explicitada. Já em relação às patentes concedidas e representadas pela Figura 26 (b), a UOP Honeywell continua se destacando, com 40% do total, seguida da Solazyme, Inc., com 30%. A presença de novas empresas nas patentes aplicadas e concedidas mostra que outras companhias, além da UOP Honeywell, a Neste Oil e a ENI S.p.A, estão interessadas na produção de um diesel mais ambientalmente correto, aumentando a relevância de um estudo sobre o assunto .

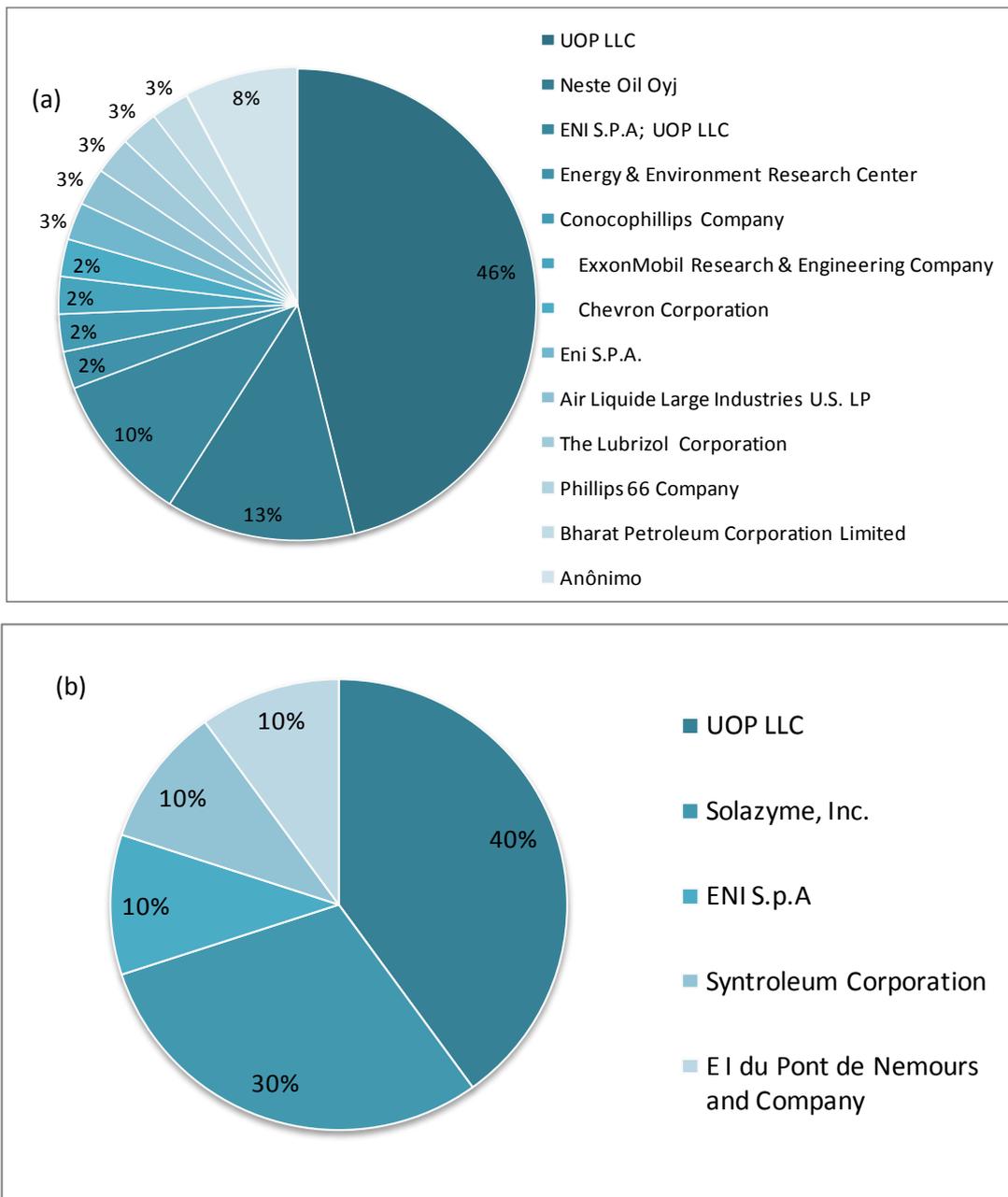


Figura 26 - Distribuição de patentes sobre diesel verde por instituições responsáveis por sua publicação (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

Quanto ao panorama sobre o número e os principais autores à frente das pesquisas para o diesel verde, pode-se observar uma grande quantidade de pesquisadores, sendo 26 para patentes aplicadas e 8 para as patentes concedidas. Kalnes; Tom, N. e Trimbur *et al.* são os autores que mais se destacam, conforme pode ser conferido na Figura 27 (a) e (b). É importante colocar que, ocasionado pela quantidade de autores, só foi representado na Figura 24(a) aqueles que possuem mais que uma patente aplicada.

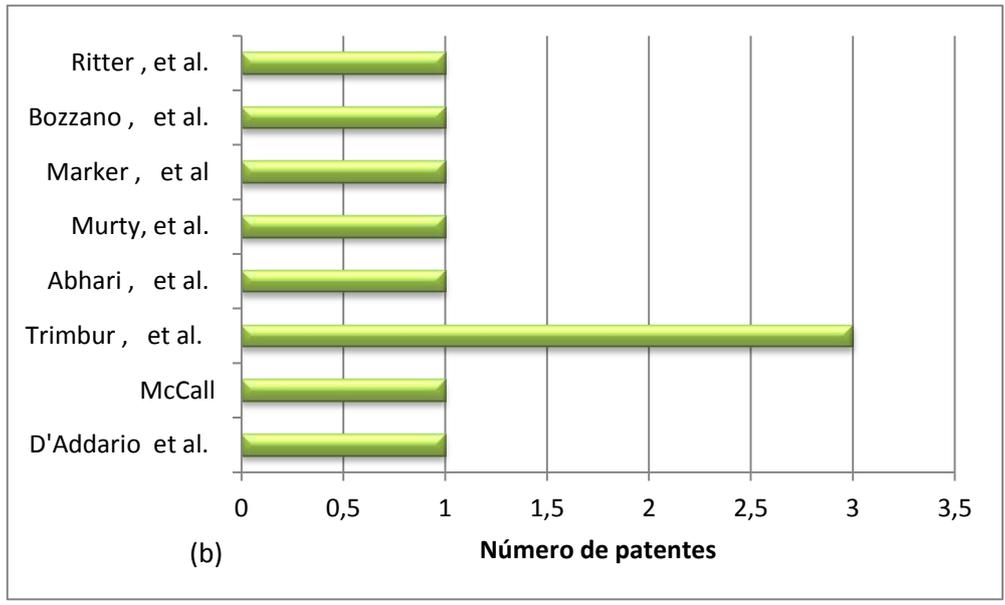
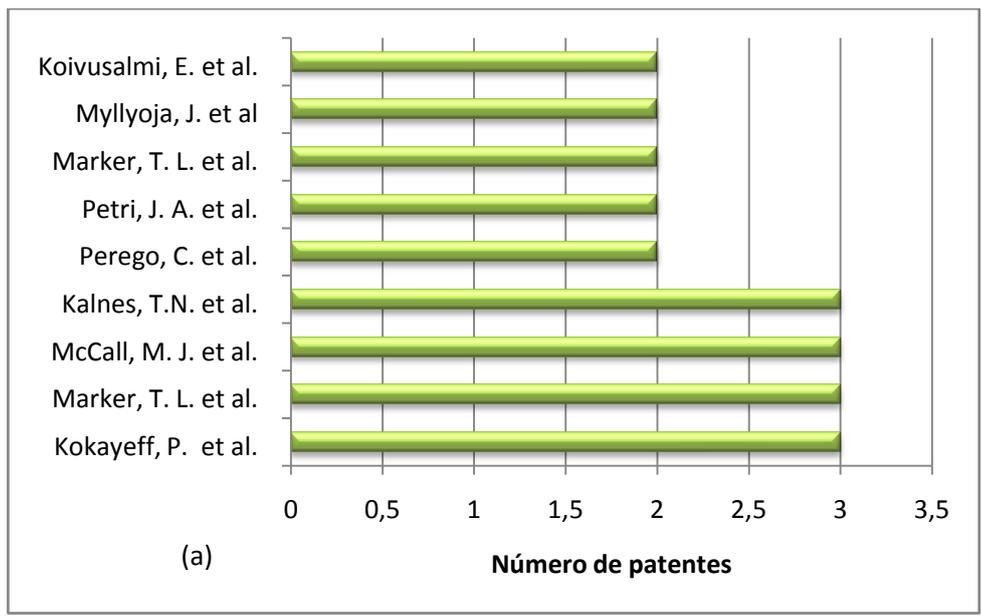


Figura 27 - Todos os autores de documentos sobre Diesel Verde encontrados na Base USPTO (a) para patentes aplicadas (b) para patentes concedidas.

### III. 1. 2.2.2 Análise Meso

Nessa etapa são identificados o objeto de pesquisa, de acordo com a taxonomia escolhida por meio de seu estudo detalhado. Para isso, é necessário escolher corretamente quais taxonomias serão trabalhadas. Com isso, após a leitura criteriosa dos resumos dos artigos científicos, os mesmos foram categorizados de acordo com as seguintes taxonomias representadas a seguir:

- **Taxonomia 1: “Process Synthesis” (Processos de Síntese)** – Estudos relativos ao processo de produção ou síntese do biocombustível
- **Taxonomia 2: “Process Synthesis & Optimization” (Processos de Síntese e Otimização)** – Estudos e testes envolvendo o processo de produção do biocombustível, bem como a aplicação de novas tecnologias, testes com as variáveis operacionais e estudo de desempenho de catalisadores para melhoria e otimização do processo de produção do biocombustível

Posteriormente à identificação das principais taxonomias, as patentes selecionadas foram classificadas. Assim, as Tabelas 8 e 9 mostram o número de patentes (publicadas e concedidas) categorizadas de acordo com os principais objetos de estudo.

Tabela 8 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes publicadas.

<b>Rótulos de Linha</b>	
Taxonomia 1	26
Taxonomia 2	13
<b>Total geral</b>	<b>39</b>

Tabela 9 - Principais objetos de estudo das pesquisas para o diesel renovável direcionado para as patentes concedidas.

<b>Rótulos de Linha</b>	
Taxonomia 1	10
Taxonomia 2	0
<b>Total geral</b>	<b>10</b>

O resultado das Tabelas 8 e 9 mostra que a maior parte das patentes publicadas e concedidas refere-se a novos processos produtivos de diesel renovável, revelando assim que as pesquisas estão sendo direcionadas para novos usos de matérias-primas de modo a aumentar a produção desse combustível.

### **III. 1. 2.2.3 Análise Micro**

Para a realização da análise micro, todas as patentes concedidas e aplicadas foram analisadas individualmente e dispostas em duas tabelas distintas. Cada tabela, Tabelas 10 e 11, possui o detalhamento do processo, que inclui os seus parâmetros tecnológicos, as matérias-primas utilizadas, a presença de catalisador, a presença de microrganismo e os equipamentos empregados nos mesmos. Isso pode ser analisado a seguir.

Tabela 10 - Detalhamento das patentes aplicadas da estratégia 3 encontradas na base de dados do USPTO.  
Nr – não fez referência.

Nº	Título da Patente	Processo: tipo; t(h); T(°C); Pressão; PH	Matéria Prima	equipamento	Catalisador	Microorganismo	Refêrencia
US 20130247452	Bacterial Production of Jet Fuel and Gasoline Range Hydrocarbons	Hidrocraqueamento catalítico; Nr; 270-400; 400-800 KPa; Nr	Ácidos gordos		Pd/C, Ni, Ni/Mo, Ru, Pd, Pt, Ir, Os e Rh (descarboxilação)	Bactérias que produzem cidos gordos: OGM <i>Escherichia coli</i>	Bradin., 2013
US 20130012746	Production Of Paraffinic Fuel From Renewable Feedstocks	Hidrogenação, desoxigenação e isomerização; Nr; 200-300; 1379 -4826 kPa; Nr	Gordura de aves, óleo de:babaçu, cozinha usado, camelina, leveduras oleaginosas, palmiste, destilado, ácido graxo de palma.		Catalisador para isomerização		Luebke <i>et al.</i> , 2013
US 20120253091	Method For Making Hydrocarbons By Using A Lipid Derived From A Biological Organism And Hydrotalcite	Descarboxilação; Nr; 200-450; 0.1-15 Mpa; Nr	Óleo de: colza, palma, oliva, girassol, canola, feijão, coco, Jatropha, banha de porco, peixe, gordura de leite, leite, microalgas e macroalgas				Chang-Hyun <i>et al.</i> , 2012
US 20110131867	Production Of Diesel Fuel From Biorenewable Feedstocks With Heat Integration	Hidrogenação, desoxigenação e isomerização; 40-400; 689-13790 KPa	Óleo de: canola, milho, colza, soja, pinho, girassol, cânhamo, azeite, linhaça, coco, amendoim, palma, mostarda, sebo, graxas amarelas e marrons, banha gorduras do leite, peixe, lodo de esgoto		Isomerização: Platina e paládio. O suporte pode ser amorfos ou cristalinos: suporte de alumina amorfa, sílica-alumina amorfa, ferrierite		Kalnes <i>et al.</i> , 2011
US 20110160505	Production of Diesel Fuel from Crude Tall Oil	Hidrogenação, desoxigenação e isomerização; Nr; 200-400; 1379 -10,342 kPa	Óleo de: canola, milho, soja, colza, soja, colza, girassol, cânhamo, azeite, linhaça , coco, amendoim, palma, mostarda, algodão, pinhão manso, camelina, sebo, graxas.		Isomerização: Platina e paládio. O suporte pode ser amorfos ou cristalinos: suporte de alumina amorfa, sílica-alumina amorfa, ferrierite.		McCall., 2011
US 20100133144	Production Of Fuel From Renewable Feedstocks Using A Finishing Reactor	Hidrogenação e a esoxigenação; Nr; 200-300; 1379-4826 kPa; Nr	Óleo de: canola, milho, soja, colza, pinho, girassol, azeite, linhaça, coco, Jatropha,ricino, amendoim, palma, mostarda , algodão, sebo.	Duas ou mais colunas de fracionamento e um tambor de queima quente.			Kokayeff <i>et al.</i> , 2010
US 201002878 21	Process For The Manufacture Of Diesel Range HydroCarbons	Hidrotratamento catalítico; Nr; 250 350; 3-10 Mpa; Nr / Isomerização; Nr; 280-400; 3-10 Mpa; Nr	Óleo de:colza, canola, girassol, soja, cânhamo, azeite, mostarda, palma, mendoim, coco.	Hidrotratamento ocorre em um sistema de leito com a presença catalisador	Pd, Pt,Ni, NiMo ou um catalisador de CoMo com suporte de alumina e / ou sílica.		Myllyoja <i>et al.</i> , 2010

Tabela 11 - Detalhamento das patentes concedidas da estratégia 3 encontradas na base de dados do USPTO. Nr – não fez referência.

