



## BIORREFINARIA DE MACAÚBA EM PEQUENA ESCALA: UMA ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA, AMBIENTAL E GEOESPACIAL

Guilherme Vittorazzi Salvador

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro

Junho de 2021

BIORREFINARIA DE MACAÚBA EM PEQUENA ESCALA: UMA ANÁLISE  
TÉCNICA, ECONÔMICA, AMBIENTAL E GEOESPACIAL

Guilherme Vittorazzi Salvador

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Aprovada por: Fabio Souza Toniolo

Argimiro Resende Secchi

José Luiz Zotin

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2021

Salvador, Guilherme Vittorazzi

Biorrefinaria de macaúba em pequena escala: uma análise técnica, econômica, ambiental e geoespacial. / Guilherme Vittorazzi Salvador – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XIII, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 78-91.

1. Biorrefinaria. 2. Diesel Verde. 3. Macaúba. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Sócrates — Será nossa tarefa, portanto, obrigar os mais bem dotados a orientarem-se para essa ciência que há pouco reconhecemos como a mais sublime, a verem o bem e a procederem a essa ascensão; mas, depois de se terem assim elevado e contemplado suficientemente o bem, evitemos permitir-lhes o que hoje se lhes permite. [...] Ficar lá em cima, negar-se a descer de novo até os prisioneiros e compartilhar com eles trabalhos e honras, seja qual for a casa em que isso deva ser feita.”*

Platão

# Agradecimentos

Sou grato a minha mãe Dorotéia, mulher que na infância foi impedida continuar o sonhado estudo para ajudar a família em casa e na lavoura, e trabalhou muito na cozinha, na máquina de costura e na roça para garantir o acesso a melhor educação possível para seus filhos. Sou grato também ao meu pai Ademir, que tem mãos calejadas e cabeça queimada de sol, e sempre lutou no campo para prover o que a família precisava. Agradeço também a minha irmã Luana, que foi a pioneira na família a conquistar seu espaço na sociedade por meio da educação. Luana, sua trajetória abriu os caminhos para a minha. À minha família eu faço esse agradecimento especial. Por longos anos me mantenho distante deles em busca dos meus sonhos por meio da educação. Tudo isso fará mais sentido em outros planos.

Agradeço aos meus orientadores Fabio Toniolo e Vera Salim, que além de orientar meus trabalhos, são exemplos de vida que certamente carregarei pelo resto dos tempos. Juntos discutimos os rumos da ciência, os rumos do país, da educação e da política. Juntos sonhamos com um país soberano e desenvolvido por meio da ciência e educação. Vocês são o biocombustível dos meus voos.

Também sou grato às pessoas entraram na minha vida pela minha trajetória acadêmica. À Viçosa, lugar que evolui ao lado dos amigos da UFV e da república P9. Agradeço aos amigos do CsF, à família Seawolf pelos momentos fantásticos em Stony Brook e à Rede CsF, que juntos sonhávamos em transformar o país. Agradeço aos brasileiros perdidos em Breda, vivemos uma irmandade linda de pesquisadores na Nederlândia. Agradeço ao PEQ, à COPPE e à UFRJ pela formação de qualidade e pelas pessoas que conheci nesse ciclo, em especial aos professores e servidores do PEQ, aos amigos da sala de café, do PEQSport e do MasterPEQ, temos muito para viver após essa fase obscura.

Faço um agradecimento especial a Lula, Dilma e a todos os políticos progressistas do Brasil pelas Políticas Públicas da Agricultura Familiar e da Educação Superior. O pobre no Brasil pôde estudar, e ganhou o mundo durante os vossos governos.

Do meu coração para os vossos, sou grato!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

BIORREFINARIA DE MACAÚBA EM PEQUENA ESCALA: UMA ANÁLISE  
TÉCNICA, ECONÔMICA, AMBIENTAL E GEOESPACIAL

Guilherme Vittorazzi Salvador

Junho/2021

Orientadores: Fabio Souza Toniolo  
Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

As biorrefinarias em pequena escala podem utilizar fontes de biomassa descentralizadas e inserir pequenos produtores no setor da bioeconomia, gerando ganhos socioeconômicos e ambientais. A macaúba se destaca neste cenário pela sua alta produtividade, baixo custo e baixo uso de solo e de água. Neste estudo, três escalas de biorrefinarias: grande, média e pequena (400, 40 e 4 kt de óleo processado por ano) foram avaliadas em termos técnicos, econômicos, ambientais e geoespaciais para a produção de diesel verde a partir do óleo da polpa de macaúba via hidrotratamento. Da grande para pequena escala, os resultados mostram que o capital de investimento (CAPEX) relativo é 4 vezes maior, de US\$ 0,60 L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup> para US\$ 2,35 L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>, e a produção de H<sub>2</sub> por reforma a vapor de metano demanda metade do CAPEX em todas as escalas testadas. Por outro lado, coprodutos, deduções fiscais para agricultura familiar e créditos de carbono reduzem o preço do diesel verde produzido em pequena escala de US\$ 1,48 L<sup>-1</sup> para US\$ 0,69 L<sup>-1</sup>, próximo ao preço do diesel comercial (US\$ 0,58 L<sup>-1</sup>). A avaliação de ciclo de vida do diesel verde mostra uma pegada de carbono de 11,23 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup>, menor do que os biocombustíveis comerciais no Brasil, representando 87% de redução nas emissões de CO<sub>2</sub> em comparação com o diesel fóssil. Por fim, a análise geoespacial revela que a maior parte das áreas adequadas para o cultivo de macaúba estão localizadas no interior do país, longe dos grandes mercados consumidores, logo são áreas favoráveis para a implantação de biorrefinarias em pequena escala. Portanto, as biorrefinarias de macaúba em pequena escala podem descentralizar o setor de biocombustíveis no Brasil, e a viabilidade da pequena escala depende de fatores relevantes: cadeia de consumo de coprodutos; aumento dos preços dos créditos de carbono; desenvolvimento de novos sistemas para produção escalonável e descentralizada de H<sub>2</sub> para evitar a dependência do gás natural; e catalisadores que favorecem as rotas de baixa demanda de H<sub>2</sub>.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MACAUBA SMALL-SCALE BIOREFINERY: A TECHNO-ECONOMIC  
ENVIRONMENTAL AND GEOSPATIAL ASSESSMENT

Guilherme Vittorazzi Salvador

June/2021

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Department: Chemical Engineering

Biofuel-driven bio-refineries in small-scale can use decentralized biomass sources, and insert small producers in the biobased economy, generating socioeconomic and environmental gains. Macauba outstands in this scenario for its high productivity, low cost and low land and water use. In this study, three bio-refinery scales: large, medium and small (400, 40 e 4 kt of processed oil per year) were evaluated in technical, economic, environmental and geospatial terms for green diesel production from macauba pulp oil via hydrotreatment. From large to small scale, the results show that the relative capital expenditure (CAPEX) is 4 times higher, from US\$ 0.60 L<sup>-1</sup>·yr<sup>-1</sup> to US\$ 2.35 L<sup>-1</sup>·yr<sup>-1</sup>, and the hydrogen production via steam reforming demands half CAPEX in all tested scales. On the other hand, coproducts, tax deductions for family farming and carbon credits reduce the green diesel price produced on small scale from US\$ 1.48 L<sup>-1</sup> to US\$ 0.69 L<sup>-1</sup>, which is close to the commercial diesel price (US\$ 0.58 L<sup>-1</sup>). The Lifecycle Assessment of the green diesel shows a carbon footprint of 11.23 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup>, lower than commercial biofuels in Brazil, representing 87% reduction in CO<sub>2</sub> emissions by comparing with fossil diesel. Finally, the geospatial analysis reveals that most of the areas suitable for macauba cultivation are located in the countryside, far from large consumer markets, so convenient to implement small-scale bio-refineries. Therefore, small-scale macauba bio-refineries can decentralize the biofuel sector in Brazil, and the feasibility of the small scale depends on relevant factors: coproducts consumption chain; increasing prices of carbon credits; development of new systems for scalable and decentralized hydrogen production to avoid natural gas dependence; and catalysts that favor low-hydrogen demand routes.