Nº	Título da Patente	Processo: tipo; t(h); T(°C); Pressão; PH	Matéria Prima	Catalisador	Microrganismo	Refêrencia
US 20130237727	Method for the conversion of polymer contaminated feedstocks	Hidrodeoxigenação; Nr; 204 - 371; Nr; Nr	Óleo de aves de capoeira, soja, canola, colza, palma, palmiste, Jatropha, rícino, camelina, algas, óleos, gordura marrom, amarelo graxa, óleos residuais de fritura industrial, óleos de peixe	Molibdênio, tungstênio, cobre; CoMo, NiMo, ou NiW.		Abhari <i>et al.</i> , 2014
US 20110160505	Production of diesel fuel from crude tall oil	Hidrogenação, desoxigenação e isomerização; Nr; 200-400; 379 - 10.342 kPa; Nr	óleo de canola, milho, soja, colza, girassol, semente de cânhamo, oliva, linhaça, coco, rícino, amendoim, palma, mostarda, semente de algodão, Jatropha, Camelina, sebo, gorduras e amarelos castanhos, banha de porco, baleia, as gorduras do leite, peixe, algas, lodo de esgoto			McCall., 2013
US 20120116134	Methods for coprocessing biorenewable feedstock and petroleum distillate feedstock	Hidrotratamento catalítico; Nr; 260-454; 2000 -14000 kPa; Nr	Óleo vegetal com destilado de petróleo			Bozzano <i>et al.</i> , 2014
US 20120047793	Systems and methods for treating hydrogen recycle gas in a process for converting biorenewable feedstock into renewable fuels and chemicals	Hidrotratamento catalítico e Desoxigenação e implementação do óleo esponja para gerar hidrogênio purificado; Nr; Nr; Nr; Nr				Murty <i>et al.</i> , 2012
US 20110245551	Use of a guard bed reactor to improve conversion of biofeedstocks to fuel	Desoxigenação; Nr; 100-250; 1379-6895 kPa; Nr	óleos vegetais, óleos de pirólise e de biomassa lignocelulósica.	Platina, paládio, rutênio, ródio, ósmio, irídio, prata e ouro, cromo, molibdênio, zinco.		Marker <i>et al.</i> , 2013
US 20090047721	Renewable diesel and jet fuel from microbial sources	Hidrotratamento catalítico, hidrocraqueamento, isomerização, destilação; Nr; Nr; Nr; Nr	Bagaço de cana, polpa de beterraba e de açúcar, palha de milho, glicerol, amido de milho, sorgo, melaços, resíduos de glicerol		<i>Chlorella</i> , <i>Mortierella</i> , <i>Hansenula</i> , <i>Chaetomium</i> , <i>Cladosporium</i> , <i>Malbranchea</i> , <i>Rhizopus</i> ou <i>Pythium</i> .	Trimbur <i>et al.</i> , 2014

### ***Análise Micro para Patentes Aplicadas da Estratégia 3***

De acordo com a Tabela 10, o processo de hidrocraqueamento catalítico se destaca para a produção de diesel renovável. No hidrocraqueamento podem ocorrer duas principais reações: descarboxilação e descarbonilação, em que os triacilgliceróis são inicialmente quebrados, liberando ácidos graxos que, por sua vez, perdem CO<sub>2</sub> ou CO e H<sub>2</sub>O, gerando hidrocarbonetos com um carbono a menos do que o ácido graxo de origem. Esse tipo de reação está presente nas patentes US 20130247452 (BRADIN., 2013), US 20110196179 (BRADIN., 2011), US 20120253091(CHANG-HYUN *et al.*, 2012).

A patente US 20130247452 (BRADIN., 2013) registra a criação de um método para se obter ácidos graxos/gordura a partir de bactérias geneticamente modificadas, mais precisamente, a *Escherichia coli*, por meio do seu cultivo com material lignocelulósico despolimerizado. Em seguida, esse ácidos graxos são processados, por meio da reação de descarboxilação e descarbonilação, em presença de catalisadores metálicos (Pd/C, Ni, Ni/Mo, Ru, Pd, Pt, Ir, Os e Rh), com temperatura de 270-400°C e pressão de 400-800 KPa para a produção de diesel renovável.

Já a patente US 20120253091 (CHANG-HYUN *et al.*, 2012) evidencia a utilização de óleo de vegetais (óleo de colza, óleo de palma, óleo de oliva, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de feijão, óleo de coco, óleo de *Jatropha*) e/ou gordura animal (banha de porco, óleo de peixe, gordura de leite, leite, microalgas e macroalgas) para a produção de diesel renovável. Os parâmetros de temperatura e pressão para a realização da reação de descarboxilação e descarbonilação foram de 200-450°C e 0.1-15 MPa, respectivamente. Não foi mencionado o uso de catalisador.

Outra reação presente em várias patentes da Tabela 10 é a de hidrodesoxigenação (HDO), na qual o oxigênio é eliminado na forma de água, com ou sem adição de hidrogênio, para gerar um hidrocarboneto tendo o mesmo número de carbono que a cadeia inicial do ácido graxo transformado. As patentes de US 20110131867 (KALNES *et al.*, 2011), US 20130012746 (LUEBKE.; FREY., 2013) e US 20110160505 (MCCALL., 2011) são exemplos da implementação desse tipo de processamento para a produção de diesel renovável.

US 20110131867 (KALNES *et al.*, 2011) registra a implementação de um extrator de hidrogênio a alta pressão, a quente, para remover óxido de carbono e um absorvedor de amina seletiva ou flexível, para remover dióxido de carbono, durante a reação de hidrodessoxigenação (à temperatura de 40-400°C e pressão de 689 - 13,790 kPa) de óleos vegetais (óleo de canola, óleo de milho, óleo de soja, óleo de colza, óleo de sementes de colza, óleo de pinho, óleo de girassol, óleo azeite, óleo de linhaça, entre outros).

US 20130012746(LUEBKE.; FREY 2013) descreve a utilização da hidrodessoxigenação em gordura de aves, óleo de babaçu, óleo de cozinha usado, óleo de Camelina, óleo carinata, óleo de leveduras oleaginosas, óleo de palmiste, destilado ácido graxo de palma à temperatura de 200-300°C e pressão de 1379 - 4826 kPa. Já US 20110160505 (MCCALL., 2011) descreve o mesmo procedimento, somente modificando os parâmetros da reação, sendo a temperatura a 200-400°C e a pressão 1379 – 10.342 kPa.

As demais patentes apontam para invenção do processo de hidrotratamento catalítico sem especificar quais são as etapas aplicadas no mesmo. Sabe-se, porém, que para que esse tipo de reação ocorra é necessário temperatura e pressão elevadas, bem como a presença de hidrogênio. Além disso, suas reações ocorrem com catalisadores tais como catalisador de metal nobre, zeólitas, catalisadores que incluem aqueles que são constituídos de pelo menos um metal do grupo VIII (de preferência ferro, cobalto e níquel, preferencialmente, cobalto e / ou níquel) e pelo menos um grupo VI de metal (de preferência de molibdênio e tungstênio) sobre um material de suporte de elevada área superficial, preferencialmente alumina.

Realizando a análise para as biomassas, podem ser citados vários óleos vegetais e gorduras animais a ser aplicados no processamento do diesel verde. As principais biomassas processadas são: óleo de canola, óleo de milho, óleos de soja, óleo de colza, óleo de sementes de colza, de óleo de pinho, óleo de girassol, óleo de cânhamo, azeite, óleo de linhaça, óleo de coco, óleo de rícino, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de mostarda, óleo de semente de algodão, sebo, graxas amarelas e marrons, banha de porco, óleo de trem, gorduras do leite, óleo de peixe, óleo de algas, lodo de esgoto, óleo Cuphea, óleo de Camelina, óleo de pinhão manso, óleo de babaçu, óleo de palma e óleo de semente.

Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, pode-se perceber pela Figura 28, que para o hidrotreatamento catalítico existe uma faixa de temperatura e de pressão que abrange a maioria das patentes aplicadas do USPTO. Para a temperatura essa zona se encontra de 200 – 430°C e para pressão essa área se encontra de 30-100 atm. De acordo com Arun *et al.*, 2015, processos que ocorrem à alta pressão e temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para a quantidade mínima. Como se pode notar, essa zona de temperatura demonstrada por Arun *et al.*, 2015 está presente na maioria daquelas utilizadas nas patentes aplicadas, juntamente com a aplicação de pressões altas. Isso ajuda no direcionamento de estudos para a análise da eficiência de formação do diesel verde.

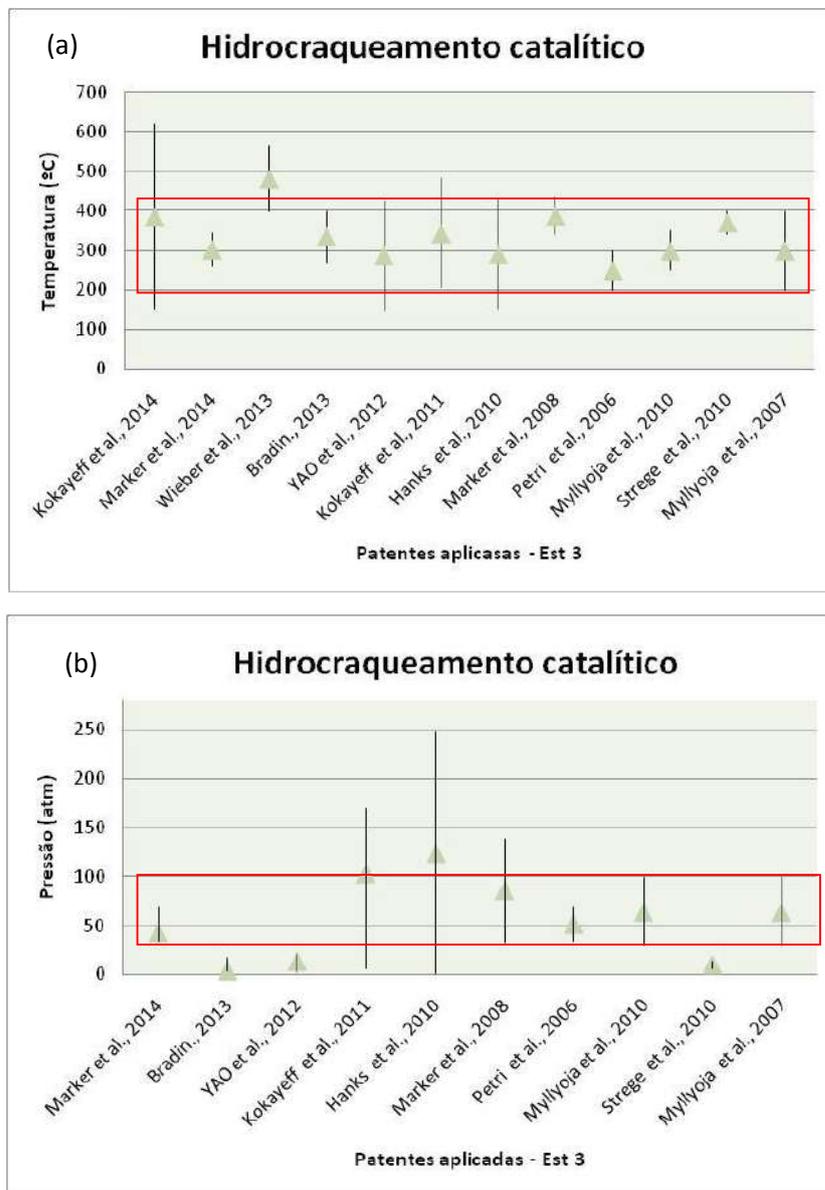


Figura 28 - Comparação dos parâmetros do processo de hidrocraqueamento catalítico para patentes aplicadas. (a) temperatura (b) pressão

Já em relação à reação de hidrodessoxigenação, demonstrada pela Figura 29, também há uma faixa ideal de temperatura e pressão. Para a temperatura essa extensão se encontra de 200 – 400 °C e para pressão essa área se encontra de 10- 70 atm. Como se pode perceber, ambas as regiões para a reação de hidrodessoxigenação são parecidas a aquelas empregadas no hidrotreatamento catalítico e isso pode ser explicado pelo fato dessa reação também fazer parte desse processo, sendo mais precisamente presente na etapa de craqueamento secundário.