# Índice

<b>Agradecimentos .....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Abreviaturas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
2.1. Macaúba: O ouro verde do Brasil. ....	5
2.2. Biorrefinaria em pequena escala: diminuir a escala e aumentar o impacto socioeconômico e ambiental .....	15
2.3. HDT: Da refinaria de petróleo para a biorrefinaria .....	21
2.4. Catalisadores para o HDT de óleos vegetais .....	29
2.4.1. Catalisadores de fosfeto de níquel .....	32
<b>3. Métodos.....</b>	<b>36</b>
3.1. Projeto e simulação de processo.....	36
3.2. Integração energética.....	41
3.3. Cenários simulados .....	42
3.4. Análise econômica .....	45
3.4.1. Capital de investimento .....	47
3.4.2. Custos de produção .....	48
3.5. Análise de sensibilidade .....	51
3.6. Análise ambiental .....	51
3.7. Análise geoespacial .....	52
<b>4. Resultados e discussões.....</b>	<b>54</b>
4.1. Análise da matéria-prima .....	54
4.2. Balanço de massa e energia.....	55
4.3. Integração energética.....	58
4.4. Análise econômica .....	62
4.5. Análise ambiental .....	70
4.6. Análise geoespacial .....	73
<b>5. Conclusão.....</b>	<b>77</b>
<b>6. Referências .....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>95</b>



# Lista de Figuras

Figura 2.1. Histórico de publicações sobre macaúba na base de dados SCOPUS: Pesquisa por: “macaúba” + ” <i>macaw palm</i> ” + ” <i>acrocomia aculeata</i> ” + ”macaíba” nas subáreas <i>Agricultural</i> , <i>Environmental and Biological Science</i> , <i>Chemical Engineering</i> , <i>Chemistry</i> , <i>Biochemistry</i> , <i>Energy</i> e <i>Engineering</i> .....	5
Figura 2.2. Produtividade anual da macaúba (400 plantas·ha <sup>-1</sup> ) comparada a outras oleaginosas. Adaptada: (COLOMBO, BERTON, <i>et al.</i> , 2018).....	7
Figura 2.3. Representação das partes de um fruto de macaúba. ....	8
Figura 2.4. Diagrama de blocos do pré-processamento da macaúba. Adaptado: (SILVA, G. C. R.; ANDRADE, 2013) .....	9
Figura 2.5. Diagrama de blocos do processamento da macaúba. ....	14
Figura 2.6. Nível de maturidade ( <i>Fuel Readness Level</i> ) de diversas rotas de produção de hidrocarbonetos combustíveis de fontes renováveis.....	24
Figura 3.2. Esquema das três escalas testadas, considerando as restrições logísticas....	43
Figura 4.1. Fatores econômicos e ambientais de diversos óleos vegetais em uma escala relativa, sendo os valores máximos (unitário) são iguais a 6800 m <sup>3</sup> /t <sub>oil</sub> para demanda hídrica (girassol), 1,54 ha/t <sub>oil</sub> para o uso de solo (soja) e US\$ 922/t <sub>oil</sub> para o custo da matéria-prima (canola).....	54
Figura 4.2. Diagrama de grid da rede de trocadores de calor (em preto), aquecedor (em vermelho) e resfriadores (em azul) resultante da análise pinch.....	59
Figura 4.4. Grande curva composta do processo após a integração energética. ....	61
Figura 4.5. CAPEX relativo em US\$·L <sup>-1</sup> ·a <sup>-1</sup> para cada cenário (C1, C2, C3 e C4) e escala (larga escala = 400 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ; média escala = 40 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ; e pequena escala = 4 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ). ....	64
Figura 4.6. PMV do diesel verde de cada cenário e escala testados.....	66
Figura 4.7. Detalhamento do PMV em porcentagem para cada cenário (C1-C5) e escala (larga escala (L) = 400 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ; média escala (M) = 40 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ; e pequena escala (P) = 4 kt <sub>óleo</sub> ·a <sup>-1</sup> ). ....	67
Figura 4.8. Análise de sensibilidade econômica do cenário 5 da pequena escala: Fatores que mais influenciam no PMV do diesel verde. ....	69
Figura 4.9. Emissão de GEE do diesel verde por HDT de óleo de macaúba, Análise com abordagem “berço ao túmulo” usando RenovaCalc <sup>MD</sup> . ....	71
Figura 4.10. Emissão de GEE dos biocombustíveis produzidos no Brasil em comparação com o diesel verde de macaúba (este estudo) usando a ferramenta RenovaCalc <sup>MD</sup> ..	72

Figura 4.11. Mapa de densidade de pontos de um potencial mercado consumidor de diesel verde no Brasil, considerado como sendo proporcional à densidade demográfica do país. Cada ponto azul representa mil habitantes. ....	74
Figura 4.12. Mapa de densidade de pontos da distribuição de pastagens degradadas no Brasil. Cada ponto vermelho representa 100 ha de pastagens degradadas. ....	75
Figura 4.13. Análise geoespacial no QGIS para a implementação de biorrefinarias de macaúba no Brasil, estratificado em áreas com potencial para larga, média e pequena escala, considerando restrições logísticas, agrícolas e ambientais. ....	76

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Principais parâmetros de caracterização dos coprodutos da macaúba.....	10
Tabela 2.2. Propriedades dos carvões de endocarpo de macaúba e de eucalipto. ....	11
Tabela 2.3. Perfil de ácidos graxos dos óleos de macaúba.....	13
Tabela 2.4. Detalhes de cada cenário testado no trabalho de ZECH, DIETRICH, <i>et al.</i> , (2018).....	26
Tabela 3.1. Parâmetros da extração e refino dos óleos de macaúba e produção dos coprodutos usados na modelagem do processo. ....	38
Tabela 3.2. Parâmetros do processo de HDT do óleo de polpa de macaúba em um reator de conversão do Aspen Plus®. Os significados dos acrônimos estão na lista de abreviações.....	40
Tabela 3.3. Características físico-químicas para a comercialização do diesel verde no Brasil segundo a Nota Técnica N°4/2020/SBQ-CRP/SBQ/ANP-RJ, e a propriedade correspondente usada no Aspen Plus® .....	41
Tabela 3.4. Cenários simulados: matéria-prima principal, fonte de energia térmica e produtos. ....	44
Tabela 3.5. Detalhes dos principais equipamentos da planta: capacidade de processamento, potência elétrica (caso aplicado), custo FOB e fator de escala. ....	46
Tabela 3.6. Fatores de Lang para uma planta de processamento de sólidos e líquidos..	48
Tabela 3.7. Preços e parâmetros assumidos na análise econômica, incluindo preço de matérias-primas e produtos, catalisadores, custo com transporte e outros parâmetros econômicos da biorrefinaria.....	50
Tabela 3.8. Parâmetros e suposições da ferramenta RenovaCalcMD para a ACV do diesel verde.	52
Tabela 4.1. Balanço de massa e energia para cada cenário e escala avaliados, envolvendo matérias-primas, produtos e utilidades. ....	57
Tabela 4.2. Dados das correntes antes da integração energética. ....	58
Tabela 4.3. Dados das correntes de entrada e saída e demandas de calor de cada trocador de calor após a integração energética. ....	60
Tabela 4.4. Dados de temperaturas e demandas de calor das correntes após a integração energética.....	62
Tabela 4.5. Economia de utilidades pela integração energética. ....	62
Tabela 4.6. CAPEX de cada cenário e escala testados.....	63
Tabela S1. Detalhamento do custo de produção de catalisadores de Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> . ....	92

Tabela S2. Índices econômicos estimados de uma planta de produção de carvão vegetal de endocarpo de macaúba. ....	93
Tabela S3. Descrição dos blocos simulados no Aspen Plus <sup>®</sup> referente a cada equipamento da biorrefinaria. ....	94
Tabela S4. Dados de balanço de massa e as composições para a simulação dos componentes do fruto de macaúba no Aspen Plus <sup>®</sup> . ....	95
Tabela S5. Índices econômicos de uma planta de produção de carvão vegetal. ....	96
Tabela S6. Índice de Preços ao Produtor da OCDE, com 2015 = 100. ....	96