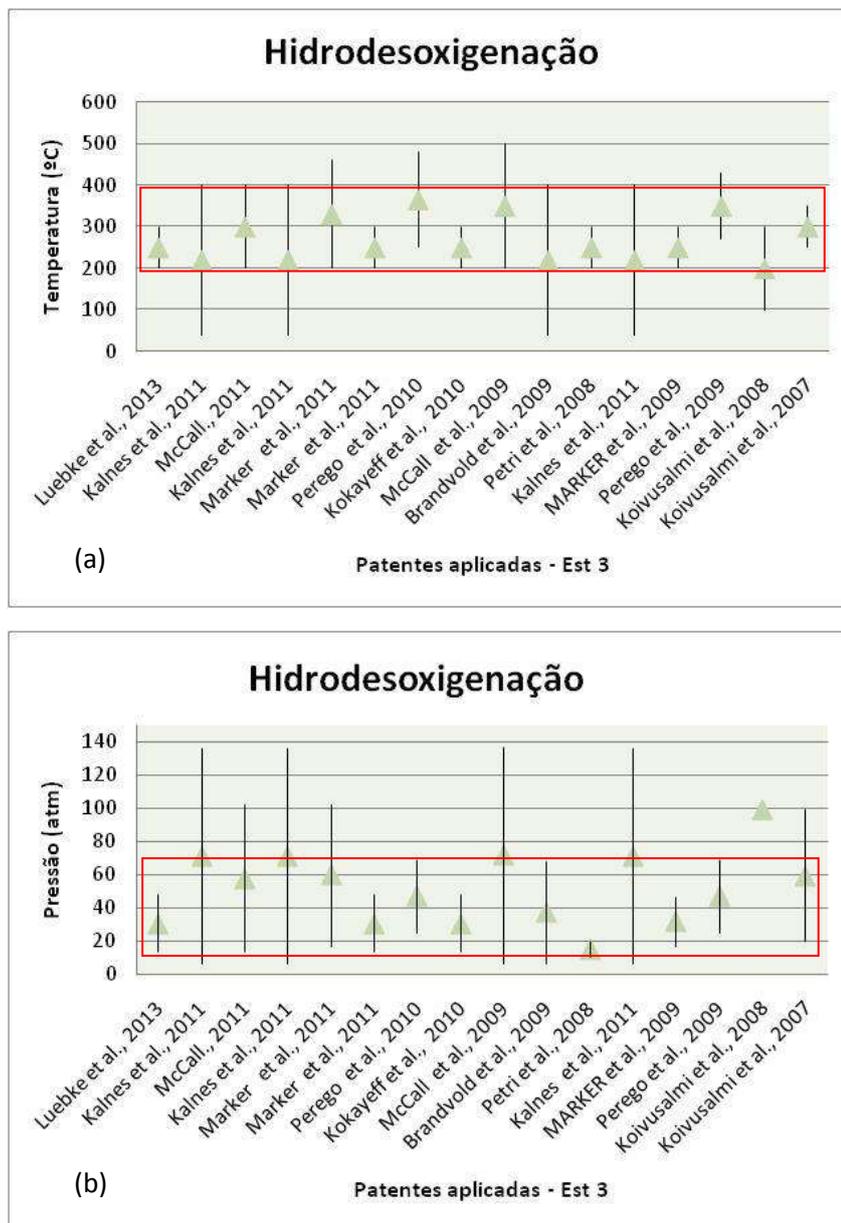


Figura 29 - Comparação dos parâmetros da reação de hidrodessoxigenação para patentes aplicadas. (a) temperatura (b) pressão

Com relação à especificação dos equipamentos utilizados na produção do diesel renovável, foram poucas as patentes que os apresentaram, dentre elas: US 20130336850 (WIEBER *et al.*, 2013), que utilizou um reator de hidrocraqueamento; US 20110245553 (KALNES *et al.*, 2011), que empregou um extrator de hidrogênio a alta pressão, a quente, para remover óxido de carbono e um absorvedor de amina seletiva ou flexível para remover dióxido de carbono; US 20110105812 (MARKER *et al.*, 2011) e US 20100133144 (KOKAYEFF *et al.*, 2010) a partir de um tambor de queima quente e, pelo menos, uma coluna de fracionamento, para provocar uma zona de separação do diesel renovável e o efluente; US 20090200201 (CHEN., 2009), usando um reator de leito fixo com dois catalisadores na presença de hidrogênio, para produção do diesel verde; e o US 20100287821 (MYLLYOJA *et al.*, 2010), que contou com um sistema de leito para provocar a reação de hidrotreamento.

### ***Análise Micro para Patentes Concedidas da Estratégia 3***

De acordo com a Tabela 11, processo de hidredesoxigenação (HDO) se destaca para a produção de diesel renovável nas patentes concedidas. Dentre as patentes que utilizam esse método estão: US 20110160505(MCCALL.,2013), US 20130237727(ABHARI *et al.*, 2014), US20120047793 (MURTY *et al.*, 2012) e US 20110245551(MARKER *et al.*, 2013).

US 20110160505(MCCALL., 2013) é uma patente que registra a produção de diesel renovável a partir óleos vegetais, gordura animal ou efluente, utilizando como parâmetros temperatura de 200-400°C e pressão de 379-10,342 kPa. A patente US 20130237727(ABHARI *et al.*, 2014) aborda a utilização das mesmas biomassas para a produção desse biocombustível, modificando somente a temperatura do processo, sendo sua faixa de 204 – 371°C. E na US 20110245551(MARKER *et al.*, 2013) também apresenta o mesmo procedimento, alterando sua temperatura e pressão para 100-250°C e 1379- 6895 kPa, respectivamente.

Além desse método explicitado, ainda há a presença de patentes que só registram como metodologia o hidrotreamento catalítico. US 20090047721 (TRIMBUR *et al.*, 2014), por exemplo, mostra que a sua invenção realizou a produção do diesel verde a partir da atuação de microrganismos de gênero de *Chlorella*, *Mortierella*, *Hansenula*, *Chaetomium*, *Cladosporium*, *Malbranchea*, *Rhizopus* ou *Pythium* sobre materiais

lignocelulósico (bagaço de cana, palha de milho, glicerol, amido de milho) para obter bio-óleo como matéria-prima. Já US 20120116134(BOZZANO *et al.*, 2014) apresenta a criação desse biocombustível a partir de óleo vegetal misturado com o destilado de petróleo utilizando parâmetros de temperatura entre 260-454°C e pressão entre 2000-14000 kPa, respectivamente.

Já PI 0704436-4 (Sousa-Aguiar *et al.*, 2007), encontrada no Instituto Nacional da Propriedade Intelectual, corresponde a uma patente depositada pela PETROBRAS que converte o gás de síntese em hidrocarbonetos utilizando um sistema catalítico híbrido, com injeção intermediária de hidrogênio. Para a formação do produto foi utilizado, pelo menos, um reator, nas condições típicas para a reação de Fischer-Tropsch (1,8-2,2 de H<sub>2</sub>/CO, 200-280°C e 18-30 bar) e a presença de dois tipos de catalisadores, sendo um catalisador do tipo característico ativo na síntese de Fischer-Tropsch e o outro catalisador do tipo bifuncional ativo em reações de Hidrocraqueamento e Hidroisomerização, podendo estar misturados e dispostos para formar um leito catalítico de fase única ou segregados em leitos catalíticos reacionais distintos.

Direcionando a análise para os parâmetros dos processos de formação do diesel verde, pode-se perceber pela Figura 30, que para a reação de hidredesoxigenação existe uma faixa de temperatura e de pressão que abrange a maioria das patentes aplicadas do USPTO. Para a temperatura essa zona se encontra de 200 – 375°C e para pressão essa área se encontra de 13-70 atm. De acordo com Arun *et al.*, 2015, processos que ocorrem à alta pressão e temperaturas entre 350-375°C reduzem a formação de coque para a quantidade mínima. Como se pode notar, essa zona de temperatura demonstrada por Arun *et al.*, 2015 está presente nas patentes concedidas, juntamente com a aplicação de pressões altas.

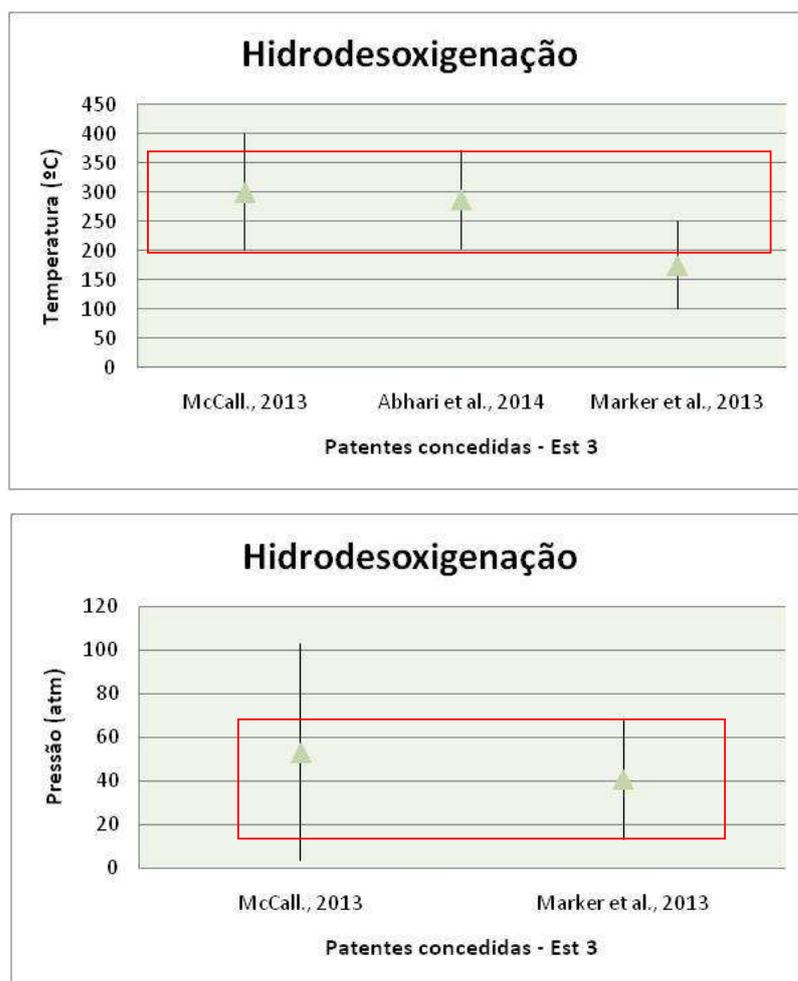


Figura 30 - Comparação dos parâmetros da reação de hidrodesoxigenação para patentes concedidas. (a) temperatura (b) pressão

Realizando a análise para as biomassas na produção de diesel verde, pode-se citar vários óleos vegetais e gorduras animais. As principais biomassas processadas são: óleo de canola, óleo de milho, óleo de soja, óleo de colza, óleo de soja, óleo de colza, óleo de girassol, óleo de semente de cânhamo, óleo de oliva, óleo de linhaça, óleo de coco, óleo de rícino, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de mostarda, óleo de semente de algodão, óleo de Jatropha, óleo de camelina, sebo, gorduras e amarelos castanhos, banha de porco, óleo de baleia, as gorduras do leite, óleo de peixe, óleo de algas, lodo de esgoto. É possível visualizar, também, a presença de material lignocelulósico como é o caso do bagaço de cana, da palha de milho, etc..

Da mesma maneira que foi possível destacar os principais catalisadores nas patentes aplicadas, é possível fazer o mesmo para as patentes concedidas. Isso acontece, pois as reações explicitadas na Tabela 11 também necessitam de catalisadores para viabilizar a produção desse combustível verde. Com isso, os principais

catalisadores são de: molibdênio, tungstênio, cobre, CoMo, NiMo, ou NiW, platina, paládio, rutênio, ródio, ósmio, irídio, prata e ouro, cromo, zinco, óxido de molibdênio, níquel, cobalto e catalisadores sulfonados.

### **III.2 Prospecção Tecnológica das Principais Empresas de Diesel Renovável**

Conforme mencionado no capítulo de prospecção tecnológica, as principais corporações e players que estão à frente das pesquisas e da produção de diesel renovável são a UOP Honeywell, Neste Oil, ENI S.p.A, Amyris e PETROBRAS S.A. Atualmente, elas são algumas das principais empresas responsáveis pela movimentação do mercado de biocombustíveis e que visam, principalmente, à comercialização de combustíveis ambientalmente corretos tanto para o transporte rodoviário e quanto para o transporte de aviação. Por esse motivo, houve a necessidade de realizar esse tópico para conhecer a história dessas companhias e os seus processos com o propósito de entender o mercado tecnológico do diesel verde.

O objetivo principal desse capítulo é fornecer as informações dessas cinco corporações e os seus processos produtivos. Para isso é apresentada a contextualização de cada companhia, com dados retirados do seu próprio site. Por fim, é explicitado o procedimento de formação do diesel verde. Essas duas etapas ajudarão na visualização da projeção futura desse produto como uma fonte de combustível sustentável.

#### **III. 2. 1 UOP Honeywell**

##### ***Contextualização***

A UOP Honeywell é uma empresa multinacional que tem como principal proposta desenvolver e fornecer tecnologias para o refino de petróleo, processamento de gás natural, indústria petroquímica e transformadora. Ela foi criada em 1914 por Jesse A. Dubbs e seu filho, Carbon Petroleum Dubbs, sendo nomeada inicialmente como *Universal Oil products*. Somente em 1975 o seu nome foi modificado para *UOP Honeywell* (<http://www.uop.com/about-us/uop-history/founding-years-2/>).

A UOP Honeywell conta com uma equipe de cientistas e engenheiros que já resultou em mais de 3.000 patentes ativas em todo o mundo, possuindo escritórios nas Américas, Ásia, Europa e Oriente Médio (<http://www.uop.com/about-us/>).

Seus produtos se dividem em dois grupos, os produtos físicos e os produtos de tecnologia. Os produtos físicos tendem a ser itens usados dentro de uma planta de refinaria petroquímica ou para ajudar a converter produtos químicos em um produto desejado. Já os produtos de tecnologia tendem a basear-se na capacidade de converter um produto químico a outro, no refino do petróleo e na separação química de dois produtos distintos (<http://uop.com/wp-content/uploads/Six-Revolutions/>).

Em 2008, a UOP Honeywell revelou seu processo *Ecofining* que converte óleos vegetais ou lipídios em substitutos para combustíveis a diesel e a querosene. Como consequência disso houve a expansão da sua carta de produtos e aumentou a visão de sustentabilidade da companhia (<http://uop.com/wp-content/uploads/Six-Revolutions/#p=62>). Sua Logo está sendo representada pela Figura 31.



Figura 31 - Logotipo da UOP: A Honeywell Company.

A UOP está planejando a construção de uma usina de diesel verde em Louisiana, EUA, com uma capacidade máxima de 85 milhões de galões por ano. Além disso, já existe uma planta construída em parceria com a ENI S.p.A em Veneza, na Itália, e outra em Pasadena, no Texas, EUA ([http://www.uop.com/?press\\_release=honeywell-green-diesel-to-be-produced-from-biofeedstocks-in-u-s-facility](http://www.uop.com/?press_release=honeywell-green-diesel-to-be-produced-from-biofeedstocks-in-u-s-facility)).

### ***Processo de Produção do Diesel Renovável***

Como os combustíveis e os produtos químicos produzidos a partir de fontes renováveis têm o potencial para apoiar as crescentes necessidades energéticas e também ajudam a minimizar as preocupações sobre as alterações climáticas e as emissões de gases de efeito estufa, as soluções da UOP permitem-lhe desempenhar um papel importante nesta dinâmica, principalmente por se ter o conhecimento do aumento da demanda energética até 2030.

Dentre os principais combustíveis renováveis que estão sendo produzidos pela UOP há o diesel verde, o bioquerosene e a energia verde proveniente da conversão da biomassa. O fluxograma de cada produto encontra-se na Figura 32. Como o foco desse projeto é o diesel renovável, somente será abordado este processo produtivo.