# Lista de Abreviaturas

<b>AEA</b>	Aspen Energy Analyzer V10 <sup>®</sup>
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>APEA</b>	Aspen Process Economic Analyzer <sup>®</sup>
<b>AR5</b>	Quinto Relatório de Avaliação – IPCC
<b>BR</b>	Brasil
<b>CAPEX</b>	Capital de investimento
<b>CBIO</b>	Créditos de descarbonização do programa RenovaBio
<b>CO<sub>2</sub>eq</b>	CO <sub>2</sub> equivalente, unidade baseada no potencial de aquecimento global
<b>DCO</b>	Rota de descarbonilação
<b>DCO<sub>2</sub></b>	Rota de descarboxilação
<b>CFI</b>	Capital fixo de investimento
<b>FOB</b>	Livre a bordo, a responsabilidade do vendedor vai até o despacho
<b>GCC</b>	Grande curva composta
<b>GHG</b>	Gases de efeito estufa
<b>GLO</b>	Global
<b>GWP</b>	Potencial de aquecimento global
<b>HDO</b>	Rota de hidroxidação
<b>HDT</b>	Hidrotratamento
<b>HVO</b>	Óleos vegetais hidrotratados
<b>IPCC</b>	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
<b>ACV</b>	Análise de ciclo de vida
<b>LHSV</b>	Velocidade espacial horária líquida
<b>MUT</b>	Mudança de uso de terra
<b>PMV</b>	Preço mínimo de venda
<b>OCDE</b>	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
<b>OPEX</b>	Custos de produção
<b>PSA</b>	Adsorção por oscilação de pressão
<b>PSRK</b>	Predictive Soave–Redlich–Kwong
<b>RoW</b>	Resto do mundo
<b>RWGS</b>	Reação do deslocamento gás-água reversa

# 1. Introdução

As mudanças climáticas decorrentes da atividade humana têm mobilizado a comunidade científica internacional a buscar alternativas sustentáveis para o setor energético e industrial. Esse movimento internacional culminou no relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) em 2014, e no acordo de Paris em 2015, no qual o Brasil é signatário. O acordo congrega ações as quais os países se comprometeram a implementar para diminuir emissões de gases de efeito estufa (GEE), e manter o aumento da temperatura média do planeta menor do que 2 °C em relação ao período pré-industrial (IPCC, 2014a). Segundo esse relatório, “o aquecimento do clima global é inequívoco, e desde 1950, muitas das mudanças são sem precedentes ao longo de milênios. A atmosfera e o oceano aqueceram, as quantidades de neve e gelo diminuíram e o nível do mar aumentou.”

Em meio a um cenário de mudanças climáticas, crescimento populacional e escassez de recursos naturais, novas frentes de pesquisa sugerem a migração urgente da economia baseada em combustíveis fósseis para modelos econômicos mais sustentáveis, como a economia da biomassa ou bioeconomia. Criado no início dos anos 2000, o termo “economia da biomassa” retrata um modelo econômico de economia circular que envolve os setores energético, agroindustrial, químico e de materiais, com processos eficientes, viáveis e ambientalmente sustentáveis. A eficiência desses processos se baseia em fatores como o reaproveitamento de recursos de forma cíclica, baixa emissão de GEE, sustentado por uma agricultura consciente, com manejo e fertilidade do solo, baixa demanda hídrica e preservação dos ecossistemas (LANGEVELD, SANDERS, *et al.*, 2010).

A proposta da biorrefinaria está inserida no modelo econômico sustentável, priorizando processos industriais que possibilitam a utilização de biomassa de culturas de alta densidade energética para produção de materiais, plataformas químicas e energia, sem prejuízo à produção de alimentos (LANGEVELD, SANDERS, *et al.*, 2010). Nesse contexto, a biorrefinaria de oleaginosas se destaca pelo grande potencial de integração de seus processos e produtos aos da refinaria baseada em petróleo, utilizando a estrutura de logística, distribuição e consumo já existentes. (EVARISTO, MARTINO, *et al.*, 2016, LANGEVELD, SANDERS, *et al.*, 2010, SILVA, FORTES, *et al.*, 2016).

Com o objetivo de absorção da produção nacional de óleo vegetal, desde 2005 são realizadas no Brasil pesquisas e produção de biodiesel via transesterificação. No entanto, a mistura do biodiesel no diesel convencional é limitada, o produto sofre oxidação, possui propriedades de ignição limitadas, e sua produção depende de importações de metanol (BRASIL, 2005; JIMENEZ; CROCKER, 2012). O processo termoquímico de pirólise produz biocombustíveis a partir do óleo vegetal, e com características melhores que o biodiesel. No entanto, este processo gera uma gama de compostos oxigenados tóxicos além dos hidrocarbonetos combustíveis, o que demanda etapas complexas de purificação (SHARIFZADEH, SADEQZADEH, *et al.*, 2019).