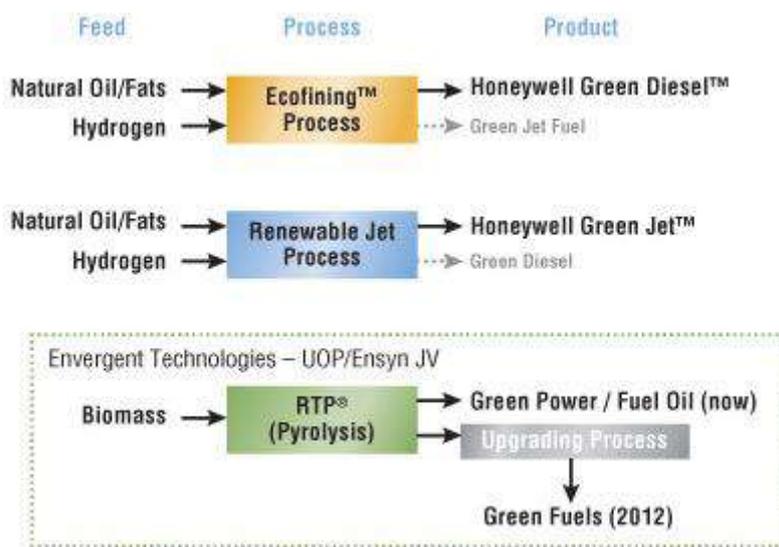


Figura 32 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde, bioquerosene e energia verde (Fonte: <http://www.uop.com/biofuels-flowscheme/>).

Os principais processos de obtenção do diesel verde utilizam hidrogênio para remover os átomos de oxigênio presentes nos óleos, gorduras e ácidos graxos, transformando esses insumos em hidrocarbonetos.

De acordo com Holmgren *et al.*, em 2007, foi observado pela companhia que para a produção do diesel renovável pelo o método de hidroprocessamento é possível utilizar duas rotas, mostradas pela Figura 33:

- Co-processamento em uma unidade de destilação existente de hidroprocessamento
- Construção de uma unidade independente.

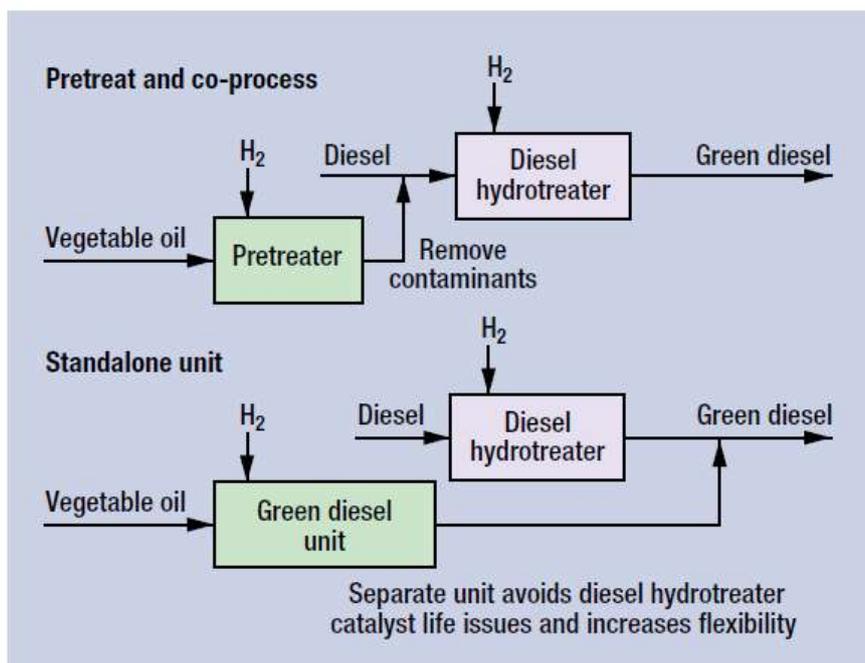


Figura 33 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde pelo Co-processamento e pelo processamento independente (HOLMGREN *et al.*, 2007).

A rota de co-processamento foi inicialmente avaliada, uma vez que o equipamento existente pode ser reutilizado e resulta em um menor custo de instalação. Depois de algumas avaliações iniciais se chegou à conclusão de que o co-processamento possui alguns problemas. O primeiro deles é a necessidade da implementação de uma etapa de pré-tratamento, para remover os contaminantes (como sódio, fósforo, cálcio e potássio) das matérias-primas. Outro problema é o fato das propriedades de fluxo a frio limitar a quantidade de óleo vegetal que pode ser processado. Além disso, foi verificado que as reações de desoxigenação tinham uma tendência para competir com as reações de dessulfurização primárias que ocorrem no interior da unidade de hidrotreatamento, o que diminui o rendimento de diesel verde (HOLMGREN *et al.*, 2007).

Considerando todos os problemas citados anteriormente, chegou-se à conclusão de que era mais rentável a construção de uma unidade dedicada à produção de diesel verde.

O seu processamento é chamado de “*Ecofining*” e integra dois estágios do processo de hidrorrefino, que está sendo mostrado na Figura 34. Nele a matéria prima é bombeada, misturada com o reciclo de hidrogênio, e em seguida é enviada para um reator de hidrodessulfurização catalítica (R1), onde o óleo renovável é saturado e

completamente desoxigenado. A reciclagem de gás para R1 é definida para atingir um mínimo da pressão parcial de hidrogênio no reator de saída. Como subprodutos da reação de desoxigenação primária, têm-se o propano, água e gás carbônico, que são imediatamente separados do diesel resultante (HOLMGREN *et al.*, 2007).

O diesel formado é misturado com um adicional de gás de hidrogênio e, em seguida, encaminhado para um reator catalítico integrado de hidroisomerização (R2), na qual é produzida uma parafina ramificada rica em diesel combustível. Com isso as propriedades do óleo diesel são ajustadas para atender às especificações exigidas (HOLMGREN *et al.*, 2007).

É importante comentar que a reação de isomerização é seletiva e, como resultado, consome muito pouco hidrogênio. O produto isomerizado é separado do excesso de hidrogênio por meio de um separador gás/líquido convencional. Após purificação, o excesso de hidrogênio é reciclado de volta para R1 e R2 para manter o mínimo exigido pela pressão parcial de hidrogênio. O make-up de hidrogênio é feito para balancear tanto o consumo químico quanto as perdas desse reagente. O produto líquido é enviado para a seção de recuperação de produtos, onde uma destilação convencional separa co-produtos como o propano e nafta. E a fração do co-produto combustível leve pode ser reformada a vapor para gerar todo o hidrogênio consumido no processo (HOLMGREN *et al.*, 2007).

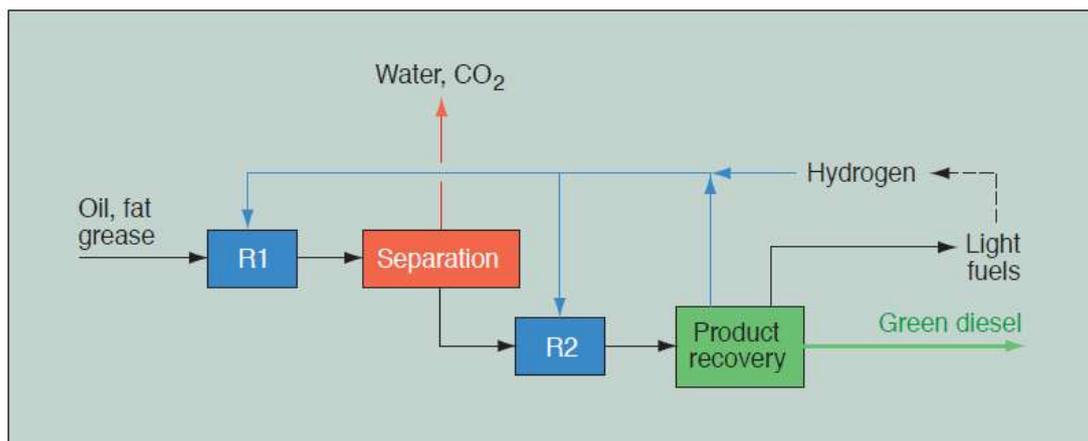


Figura 34 - Fluxograma simplificado para a produção de diesel verde pelo processo de Ecofining™ (Fonte: KALNES *et al.*, 2013).

De acordo com a própria UOP Honeywell são mais utilizados no processo óleos que sejam provenientes de plantas tais como soja, colza e palma. Outras biomassas como óleos de jatropha, de algas, de gordura animal e resíduos de graxas também são vantajosas para o mesmo. Matérias primas ricas em gorduras saturadas, como os óleos de palma e à base de sebo, irão exigir substancialmente menos hidrogênio do que matérias-primas para com um teor de olefinas mais elevada, tal como óleos de soja e de colza, o que influencia na escolha da mesma para o processamento do diesel verde. No entanto, é preciso ter em mente que, dependendo da concentração de contaminantes específicos, um pré-tratamento destes materiais para remoção de sólidos e sais pode ser necessária (KALNES *et al.*, 2013).

Além disso, o diesel verde possui qualidade superior ao biodiesel e é similar em composição e propriedades de combustão com o diesel proveniente do petróleo. Essa comparação é mostrada pelos Quadros 6 e 7. Em contraste com os ésteres metílicos de ácidos graxos, cujas propriedades do combustível dependem da matéria-prima utilizada no método, o diesel renovável é independente da biomassa implementada e as propriedades de fluxo frio podem ser controladas pelo ajuste do reator de hidroisomerização (KALNES *et al.*, 2013).

Quadro 6: Comparação do processo de fabricação entre o biodiesel e o diesel verde (Fonte: KALNES *et al.*, 2013).

Comparison of process feeds and main products					
Feeds	Ecofining green diesel		Feeds	Biodiesel	
	Weight, %	Volume, %		Weight, %	Volume, %
Vegetable oil	100	100	Vegetable oil	100	100
Hydrogen	1.5–3.8	–	Methanol	10	11
			Chemicals	4	–
Products	Weight, %	Volume, %	Products	Weight, %	Volume, %
Propane	5	9	FAME	96	100
Butane	0–2	0–3	Glycerol	10	7
Naphtha	<1–7	1–10			
Green diesel	75–85	88–99			

Quadro 7: Comparação da qualidade do biodiesel, diesel verde, diesel proveniente do processo de *Fischer-Tropsch* e diesel derivado do petróleo (Fonte: KALNES *et al.*, 2013).

Comparison of diesel fuel quality				
	Diesel (ULSD)	Biodiesel (FAME)	Green diesel	FT diesel
Oxygen, %	0	11	0	0
Specific gravity	0.84	0.88	0.78	0.77
Sulphur, ppm	<10	<1	<1	<1
Heating value, MJ/kg	43	38	44	44
Cloud point, °C	-5	-5 to +15	-20 to +20	Not available
Cetane	40	50–65	70–90	>75
Stability	Good	Marginal	Good	Good

### III. 2. 2 Neste Oil

#### *Contextualização*

Neste Oil é uma empresa jovem, mas atua no processamento de óleo bruto há seis décadas. Atualmente, ela combina sua experiência na indústria de refinamento de petróleo com os negócios ambientais exigidos no século XXI.

A empresa foi fundada em nove de janeiro de 1948, com o objetivo de garantir o abastecimento de petróleo na Finlândia. Inicialmente, começou a operar com um navio-tanque, no qual seus produtos eram armazenados na unidade de Tupavuori, em Naantali (<https://www.neste.com/na/en/about-neste>).

Posteriormente, em 1957, a Neste Oil construiu a sua primeira refinaria de petróleo com capacidade de 800 mil t/ano. Em 1962, sua capacidade foi expandida para 2,5 milhões de t/ano. Mesmo com esse aumento de produção e armazenamento, para atender à crescente demanda de produtos petrolíferos na Finlândia, foi necessário construir, em 1965, uma segunda refinaria, localizada em Porvoo. Nos anos seguintes, sua capacidade de refino, particularmente em Porvoo, cresceu de forma constante, assim como a gama de interesses de negócio da empresa. Com isso, a exploração e a produção de gás natural e de produtos químicos se juntaram ao refino de petróleo. (<https://www.neste.com/na/en/about-neste>).

Neste Oil, hoje, é uma empresa de refino, com foco em combustíveis de tráfego, e com um alvo estratégico para ser o fornecedor líder mundial de combustíveis de tráfego de baixa emissão. Cerca de 5.000 pessoas trabalham para a empresa, que opera em 14 países (<https://www.neste.com/na/en/about-neste>). Sua logomarca encontra-se representada pela Figura 35.



Figura 35 - Logomarca da Neste Oil Company.

Por causa do diesel renovável produzido pela Neste Oil em 2013, as emissões de gás carbônico foram reduzidas em cerca de 4,8 milhões de toneladas, o equivalente a mais de 40% das emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas com o tráfego na Finlândia anualmente. Usando os biocombustíveis, a quantidade de emissões de gases de efeito estufa e a contribuição para o aquecimento global são reduzidas de forma significativa (<https://www.neste.com/na/en/about-neste>).

Além de diesel renovável, ela também produz combustível renovável de aviação e nafta renovável, propano renovável e isoalcano renovável. Eles podem ser produzidos em três locais - Porvoo, na Finlândia, Rotterdam, na Holanda, e em Cingapura - com uma capacidade combinada anual de 2 milhões de toneladas (<https://www.neste.com/en/corporate-info/who-we-are/business-areas>)

Por fim, é importante pontuar que os produtos NExBTL (diesel renovável, combustível de aviação, nafta, propano e isoalcano) têm um nível reduzido de impacto ambiental e podem ser usados para substituir as entradas fósseis em uma variedade de aplicações de combustíveis e de produtos químicos. (<https://www.neste.com/en/companies/products/renewable-products/nexbtl-renewable-diesel>). Suas entradas podem ser visualizadas pela Figura 36.



Figura 36 - Família de produtos NexBTL da Neste Oil Company (Fonte: [https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl\\_03032014.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl_03032014.pdf)).

Em relação à formação de diesel verde, a Neste Oil construiu duas usinas de diesel renovável, em Rotterdam (Holanda) e em Cingapura, com capacidade de produção de 0,8 milhões de toneladas de diesel verde por ano. Suas matérias-primas são os óleos vegetais e os óleos de animais ([https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl\\_03032014.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl_03032014.pdf)).

### ***Processo de Produção do Diesel Renovável***

De acordo com o trabalho do Nikander *et al.*, 2008: “*Greenhouse gas and energy intensity of product chain: Case Transport biofuel*”, divulgado pela Neste Oil, a produção de diesel verde consiste de dois passos: o pré-tratamento de matérias-primas e processamento das mesmas, utilizando processo de hidrotreatamento.

Inicialmente, as matérias primas (óleos vegetais ou gorduras animais) são transferidas dos tanques de armazenamento para a unidade de pré-tratamento. Nessa etapa elas são purificadas e durante esse processo há a formação de subprodutos como as águas residuais e os resíduos sólidos. As águas residuais são tratadas na planta da refinaria, enquanto os resíduos sólidos passam por uma secagem para serem utilizados

como energia (NIKANDER., 2008). As principais entradas e saídas do estágio de pré-tratamento são mostradas na Figura 37.

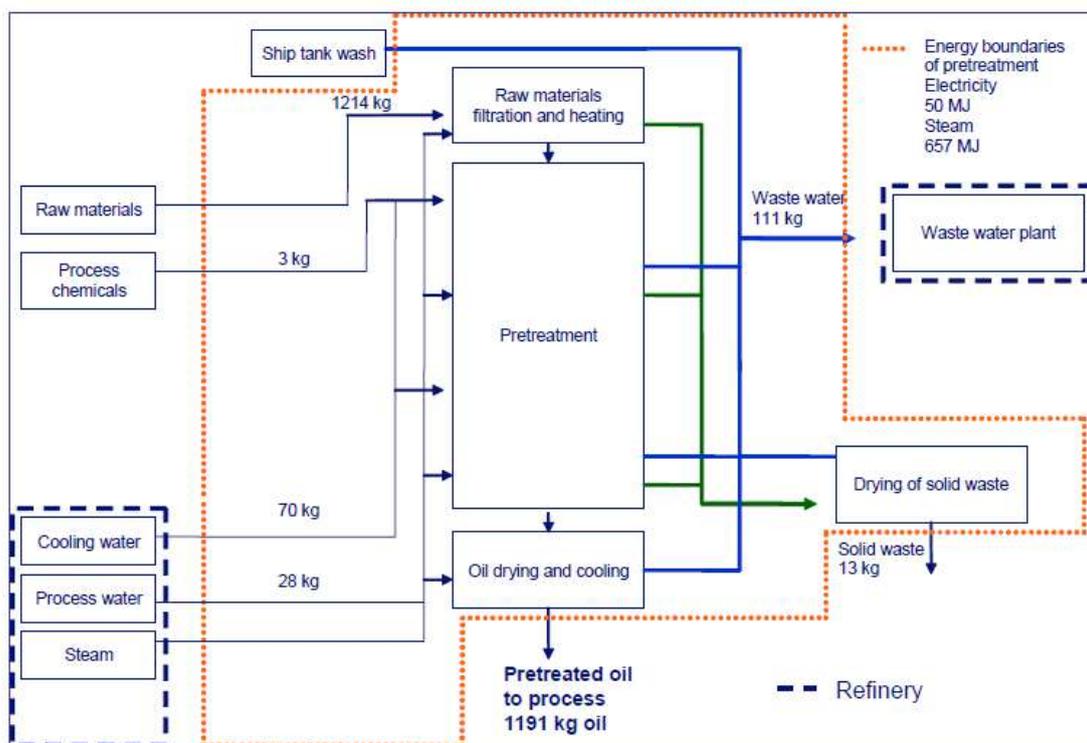


Figura 37 - As principais entradas e saídas do subsistema de pré-tratamento da Neste Oil (NIKANDER., 2008).

A matéria-prima pré-tratada é bombeada para a fase de hidrotratamento, exotérmica. Nesta fase do processo, os triglicerídeos de óleos vegetais e/ou gorduras animais, são convertidos a compostos saturados de hidrocarbonetos de cadeia linear. Isso acontece, pois o oxigênio presente nos triglicerídeos é convertido em água, monóxido de carbono e dióxido de carbono (NIKANDER., 2008).

O principal produto da fase de hidrotratamento é NExBTL biocombustível, principalmente o diesel renovável. O processo também forma pequenas quantidades de outras saídas como propano, biogolina e água. Anualmente 171.678 t NExBTL, 12.268 t de propano e 1.405 t biogolina são formados durante esse método (NIKANDER., 2008). As principais entradas e saídas do estágio de hidrotratamento são apresentadas na Figura 38.

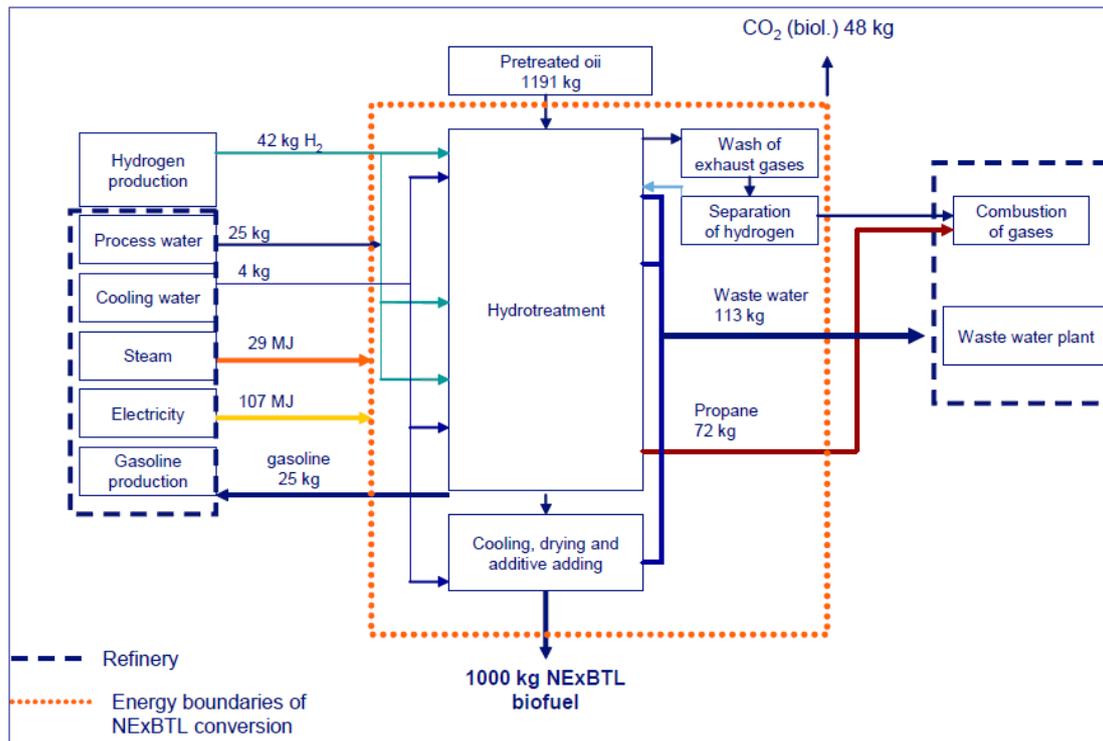


Figura 38 - As principais entradas e saídas do subsistema de hidrotratamento da Neste Oil ( NIKANDER., 2008).

A Neste Oil utiliza em seus processos matérias-primas como óleo de palma e óleo de colza, resíduos provenientes de animais e resíduos de matadouros, que é processado antes de se tornar uma matéria-prima de NExBTL (NIKANDER., 2008).

### III. 2. 3 ENI S.p.A

#### *Contextualização*

Eni S.p.A, antes conhecida por “*Ente Nazionale Idrocarburi*”, corresponde a uma empresa de petróleo e gás multinacional italiana com sede em Roma. Possui operações em 83 países, sendo atualmente a maior empresa industrial na Itália com uma capitalização, a partir de agosto de 2013, de 68 bilhões de euros no mercado. O governo italiano detém uma *golden share* de 30,303% da empresa, enquanto 3,934% é detida pelo estado e 26,369% pela Cassa Depositi e Prestiti. Os outros 2,012% das ações são detidos pelo Banco Popular da China ([http://www.eni.com/en\\_IT/company/history/our-history.page](http://www.eni.com/en_IT/company/history/our-history.page)).

Atualmente, ela opera em um grande número de áreas, incluindo contratação, energia nuclear, energia, mineração, produtos químicos e plásticos, refino / extração e máquinas de distribuição, indústria têxtil. Para isso, ela possui várias subsidiárias, todas representadas a seguir ([http://www.eni.com/en\\_IT/home.html](http://www.eni.com/en_IT/home.html)):

- Eni *Gas& Power* – Corresponde a uma empresa de gás natural e energia com sede na Bélgica, formada pela fusão da Distrigas e Nuon Bélgica
- Versalis – Corresponde a uma empresa química que administra a produção e a comercialização de produtos petroquímicos como olefinas, aromáticos e intermediários da indústria de base, estirenos, elastômeros e polietileno, etc..
- Saipem - É um contratante da indústria de petróleo e gás. Ele contrata serviços para campo petrolífero e construção de *offshore* e *onshore* através de várias condutas, incluindo *Blue Stream*, *Greenstream*, *Nord Stream* e *South Stream*. É uma subsidiária listada na Bolsa de Valores Italiana.
- Eni UK - Realiza operações na seção britânica do Mar do Norte, no mar da Irlanda e ao largo da costa das ilhas Shetland. Está presente no Reino Unido desde 1964.
- Eni Índia - Estava previsto para começar a perfuração em um bloco de águas profundas, perto de Andaman e Nicobar, em 2011, que recebeu extensão de 2 anos para a sua conclusão. O programa, porém, foi adiado devido a várias questões ambientais e a escassez de plataformas de petróleo. ENI Índia tinha ganhado este bloco em 2005 e tem parceria com ONGC e GAIL Índia.

Sua logomarca está representada pela Figura 39.



Figura 39 - Logomarca da ENi S.p.A.

Em relação à formação de diesel renovável, foi produzida, pela parceria entre UOP e ENI, uma planta em Veneza, na Itália. Ela processa 0,320 milhões de toneladas

de diesel verde por ano ([https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml)).

### ***Processo de Produção do Diesel Renovável***

O projeto de Refinaria Verde é o primeiro exemplo no mundo da conversão de uma refinaria convencional em uma biorrefinaria. Isso porque a ENI S.p.A identificou a oportunidade de reutilizar a seção de hidrodessulfurização catalítica na refinaria de Veneza, reconfigurando-o em uma biorrefinaria. Dentro da configuração detectada, foi utilizada a tecnologia Ecofining<sup>TM</sup>, desenvolvida anteriormente pela Eni nos laboratórios de San Donato Milanese, em parceria com a Honeywell UOP ([https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml)).

Após a conversão, a biorrefinaria é capaz de produzir biocombustíveis de alta qualidade - em particular diesel verde, mas também nafta verde, GLP e potencialmente ainda combustível de aviação - a partir de matérias-primas de origem biológica, para atender aos requisitos da União Europeia sobre energia renovável e obter 10% de energia em combustíveis convencionais de energias renováveis até 2020 ([https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml)).

Ecofining<sup>TM</sup> é essencialmente um processo em duas fases ([https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml)):

- A primeira fase é de hidroxigenação, na qual o óleo vegetal ou óleo de origem animal é transformado em uma mistura de parafinas de C16-C18 lineares;
- A segunda etapa é de isomerização, na qual os isômeros de parafina são transformados para formar o produto das propriedades a frio necessários, para satisfazer as especificações de combustível diesel.

Seu esquema está demonstrado pela Figura 40.

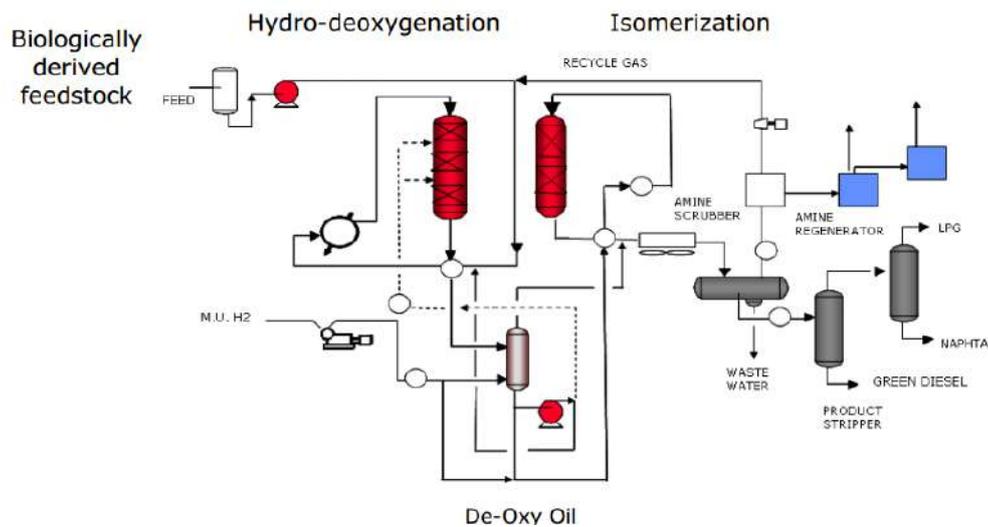


Figura 40 - As principais entradas e saídas do processo de produção do HVO da ENI S.p.A em parceria com UOP (Fonte: [http://www.eni.com/en\\_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf](http://www.eni.com/en_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf)).

De acordo com a ENI S.p.A, o produto final, conhecido como HVO (óleo vegetal, tratado com hidrogênio) ou diesel verde, é um diesel de altíssima qualidade, com excelentes níveis de cetano e alto valor calorífico. Ele não contém compostos aromáticos ou heteroátomos (enxofre, azoto, oxigênio), é imiscível a água e totalmente compatível com motores a diesel, produzido a partir do petróleo. Segue o Quadro 8 e a comparação entre os diferentes tipos de diesel, criada pela ENI S.p.A, a seguir:

Quadro 8: Comparação da qualidade do biodiesel, diesel verde realizado pela ENI S.p.A. (Fonte: [http://www.eni.com/en\\_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf](http://www.eni.com/en_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf))

	Ultra Low Sulphur Diesel	Biodiesel FAME	Green Diesel Ecofining™
<b>Bio content</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Oxygen Content, %	0	11	0
Specific Gravity	0.840	0.88	0.78
Sulfur content, ppm	<10	<1	<1
Heating Value MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	-5	-5 to +15	-10 to +20
CFPP additive sens.	Baseline	Baseline	Excellent
Distillation, °C	200 to 350	340 to 355	200 to 320
Polyaromatics, %w	11	0	0
NOx Emission	Baseline	+ 10%	-10%
Cetane	51	50-65	70-90
Oxidation Stability	Baseline	Poor	Excellent

Além disso, o seu elevado valor calórico permite reduzir o consumo de matéria prima vegetal (óleo de palma), em comparação aos processos tradicionais, e usar, no futuro próximo, a segunda e a terceira gerações de matéria-prima, como óleo usado, resíduos agrícolas, óleo de algas e outros resíduos biológicos ([https://www.eni.com/it\\_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/GreenRef-GreenDiesel-ITA.PDF](https://www.eni.com/it_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/GreenRef-GreenDiesel-ITA.PDF)).