A rota de HDT de óleos vegetais contorna os problemas descritos anteriormente. O processo retira o oxigênio e insaturações dos ácidos graxos por um processo catalítico seletivo com excesso de  $H_2$ , em um reator de leito fixo, sob moderada temperatura (300 – 400 °C) e pressão (1 – 18 MPa) (BEZERGIANI, 2013). Os hidrocarbonetos resultantes podem ser inseridos no mercado vigente de combustíveis fósseis sem grandes mudanças estruturais, além de não demandar insumos importados para a sua produção. Esse processo catalítico já é aplicado em larga escala em várias plantas industriais nos Estados Unidos e Europa, no entanto, não há estudos que avaliem sua viabilidade técnico-econômica desse processo em pequena escala no Brasil.

Os sulfetos de molibdênio e níquel ou cobalto (NiMo e CoMo) suportados em alumina ( $Al_2O_3$ ) são catalisadores convencionais de HDT que foram desenvolvidos para uma gama de cargas de petróleo, alta concentração de enxofre e baixa concentração de oxigênio. Quando aplicados no HDT de óleos vegetais, favorecem a rota de hidrodesoxigenação (HDO), que consome mais  $H_2$  que as rotas de descarbonilação (DCO) e descarboxilação ( $DCO_2$ ), o que afetaria negativamente a viabilidade econômica do processo. Além disso, os sítios ativos desses catalisadores são facilmente desativados pela  $H_2O$  formada no processo (ARORA, OJAGH, *et al.*, 2018, BEZERGIANI, 2013, CHEN, R.X., WANG, 2019, MORTENSEN, GARDINI, *et al.*, 2016). Metais como o rutênio e o paládio favorecem as rotas de DCO e  $DCO_2$  e são mais resistentes à desativação, no entanto o custo elevado destes catalisadores inviabilizaria economicamente o processo (CAPUNITAN, CAPAREDA, 2014, WANG, W.C., 2016).

Materiais alternativos com menor custo, como os fosfatos de metais de transição, são foco de pesquisas recentes, e, com menor custo, têm alcançado desempenho comparado aos catalisadores de metais nobres (MENDES, DA SILVA, *et al.*, 2019, ZARCHIN,

RABAEV, *et al.*, 2015). Em especial, o catalisador de Ni<sub>2</sub>P suportado em alumina recoberta por carbono (ARC), desenvolvido no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ (NUCAT) por MENDES, DA SILVA, *et al.* (2019) e colaboradores, demonstrou potencial promissor para o HDT de bio-óleo, apresentando maior atividade do que o Ni<sub>2</sub>P suportado em carvão ativado ou carvão mineral, e grau de desoxigenação comparável ao Ru/C nas mesmas condições.

Outra importante consideração é que para suprir uma futura rede de biorrefinarias de oleaginosa, se faz necessário explorar culturas economicamente mais competitivas, e com melhores índices de sustentabilidade ambiental do que a palma e a soja, que juntas dominam quase 70% do mercado. A macaúba, palmeira nativa das regiões tropicais da América, é uma cultura promissora, por ter maior produtividade em óleo que as oleaginosas convencionais, bem como menor demanda por água e solo. Além disso, a macaúba tem: (i) grande potencial para reduzir emissões de GEE, fixando anualmente até 32 tCO<sub>2</sub>eq·ha<sup>-1</sup>; (ii) capacidade para integrar um sistema lavoura-pecuária-floresta, possibilitando a agregação de nutrientes ao solo e reversão de processos de erosão; (iii) impacto social positivo, ao utilizar mão-de-obra da agricultura familiar; e (iv) sustentabilidade econômica e energética, com o aproveitamento de partes do fruto para a produção de alimento, ração animal, materiais e energia. Nesse sentido, falta uma avaliação profunda na literatura para testar vários aspectos da viabilidade da biorrefinaria de macaúba assim como explorar as potencialidades desta cultura na recuperação do solo degradado e a potencialidade da agricultura familiar na fabricação de produtos de maior valor agregado e de hidrocarbonetos combustíveis (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018, DE LIMA, CARVALHO, *et al.*, 2018, ROMANO, 2010, VALÉRIO, CELAYETA, *et al.*, 2019).

Esse modelo de biorrefinaria pode contribuir para uma transição energética mais limpa de veículos à combustão para veículos elétricos, conforme proposto pela Agência Internacional de Energia, a qual recomenda o aumento da frota de elétricos para 60% da frota de veículos leves até 2030 e 50% da frota de veículos pesados até 2035 (IEA, 2021). Concretizada esta transição, a biorrefinaria pode remodelar os processos, destinando o óleo de macaúba para a produção de biolubrificantes (ZAINAL, ZULKIFLI, *et al.*, 2018), bioelastômeros (LI, Y., LIU, *et al.*, 2020) e biopolímeros dos tipos poliuretanos, resinas epóxi, resinas vinílicas, entre outros polímeros (ZHANG, C., GARRISON, *et al.*, 2017).



A transição de refinarias de petróleo para biorrefinarias de oleaginosas, torna oportuno e mesmo necessário o desenvolvimento de biorrefinarias em pequena escala, que podem explorar as fontes de biomassa de forma descentralizada e proporcionar a diminuição da distância entre o campo, a indústria e o mercado consumidor. Existem biorrefinarias em escala piloto e pequena escala no Brasil para a extração dos óleos da macaúba e geração de coprodutos como as tortas e endocarpo (INOCAS, 2021). Outras iniciativas na forma de cooperativas de famílias extrativistas vão além na cadeia de valor dos produtos, e produzem sabões e alimentos com os óleos da macaúba, e repassam o excedente para a produção de biodiesel (EMATER, 2017). Esse modelo de biorrefinaria tem impacto social positivo ao se utilizar mão-de-obra da agricultura familiar, e, se planejado de forma eficiente, pode ser financeiramente mais interessante que o atual modelo produtivo, baseado na economia de escala (BRUINS, SANDERS, 2012). No entanto, não há estudos na literatura que avaliem a viabilidade técnico-econômica de biorrefinaria de macaúba com processos industriais mais complexos e tecnológicos como o HDT de óleos vegetais.

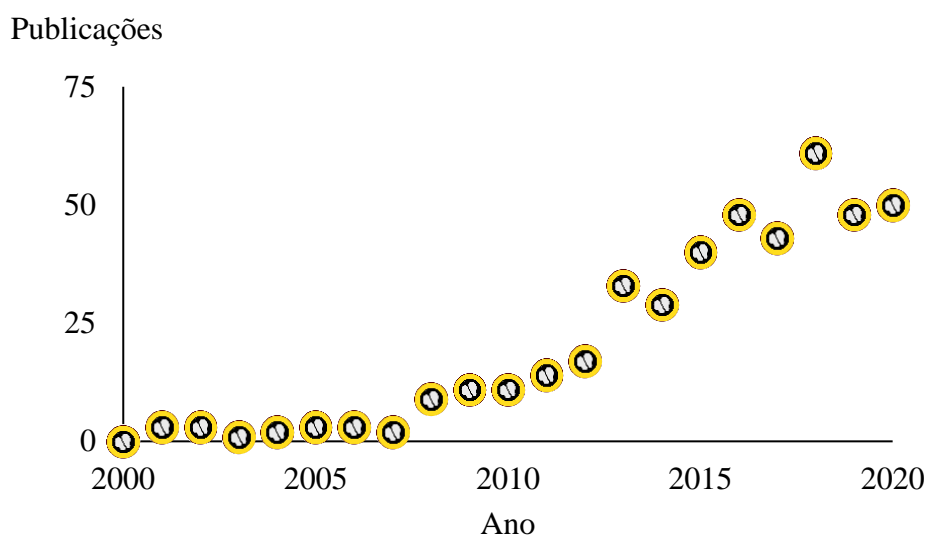
Adicionalmente à análise técnico-econômica, a análise ambiental e geoespacial são complementos relevantes para o desenvolvimento e implementação de novos processos produtivos. A análise ambiental no presente estudo é base de cálculo para a geração de créditos de carbono e auxilia na comparação entre as emissões de GEE do biocombustível proposto e dos biocombustíveis já existentes no mercado brasileiro. Além disso, a análise geoespacial visa identificar regiões com potencial para desenvolver a biorrefinaria de macaúba no Brasil, encurtando assim o caminho entre a pesquisa e desenvolvimento e a aplicação dos resultados em benefícios para a sociedade.