### **III. 2. 4 Amyris**

#### ***Contextualização***

A Amyris foi fundada em 2003 em São Francisco por um grupo de cientistas da Universidade da Califórnia, em Berkeley. O seu primeiro marco aconteceu em 2005, quando, através de uma bolsa da Fundação Bill & Melinda Gates, os seus cientistas desenvolveram uma tecnologia capaz de criar cepas microbianas para produzir ácido Artemisínico - um precursor da artemisinina, uma droga anti-malária (<https://amyris.com/our-company/history/>).

Em 2008, ela firmou um acordo com a Sanofi-Aventis para licenciar a tecnologia Amyris como uma base livre de *royalty* para fins de fabricação e comercialização de medicamentos à base de artemisinina para o tratamento da malária. Em 2013, a Sanofi iniciou a produção industrial em larga escala de Artemisinina utilizando cepas projetadas por ela (<https://amyris.com/our-company/history/>).

Além disso, a Amyris começou a aplicar a sua plataforma industrial de biologia sintética para fornecer alternativas para uma ampla gama de produtos derivados do petróleo. Ela concentrou seus esforços de desenvolvimento na produção de Biofene, marca da Amyris de farnesano renovável, e na oferta de uma alternativa renovável para os combustíveis derivados de petróleo e produtos químicos (<https://amyris.com/our-company/history/>).

Atualmente, a empresa Amyris continua focada no desenvolvimento de sua tecnologia de núcleo para produzir produtos renováveis para o mundo, começando com produtos derivados do “*Biofene*”. Com cerca de 400 funcionários e milhões de dólares

investidos, ela tem o objetivo de ser uma empresa de produtos renováveis (<https://amyris.com/our-company/history/>).

Amyris oferece alternativas para produtos baseados em petróleo em uma ampla gama de segmentos de consumidores e da indústria. Seus produtos oferecem aos clientes uma maneira de reduzir o impacto ambiental com o compromisso em desempenho ou disponibilidade. Usando essas moléculas renováveis, ela tem a capacidade de desenvolver uma ampla gama de produtos químicos especiais e produtos de combustíveis renováveis, como o diesel e querosene, lubrificantes, polímeros, aromas e fragrâncias, cosméticos e emolientes. Sua logomarca é representada pela Figura 41.



Figura 41 - Logomarca da Amyris.

### ***Processo de Produção do Diesel Renovável***

O Diesel renovável da Amyris é um hidrocarboneto puro, produzido a partir de açúcares vegetais. As propriedades do combustível são superiores às do diesel proveniente do petróleo, permitindo que ele seja utilizado como um substituto *drop-in* em praticamente qualquer motor diesel hoje.

Entre os benefícios do diesel renovável da Amyris, têm-se (<https://amyris.com/pt-br/>) :

- Redução de mais de 80% das emissões de gases de efeito estufa quando comparado ao diesel proveniente do petróleo em uma base de ciclo de vida;
- Ausência de enxofre, melhorando significativamente a qualidade do ar, reduzindo a matéria prejudicial particulado (MP), óxidos de azoto (NOx), enfim, a poluição;

- Número elevado de cetano, que é medida da qualidade da combustão do diesel de ignição por compressão durante a influência direta sobre o arranque do motor e o seu desempenho sob carga;
- Ponto de nuvem baixo, permitindo seu uso em baixas temperaturas sem causar entupimento do filtro;
- Lubricidade ideal, necessária para a proteção dos sistemas de injeção de combustível.

No Brasil, o diesel da Amyris é conhecido como diesel de cana <sup>TM</sup>. Atualmente esse combustível é utilizado diariamente por cerca de 400 ônibus de transporte público em São Paulo e no Rio de Janeiro, as maiores cidades do país. Até o momento, nesses ônibus foram registrados com mais de 30 milhões km, com uma mistura de diesel renovável Amyris. Testes realizados pela Mercedes-Benz e MAN no Brasil mostram uma redução significativa das emissões de material particulado (MP) e de óxidos de azoto (NOx) com o mínimo de 10% de misturas de diesel renovável Amyris no padrão com baixo enxofre (<https://amyris.com/products/fuels/diesel/>).

Sua produção é realizada por meio de processos fermentativos com a presença de microorganismo geneticamente modificado (os fermentadores modificados), as leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*). A tecnologia biotecnológica usada pela empresa foi à da reengenharia de metabolismo, ou seja, modificam-se os genes que codificam as enzimas responsáveis para transformar o açúcar não em etanol, mas em farneseno (BUIJS *et al.*, 2013). Esse farneseno passa por uma finalização química, sendo um processo mínimo de hidrogenação, que formará o farnesano que corresponde ao diesel renovável e ao bioquerosene.

A preparação do novo combustível exige poucas modificações no processo e no maquinário de produção tradicional de etanol. Depois da fermentação, quando o caldo de cana recebe a levedura modificada, vem uma fase de separação, seguida de outra etapa de finalização química, quando o produto está pronto para ir ao mercado. São duas etapas que substituem as fases de destilação e desidratação do etanol. Na Figura 42 são mostradas as diferenças entre os processos produtivos de diesel renovável, etanol e açúcar (OLIVEIRA., 2008).

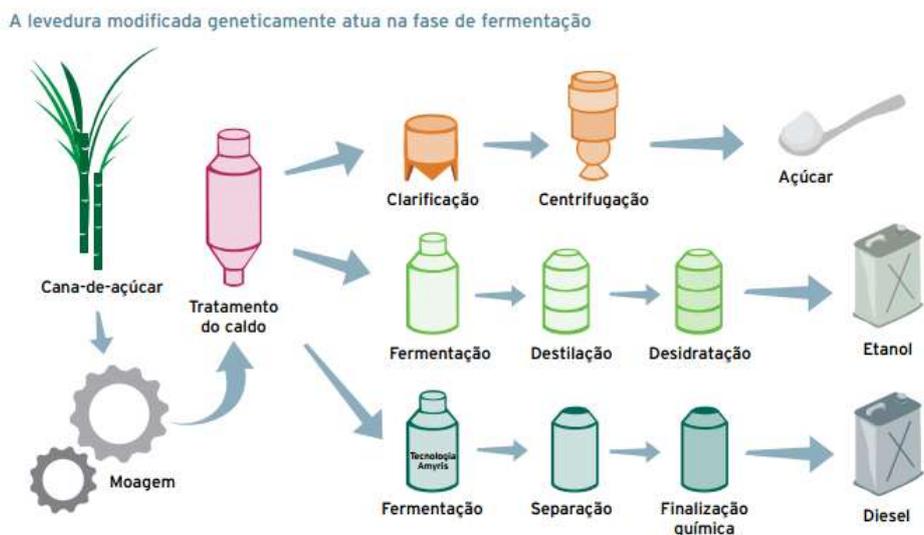


Figura 42 - Diferenciação entre as etapas de produção do diesel renovável, etanol e açúcar (OLIVEIRA, 2008)

### III. 2. 5 PETROBRAS

#### *Contextualização*

Crescimento integrado, rentabilidade e responsabilidade socioambiental são as palavras-chave da estratégia corporativa da PETROBRAS. É a partir da atuação baseada nesses três pilares que se construiu a Missão e a Visão 2020 (<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/>).

Sua missão é: “atuar de forma segura e rentável, com responsabilidade social e ambiental, nos mercados nacional e internacional, fornecendo produtos e serviços adequados às necessidades dos clientes e contribuindo para o desenvolvimento do Brasil e dos países onde atua (<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/>)”.

Sua visão é: “seremos uma das cinco maiores empresas integradas de energia do mundo e a preferida pelos nossos públicos de interesse” (<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/>).

A PETROBRAS, por ser considerada uma grande empresa internacional de petróleo, atua de forma integrada com o propósito de garantir um atendimento de excelência e qualidade. Assim, ela atua também por meio de empresas subsidiárias,

controladas e coligadas que foram criadas por necessidade direta da própria indústria de petróleo ou para atender as exigências do desenvolvimento do Brasil. Hoje, o sistema PETROBRAS é formado pelas seguintes subsidiárias (<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-subsidiarias/>):

- PETROBRAS Distribuidora
- PETROBRAS Combustível
- Transpetro
- Gaspetro
- Liquigás

Além disso, atua de forma integrada, sendo a maior parte da produção de petróleo e gás da área de exploração e produção transferida para outras áreas da PETROBRAS, sendo a de Exploração e Produção, Abastecimento, Distribuição, Gás e Energia e Internacional (<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/>).

### ***Processo de produção do diesel renovável***

O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleo de origem renovável, em um reator de hidrotreatamento, sob condições controladas de alta temperatura e pressão, com a presença de hidrogênio e catalisador metálico. Assim, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no óleo diesel de petróleo. Esses compostos contribuem para a melhoria da qualidade do óleo diesel final, destacando-se o aumento do número de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, e a redução da densidade e do teor de enxofre. O benefício na qualidade final do produto é proporcional ao volume de óleo vegetal usado no processo (QUINTELLA *et al.*, 2009). O Seu processo esquemático encontra-se na Figura 43.

**Processo H-BIO em um Esquema Típico de Refinaria**

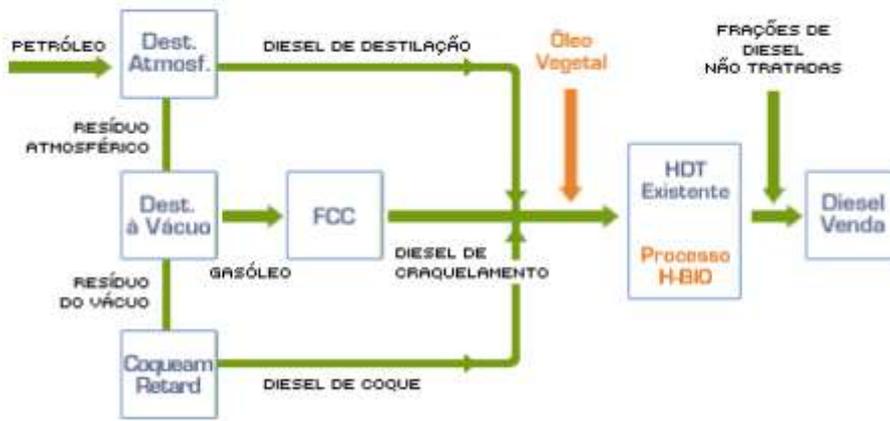


Figura 43 - Processo HBIO para a produção de diesel renovável  
(Fonte: <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/TecnologiaH-Bio.pdf>).

Para essa tecnologia, foram testados, em planta piloto, diferentes óleos vegetais tais como soja e mamona, em diversificadas condições de operação, que evidenciaram as vantagens do processo, em que se destaca o alto rendimento, de pelo menos 95% em percentual volumétrico, em diesel sem a geração de resíduos e uma pequena produção de propano. Para cada 100 litros de óleo de soja processados, são produzidos 96 litros de óleo diesel e 2,2 Nm<sup>3</sup> de propano, conforme mostrado pela Figura 44. <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/TecnologiaH-Bio.pdf>).

**Rendimento do Processo H-BIO**



Figura 44 - Rendimento do processo HBIO para a produção de diesel renovável a partir do óleo de soja  
Fonte: <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/TecnologiaH-Bio.pdf>).

## CAPÍTULO IV

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de biocombustíveis, como o etanol, o biodiesel e até mesmo o diesel renovável, tem sido impulsionada, o que é resultado de inúmeros fatores abrangendo os setores econômicos, políticos e, principalmente, tecnológicos. Isso pode ser explicado pela crescente preocupação com a preservação ambiental que vêm exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo, pela presença de conferências globais de desenvolvimento sustentável, tendo como exemplo o Rio +20 (Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável) e a necessidade de frear as emissões de gases do efeito estufa e, conseqüentemente, o aquecimento global.

As pesquisas com relação ao diesel renovável foram impulsionadas em 2006, com a publicação de três artigos. Com uma comparação em relação a 2014, no ano passado foi publicado três vezes mais periódicos que em 2006. No entanto, nota-se que esse assunto ainda é recente e, mesmo com todos os avanços já alcançados, é necessário continuar seu estudo, com o propósito de conseguir a otimização dos processos já consolidados e de aumentar a eficiência dos mesmos.

Os Estados Unidos são o país que mais se destaca na publicação de artigos e patentes de diesel verde. Isso pode ser explicado pelo fato de vários centros tecnológicos, universidades e empresas de estudos ou comercialização de diesel renovável possuírem sua sede no país. Logo após, destacam-se a Espanha e a Itália, para artigos e patentes, respectivamente.

Com relação ao seu processo tecnológico, o diesel renovável pode ser obtido por vários procedimentos. Entre eles, há pirólise, hidrocessamento catalítico, reação de gaseificação, reação de desidrogenação catalítica e reações de Fischer-Tropsch. A pirólise e o hidrocessamento catalítico, porém, são aqueles com maiores aplicações para formação do diesel renovável. Ambos os processos acontecem com temperatura e pressão elevadas, em presença de catalisadores metálicos ou zeólitas. A diferença está na necessidade de hidrogênio no hidrocessamento catalítico.

Caso seja formado o diesel renovável por meio do método de hidroprocessamento catalítico, não será necessária a construção de uma nova refinaria para se obter esse produto, isso faz com que se viabilize a utilização de uma infraestrutura de refinaria já existente sem a necessidade de novos investimentos. Além disso, não é necessário realizar modificação nos motores a diesel. Isso porque ao final do processamento há somente a presença de iso e n-parafinas, não havendo diferenciação significativa entre o diesel renovável e o diesel derivado do petróleo. Como consequência, a mesma tecnologia utilizada no transporte a diesel de petróleo pode ser implementada no diesel derivado de biomassas.

Já em relação às biomassas, podem ser usados vários óleos vegetais e gorduras animais, que podem ser empregados sem comprometer a qualidade do biocombustível. A principal biomassa processada, porém, é o óleo de Palma. Contudo, podem ser utilizados também óleos de soja, canola, Camelina, colza, jatropha, coco, pinho e ácido oléico.

Na análise mercadológica, as principais empresas que estão à frente das pesquisas e do processamento de diesel verde são a UOP Honeywell, a ENI S.p.A, a Amyris e a PETROBRAS. A maioria delas, exceto a Amyris, utilizam reações de hidrotreatamento para a formação desse biocombustível. A diferenciação se dá nos seus parâmetros tecnológicos porque a Amyris obtém esse biocombustível a partir de reações fermentativas dos açúcares presentes no caldo de cana-de-açúcar pelo microorganismo geneticamente modificado, *Saccharomyces cerevisiae*.

No Brasil, ainda é notória a falta de interesse na produção do diesel renovável. Isso é ocasionado pelo fato de não se ter tecnologia e nem incentivos governamentais suficientes que impulsionem sua produtividade. Tal fato inviabiliza a autonomia de produção do país e, conseqüentemente, impede o avanço do setor brasileiro de exportação. Assim, a única empresa com produção de diesel renovável no Brasil é a Amyris, que possui uma planta localizada em Piracicaba, com estimativa de produção de 5 milhões de litros por ano. Como resultado, é necessário que haja a iniciativa das pesquisas voltadas para a produção dessa substância, principalmente visando às rotas biotecnológicas, com o propósito de alcançar a independência do Brasil na obtenção do

diesel rodoviário e de aumentar o leque de biocombustíveis que possam substituir o diesel derivado do petróleo.

Conclui-se, portanto, que o processo de produção de diesel renovável possui um vasto nicho de parâmetros operacionais, levando à necessidade de consolidar cada etapa de produção. Além disso, é notória a necessidade de realizar projetos de otimização antes de ser fechado o escopo do projeto e o seu *scale-up* para escala industrial.

Como recomendação, vê-se necessária a continuação das pesquisas voltadas para a produção desse combustível renovável, como também para outros que possuam vasta possibilidade de aplicação industrial. Afinal, isso garantiria o fortalecimento do Brasil com produtor de combustíveis ambientalmente corretos e a mudança da visão externa de ser um país do desperdício de oportunidades, apesar de sua riqueza e diversidade natural.

## CONCLUSÃO

De acordo com todo o estudo realizado de prospecção tecnológica de artigos e de patentes para o diesel renovável pode-se obter as seguintes conclusões:

- Os EUA é o país com o maior número de artigos e patentes aplicadas e concedidas. Isso pode ser explicado pelo fato de existir grandes plantas industriais de diesel renovável no país, como é o caso da UOP Honeywell, com estimativa de produção de 85 milhões de galões por ano, e a Conoco-Phillips em parceria com a Tyson Foods (segmento de proteína animal), com capacidade de 600 milhões de litros/ano. Além disso, há vários centros de pesquisas no país que estão financiando estudos de processamento do óleo de milho (EUA é o maior produtor mundial) em diesel verde. O aspecto econômico também vem impulsionando pesquisas de biocombustíveis no país, já que os EUA vêm aumentando as políticas de controle e mitigação das emissões dos gases do efeito estufa e o incentivo ao uso de biocombustíveis no transporte aéreo. Como exemplo pode-se comentar o seu investimento na *Fulcrum BioEnergy*, uma das maiores produtoras de biocombustíveis para aviação e a sua assinatura em um acordo internacional para cortar em até 28% dos gases do efeito estufa, até 2025.

- A UOP Honeywell é a companhia que mais se destaca nos estudos relativos e processamento de produção de diesel verde. O seu processo de produção foi criado em parceria com a ENI S.p.A e é chamado de *Ecofining*. Ele integra dois estágios do processo de hidrorrefino, sendo de hidredesoxigenação catalítica e hidroisomerização.
- A Solazyme aparece com a produção de bio-óleo a partir de microalgas do gênero *Prototheca* e *Chlorella*. Isso por que há uma tendência de crescimento para alternativas de formação de bio-óleos que não competem com a produção de alimentos ou terras agricultáveis. Além dos bio-óleos de microalgas possuem alta eficiência fotossintética (taxa de crescimento), crescem em meio líquido e não possuem uma produção sazonal, ou seja, podem ser coletadas em bateladas o ano todo.
- A maioria dos artigos são estudos relativos ao processo de produção ou síntese do diesel renovável. Isso porque vem aumentando o incentivo na utilização de combustíveis alternativos para o segmento de tráfego rodoviário e aéreo. Além disso, acordos entre os países para a mitigação das emissões dos gases do efeito estufa aceleram o interesse por esses processos. Como exemplo, na COP-20 houve a assinatura de um rascunho para o acordo de redução de 40-70% dos gases do efeito estufa até 2050 e a realização das Contribuições Voluntárias Nacionais, organizada pela ONU, onde seis países (Suíça, EUA, Noruega, México, Gabão e Rússia) e a União Européia já assinaram e se comprometeram a reduzir suas emissões.
- Os processos de produção do diesel verde que se destacam são: o hidrocraqueamento catalítico e as reações de hidredesoxigenação. O hidrocraqueamento catalítico corresponde a uma ramificação do craqueamento catalítico, em que ocorre com a presença de alta pressão parcial de gás de hidrogênio. Já a reação de hidredesoxigenação é uma reação também presente no hidrocraqueamento catalítico. Depois da análise de todos os artigos e patentes foi encontrado uma faixa de temperatura e pressão ideal para a formação do diesel renovável, sendo de 200-400°C e 55-100 atm para o hidrocraqueamento catalítico e de 200-375°C e 13-70 atm para a reação de hidredesoxigenação. É importante

colocar que dentro dessas faixas de temperatura (principalmente entre 350-375°) e de pressão, a grau de formação do coque é mínimo.

- Os principais tipos de catalisadores utilizados nos processos de formação de diesel verde são catalisadores metálicos que possuem pelo menos um metal do grupo VI e um metal do grupo VIII da tabela periódica, ambos geralmente são suportados. A maioria utiliza o molibdênio suportado em alumina.
- A principal biomassa processada na formação do diesel renovável é o óleo de palma. Isso porque ela é a biomassa que tem menor gasto energético na formação de diesel verde, já que é altamente saturada. O grau de saturação da cadeia do ácido graxo influencia na quantidade de hidrogênio gasto do hidrocessamento catalítico e consequentemente na energia do processo. Além dela, podem ser também implementados, com gasto energético maior, os óleos de soja, canola, Camelina, colza, jatropha, coco, pinho e ácido oléico.
- A Amyris é a única produzir diesel verde por rota bioquímica. Ele é formado a partir do açúcares, presentes no caldo da cana de açúcar, que sofrem processo de fermentação pela atuação do microorganismo modificado geneticamente (*Saccharomyces cerevisiae*). Essa rota direciona a agregação de valor dos produtos formados, pois é possível obter produtos mais puros e de melhor qualidade, já que as condições de operações brandas minimizam a formação de subprodutos e evitam a ocorrência de reações laterais
- O HBIO é o processo de formação do diesel renovável da PETROBRAS. Ele apresenta uma grande vantagem econômica quanto à integração de biocombustíveis na cadeia de produção de combustíveis fósseis. Além disso contribui para a utilização de biomassa na matriz energética do país, gerando benefícios ambientais e a inclusão social. Para que se de prosseguimento a esse processo, é necessário o reconhecimento do diesel renovável como sendo um combustível totalmente diferente do biodiesel.

## CAPÍTULO V

### REFERÊNCIAS

ABADIE, E., Processos de Refinação, Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. PORTARIA ANP Nº 57, de 20.10.2011 - DOU 21.10.2011 [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/outubro/ranp%2057%20-%202011.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/outubro/ranp%2057%20-%202011.xml) – acessado em 15/04/2015 às 14:25.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. PORTARIA ANP Nº 1, DE 30.1.1968 - 1402<sup>a</sup> [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder\\_resolucoes/resolucoes\\_cnp/1968/rcnp%201%20-%201968.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnp/1968/rcnp%201%20-%201968.xml) – acessado em 15/04/2015 às 14:59.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. PORTARIA ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, Art. 2º [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml) – acessado em 15/04 às 16:10

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 Art. 2º [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml) – acessado em 15/04 às 17:31

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – <http://www.anp.gov.br/?id=472> – acessado em 11/01/2015 às 9:35.

AMYRIS. <https://amyris.com/our-company/history/> acessado em 18/06/2015 às 17:52

ANÔNIMO. Bradin; David. **Bacterial Production of Jet Fuel and Gasoline Range Hydrocarbons**. US 20130247452, 23 março 2012, 26 set 2013.

ANÔNIMO. Bradin; David. **Fuel Composition**. US 20110196179, 28 fev. 2008, 11 ago. 2011.

ANÔNIMO. Ko; Chang-Hyun; Na; Jeong-Geol; Kim; Jong-Nam; Yi; Kwang-Bok; Park; Sung-Youl; Park; Jong-Ho; Beum; Hee-Tae; Yi; Bo-Eun. **Method for Making Hydrocarbons by Using a Lipid Derived From a Biological Organism and Hydrotalcite**. US 20120253091, 17 nov. 2009, 4 out. 2012.

ARUN, N., SHARMA, R. V., DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 48, pp. 240-255.

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. Richard T. Hallen; Karl O. Albrecht; Heather M. Brown; James F. White. **Deoxygenation of fatty acids for preparation of hydrocarbons**. US 20130008080 A1, 10 jan. 2013, 5 março 2013.

BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. Richard T. Hallen, Karl O. Albrecht, Heather M. Brown, James F. White. **Deoxygenation of fatty acids for preparation of hydrocarbons** . US 20130018213 A1, 17 jan. 2013, 11 nov. 2014.

BEENACKERS, A. A. C. M Biomass gasification in moving beds, a review of European **Technologies. Renewable Energy**, V. 16, pp. 180- 188, 1999.

BEZERGIANNI , S., DIMITRIADIS, A. Comparison between different types of renewable diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 21, pp. 110–116, 2013.

BIOENERGY GLOSSARY. Disponível em: [www.greatlakesbioenergy.org/research/bioenergy-glossary](http://www.greatlakesbioenergy.org/research/bioenergy-glossary). Acessado em: 09/01/2015 às 8:25.

BP CORPORATION NORTH AMERICA INC. John W. Shabaker. **Renewable Diesel Refinery Strategy** . US 20130066120, 14 set. 2011, 14 março 2013.

BP CORPORATION NORTH AMERICA INC. John W. Shabaker. **Renewable diesel refinery strategy**. US 20130066120 A1. 14 março 2013, 11 nov. 2014.

BUIJS, N. A., SIEWERS, V., NIELSEN, J. Advanced biofuel production by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Current Opinion in Chemical Biology*. **V. 17, pp. 480-488, 2013.**

CANTER, C. E., DAVIS, R., URGUN-DEMIRTAS, M., FRANK, E. D., Infrastructure associated emissions for renewable diesel production from microalga. C.E. Canter, et al., Infrastructure associated emissions for renewable diesel production from microalgae, *Algal Research*.(2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2014.01.001>

CASTRO, A. M., Produção e propriedades de celulases de fungos filamentosos, obtidas a partir de celulignina de bagaço de cana de açúcar. Dissertação de Mestrado., **Universidade Federal do Rio de Janeiro.**, 2006, 217.

CETANE ENERGY, LLC. Richard Aves, Jason Smith. **Systems and methods of generating renewable diesel**. US 20100155296 A1, 24 jun. 2010, 22 out. 2013.

CETANE ENERGY, LLC. Richard Aves; Jason Smith. **Systems and Methods of Generating Renewable Diesel**.US 20100155296, 16 dez. 2008, 24 jan. 2010.

CHEVRON CORPORATION. Chen; Cong-Yan. **Method of Upgrading Heavy Hydrocarbon Streams to Jet and Diesel Products**. US 20090200201, 12 fev. 2008, 13 ago, 2009.

CHIARAMONT, D; OASMAA, A; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 11, pp. 1056-1086, 2007.

CONCEITO DE BIORREFINARIA pelo *NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY* (NREL) DOS EUA DISPONÍVEL EM: [http://www.nrel.gov/biomass/integrated\\_biorefinery.html](http://www.nrel.gov/biomass/integrated_biorefinery.html), acessado em 20/05/2015 às 14:52.

DEFINIÇÃO DE BIORREFINARIA DISPONÍVEL EM:  
<[www.biobasics.gc.ca/english/View.asp](http://www.biobasics.gc.ca/english/View.asp)>. Acessado em: 09/01/2015 às 9:01.

DEFINIÇÃO DE BIORREFINARIA DO 2008 FARM ACT DOS EUA. Disponível em:  
<[www.ers.usda.gov/Briefing/bioenergy/glossary.htm](http://www.ers.usda.gov/Briefing/bioenergy/glossary.htm)> Acessado em: 09/01/2015 às 8:35

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A.  
[http://www.eni.com/en\\_IT/company/history/our-history.page](http://www.eni.com/en_IT/company/history/our-history.page) acessado 18/06/2015 às 16:50

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. [http://www.eni.com/en\\_IT/home.html](http://www.eni.com/en_IT/home.html) acessado em 17/06/2015 às 14:30

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. <https://amyris.com/products/fuels/diesel/> acessado em 17/06/2015 às 15:01

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. [https://www.eni.com/en\\_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf](https://www.eni.com/en_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/Ecofining-ENG.pdf) acessado em 17/06/2015 às 14:44

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. [https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml) acessado em 18/06/2015 às 17:03

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. [https://www.eni.com/it\\_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml](https://www.eni.com/it_IT/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/green-refinery.shtml) acessado em 18/06/2015 às 17:21

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. - ENI  
S.p.A. [https://www.eni.com/it\\_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/GreenRef-GreenDiesel-ITA.PDF](https://www.eni.com/it_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/GreenRef-GreenDiesel-ITA.PDF) acessado em 18/06/2015 às 17:34

ENTE NAZIONALE IDROCARBURI S.p.A. <https://amyris.com/pt-br/> acessado em 17/06/2015 às 14:51

Exxonmobil Research and Engineering Company. Patrick L. Hanks. **Hydroprocessing of Biocomponent Feeds With Low Pressure Hydrogen-Containing Streams**. US 20120016167, 15 jul. 2010, 19 jan. 2012.

FAHIM, A.M., AL-SAHHAF, T. A., ELKILANI, A. S. Introdução ao refino de petróleo. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 447 p.

GARY, J. H., HANDWERK, G. E. Petroleum Refining: Technology and Economics. 4ª edição. Nova Iorque: Marcel Dekker, inc, 2001. 437 p.

HOLMGREN, J., GOSLING, C., MARINANGELI, R., MARKER, T., FARACI, G., PEREGO, C. New developments in renewable fuels offer more choices. **Hydrocarbon Processing**, V. Nr, pp. 67-71,, 2007

HOLMGREN. J., GOSLING, C., MARINANGELI, R., MARKER T. New developments in renewable fuels offer more choices. **Hydrocarbon Processing**. PP. 67-71, 2007.

IEA BIOREFINERIES: co-production of fuels, chemicals, power and materials from biomass. Task 42. 2007.. Disponível em: <<http://www.biorefinery.nl/ieabioenergy-task42/>>. – acessado em 09/01/2015 às 8:12.

JANK, M. S. A. A competitividade do etanol brasileiro. União da Industria de cana-de-Açúcar, 2009. Disponível em: <http://www.senado.gov.br/sf/comissões/ci/ap/AP20090831.pdf> acessado em: 16/12/2014 às 19:46.

KALNES. T. N., MARKER. T., SHONNARD. D. R., KOERS. K. P. Green diesel production by hydrotreating renewable feedstocks. *Biofuels Technology*. Pp 7-11, 2013.

KIOR INC. Ramirez Corredores; Maria Magdalena; Vicente Sanchez Iglesias. **Production of Renewable Biofuels**. US 20120172643, 23 ago. 2010, 5 jul. 2012.

KIOR, INC. Ramirez Corredores; Maria Magdalena, Iglesias; Vicente Sanchez. **Production of renewable biofuels**. US 20140109470 A1, 24 abril 2014, 3 março 2015.

KIOR, INC. Ramirez Corredores; Maria Magdalena; Vicente Sanchez Iglesias. **Production of Renewable Biofuels**. US 20140109470, 6 out. 2011, 24 abril 2014.

KNOTHE, S. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**, V. 36, pp. 364–373, 2010.

MARTÍN, M., GROSSMANN, I.E. Simultaneous production of liquid fuels and hydrogen from hybrid feedstock: Switchgrass and shale gas. **AIChE Annual Meeting**, Conference Proceedings, 2012

METSOVITI, M., PARAMITHIOTIS, S., DROSINOS, E. H., GALIOTOU-PANAYOTOU, M., NYCHAS, G.-J. E., ZENG, A.-P., PAPANIKOLAOU, S. Screening of bacterial strain scapable of converting biodiesel-derived raw glycerol into 1,3-propanediol, 2,3-butanediol and ethanol. **Engineering in Life Sciences** v. 12 (1), p. 57-68, 2012

MEYERS, R. A., Handbook of Petroleum Refining Processes, 1 ed. New York: Mc Graw Hill Co., 1986

MOTA., C. J. A., CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D., FREIRE, D. M. G. Biodiesel e Óleos Vegetais.. Perlingeiro, C. A. G. (Ed.), Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. Rio de Janeiro: Synergia: Acta, 2014. 119-134.

NESTE OIL OYJ. <https://www.neste.com/en/companies/products/renewable-products/nexbtl-renewable-diesel> acessado em 18/06/2015 às 16:23

NESTE OIL OYJ. <https://www.neste.com/en/corporate-info/who-we-are/business-areas> acessado em 18/06/2015 às 16:21

NESTE OIL OYJ.  
[https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl\\_03032014.pdf](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/nexbtl_03032014.pdf) acessado em 17/06/2015 às 17:35

NESTE OIL OYJ. <https://www.neste.com/na/en/about-neste> acessado em 18/06/2015 às 16:30

NESTE OIL OYJ. Myllyoja; Jukka; Aalto; Pekka; Harlin; Elina. **Process for the manufacture of diesel range hydro-carbons**. US20100287821, 5 jul. 2005, 18 nov. 2010.

NIKANDER, S. Greenhouse gas and energy intensity of product chain: case transport biofuel. Filandia, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia) - Faculdade de Engenharia e Arquitetura – Universidade de tecnologia deHelsinki, 2008.

NÚCLEO DE ESTUDOS INDUSTRIAIS E TECNOLÓGICOS – NEITEC – EQ/UFRJ. <http://neitec.com/>, acessado em 01/06/2015 às 13:25.

OLIVEIRA, M. Diesel de cana. Pesquisa Fapesp. V. 153, pp. 88-90, 2008 ([http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2008/11/90\\_911.pdf?caf4da](http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2008/11/90_911.pdf?caf4da) acessado em 17/06/2015 às 15:04)

PEREIRA JR., N. Biotecnologia de Lignocelulósicos para a produção de etanol e o contexto de biorrefinaria. In: Seminário Fluminense de Biocombustíveis e Biomassas. UFF, Niterói, 2008.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA.  
<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermetricas/oleocombustivel> - acessado em 15/04/2015 às 15:18.

PETROBRAS S.A. <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/> acessado em 18/06/2015 às 18:25.

PETROBRAS S.A. <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos/diesel/> - acessado em 15/01/2015 às 13:15.

PETROBRAS S.A. <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/> acessado em 18/06/2015 às 18:21.

PETROBRAS S.A. <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-subsidiarias/> acessado em 18/06/2015 às 18:13.

PETROBRAS S.A. PROCESSO H-BIO.  
<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/TecnologiaH-Bio.pdf> Acessado em 17/06/2015 às 15:12.

PETROBRAS S.A. Sousa-Aguiar., Eduardo Falabella., Cerqueira, Henrique Soares., Dias Junior., Joberto Ferreira., Feliu, Agustín Martínez., Martínez, Joan. Rollán, COSTA, Alexandre de Figueiredo. **Processo de produção de hidrocarbonetos**. PI 07044364, 02 jan. 2008, 30 nov. 2007.

PRADO, A. G. S. QUÍMICA VERDE, OS DESAFIOS DA QUÍMICA DO NOVO MILÊNIO. *Química Nova*, Vol. 26, No. 5, pp. 738-744, 2003

PROGRAMA NACIONAL DA RACIONALIZAÇÃO DO USO DOS DERIVADOS DO PETRÓLEO E DO GÁS NATURAL – Conpet - Programa EconomizAr. - <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABH9gAD/publicacao-sobre-oleo-diesel?part=9>- 2006. 48 p. acessado em 16/04/2015 às 11:52.

QUÍMICA VERDE NO BRASIL: 2010-2030 - Brasília, DF : Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438 p.

QUINTELLA, C. M., TEIXEIRA, L. S. G., KORN, M. G. A., COSTA NETO, P. R., TORRES, E. A., CASTRO, M. P., JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*. V. 32, pp 793-808, 2009.

REIS, M. N. C.(Coord.). Processos de Refino. Curitiba: Centro Universitário Positivo - UnicenP, 2002. 76 p.

SOLAZYME, INC. Franklin Scott; Aravind, Wee, Somanchi; Janice, Rudenko; George, Moseley; Jeffrey L., Walt Rakitsky. **Tailored oils produced from recombinant heterotrophic microorganisms**. US 20120324784 A1, 27 dez. 2012, 1 jul. 2014.

SOLAZYME, INC. Harrison F. Dillon; Dan Elefant; Anthony G. Day; Scott Franklin; Jon Wittenberg. **FRACTIONATION OF OIL-BEARING MICROBIAL BIOMASS**. US 20120135479, 23 maio 2009, 31 maio 2012.

SOLAZYME, INC. Franklin Scott Somanchi; Aravind Wee; Janice Rudenko; George Moseley; Jeffrey L. Rakitsky; Walt Zhao; Xinhua Bhat; Riyaz. **Production of hydroxylated fatty acids in *Prototheca moriformis***. US 20120277452 A1, 1 nov. 2012, 7 out. 2014.

SOLAZYME, INC. Harrison F. Dillon; Dan Elefant; Anthony G. Day; Scott Franklin; Jon Wittenberg. **Fractionation of Oil-Bearing Microbial Biomass**. US 20140093945, 14 fev. 2012, 3 abril 2014.

SOLAZYME, INC. Scott Franklin; Aravind Somanchi; Janice Wee; George Rudenko; Jeffrey L. Moseley; Walt Rakitsky. **Compositions Comprising Tailored Oils**. US 20130004646, 27 maio 2011, 3 jan. 2013.

SOLAZYME, INC. Trimbur; Donald E., Im; Chung-Soon, Dillon; Harrison F., Day; Anthony G., Franklin; Scott, Coragliotti; Anna. **Renewable diesel and jet fuel from microbial sources**. US 20090047721 A1, 19 fev. 2009, 12 ago. 2014.

SOUSA, F. P., SILVA, L. N., PASA, V. M. D. Combustíveis do Futuro. Perlingeiro, C. A. G. (Ed.), Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. Rio de Janeiro: Synergia: Acta, 2014. 233-256.

STRAPASSON, A. B., FERREIRA, D. DURÃES, F. O. M., GIULIANI, T. Q., CASSINI, S. T. A., BARBOSA, C. M. B. M. Matérias-primas para biocombustíveis.

PERLINGEIRO, C. A. G. (Ed.), Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, Aplicações e Perspectivas. Rio de Janeiro: Synergia: Acta, 2014. 49-81.

SYNTROLEUM CORPORATION. Abhari; Ramin , Roth; E. Gary , Havlik; Peter Z. , Tomlinson; H. Lynn . **Method for the conversion of polymer contaminated feedstocks**.US 20130237727 A1, 12 set. 2013, 14 jan. 2014.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e Economia. Interciência, 2ª edição, 2008. 344 p.

THOMAS, D.; OCTAVE, S. Biorefinery: toward an industrial metabolism. **Biochimie**, v. 21, I.1, p. 300-303, 2009.

TUNDO, P., ANASTAS, P.; BLACK, D. S.; BREEN, J.; COLLINS, T., MEMOLI, S., MYIAMOTO, J., POLYAKOFF, M., TUMAS, W. **PureAppl. Chem.** V. 72, pp. 1207, 2000.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. <http://uop.com/wp-content/uploads/Six-Revolutions/#p=62> acessado em 18/06/2015 às 16:09.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. <http://uop.com/wp-content/uploads/Six-Revolutions/> acessado em 18/06/2015 às 16:00.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. [http://www.uop.com/?press\\_release=honeywell-green-diesel-to-be-produced-from-biofeedstocks-in-u-s-facility](http://www.uop.com/?press_release=honeywell-green-diesel-to-be-produced-from-biofeedstocks-in-u-s-facility) acessado em 18/06/2015 às 16:15.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. <http://www.uop.com/about-us/> acessado em 18/06/2015 às 15:51.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. <http://www.uop.com/about-us/uop-history/founding-years-2/> acessado em 18/06/2015 às 16:04.

UOP – A HONEYWELL COMPANY. <http://www.uop.com/biofuels-flowscheme/> - acessado em 25/01/2015 às 16:35.

UOP LLC . Murty; Vedula Kasipati , Eizenga; Donald, Luebke; Charles P., Singh; Samarjit . **Systems and methods for treating hydrogen recycle gas in a process for converting biorenewable feedstock into renewable fuels and chemicals**. US US 20120047793 A1, 1 março 2011, 27 nov. 2012.

UOP LLC. Bozzano; Andrea G., Eizenga; Donald, Norton; Ralph Charles. **Methods for co-processing biorenewable feedstock and petroleum distillate feedstock** . US 20120116134 A1, 10 maio 2012, 1 abril 2014.

UOP LLC. Kalnes; Tom N.; Brady; John P.; ; Di Stanislao; Marco. **Production of Diesel Fuel from Biorenewable Feedstocks With Heat Integration**. US 20110131867, 18 ago. 2008, 9 jun. 2011.

UOP LLC. Kalnes; Tom N.; Marker; Terry L.; Brady; John P.; **Production of Diesel Fuel From Biorenewable Feedstocks With Selective Separation of Converted Oxygen**. US 20110196179, 18 ago. 2008, 6 out. 2011.

UOP LLC. Kalnes; Tom N.; Marker; Terry L.; Brady; John P.; Production of diesel fuel from biorenewable feedstocks with selective separation of converted oxygen. US 20110196179, 18 ago. 2008, 6 out. 2011.

UOP LLC. Kokayeff; Peter; Marker; Terry L.; Petri; John A. **Production of Fuel from Renewable Feedstocks Using a Finishing Reactor**. US 20100133144, 17 dez. 2008, 3 jun. 2010.

UOP LLC. Luebke; Charles P.; Frey; Stanley J. **Production of Paraffinic Fuel From Renewable Feedstocks**. US 20130012746, 20 maio 2009, 10 jan. 2013.

UOP LLC. Marker; Terry L., Brandvold; Timothy A., Luebke; Charles P. **Use of a guard bed reactor to improve conversion of biofeedstocks to fuel**. US 20110245551 A1, 6 out. 2011, 5 nov. 2013.

UOP LLC. Marker; Terry L.; Luebke; Charles P. **Controlling Cold Flow Properties of Transportation Fuels from Renewable Feedstocks**. US 20110105812, 17 dez. 2008, 5 maio 2011.

UOP LLC. McCall; Michael J. **Production of diesel fuel from crude tall oil**. US 20110160505 A1, 30, jun. 2011, 25 jun. 2013.

UOP LLC. McCall; Michael J. **Production of Diesel Fuel from Crude Tall Oil**. US 20110160505, 28 dez. 2009, 30 jun. 2011.

UOP LLC. Wieber; Andrew P.; Zimmerman; Paul R. **Apparatus for producing diesel**. US 20130336850, 31 março 2011, 19 dez. 2013.

VALLE. M. L. M. Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes. Rio de Janeiro: Publit Soluções Editoriais, 2007. 316 p.

VAZ JR., S. Introdução. In: \_\_\_\_\_. Biorrefinarias: Cenários e Perspectivas. 1ª edição. Brasília, DF. Embrapa Agroenergia, 2011. 1º capítulo, 17-25.

VAZ, S. As Biorrefinarias como Oportunidade de Agregar Valor à Biomassa. **Revista EcoEnergia**. Dez/12 – jan/13, pag 04-06.

VONORTAS, A., PAPAYANNAKOS, N. Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. **John Wiley & Sons, Ltd**. V. 3, 2014.

WB TECHNOLOGIES LLC. Rachel Overheul; Bowe Wingerd. **Integrated Ethanol and Renewable Diesel Facility**. US 20150045594, 9 ago. 2013, 13 fev. 2015.