Dessa forma o objetivo desta dissertação é avaliar a produção em pequena escala de diesel verde por HDT de óleo de macaúba nos aspectos técnicos, econômicos, ambientais e geoespaciais. Neste estudo, três escalas de biorrefinaria de macaúba, grande, média e pequena (400, 40 e 4 kt de óleo processado por ano) foram avaliadas: (i) estimando custos de implantação e operação; (ii) identificando as rotas catalíticas mais viáveis para produção de diesel verde; (iii) o impacto da integração energética da planta; (iv) os fatores mais sensíveis que influenciam o preço mínimo de venda (PMV) do biocombustível; (v) a sua pegada de carbono; (vi) e as áreas com potencial para a instalação da biorrefinaria no Brasil.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Macaúba: O ouro verde do Brasil.

As pesquisas sobre a macaúba no Brasil tiveram início no começo da década de 2000, incentivadas pela Política Nacional de Produção de Biodiesel e pelo fomento de empresas como a PETROBRAS e a EMBRAPA (BRASIL, 2005). Conforme ilustrado na Figura 2.1, as publicações científicas acerca do tema têm aumentado ao longo dos últimos anos, atingindo 61 publicações no ano de 2018, sendo que, quase na sua totalidade, são artigos científicos nacionais, e tópicos que se expandem para além de biodiesel. As potencialidades da macaúba, no cultivo e no processamento, que estão abordadas nesse trabalho, bem como o crescente número de artigos sobre o tema evidencia a relevância da escolha da biorrefinaria de macaúba como objeto deste estudo.



**Figura 2.1.** Histórico de publicações sobre macaúba na base de dados SCOPUS: Pesquisa por: “macaúba” + “*macaw palm*” + “*acrocomia aculeata*” + “macaíba” nas subáreas *Agricultural, Environmental and Biological Science, Chemical Engineering, Chemistry, Biochemistry, Energy e Engineering*.

A macaúba é uma palmeira nativa da região tropical e subtropical das Américas, encontrada desde o México até o norte da Argentina devido a sua adaptabilidade a diferentes climas, além de ser muito resistente às pragas e aos períodos de estiagem. Estudos arqueológicos encontraram endocarpos secos ou carbonizados e frutas inteiras de macaúba em 17 sítios em toda a América Latina, sendo que os mais antigos datam de 11.200 anos em Santarém/PA. Segundo os arqueólogos, os achados comprovam o uso da

macaúba como fonte de energia e de alimento para as populações de aborígenes do Brasil durante milênios (MORCOTE-RIOS, BERNAL, 2001). Relevante nesses períodos pré-históricos, essa matéria-prima pode ganhar ainda mais importância com a aplicação dos conhecimentos gerados pela ciência moderna.

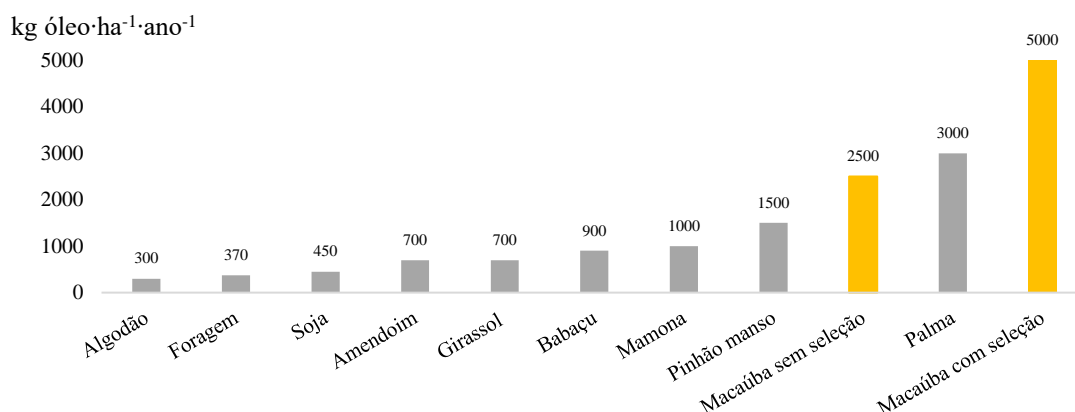
Algumas iniciativas no Brasil visam a consolidação da cadeia produtiva da macaúba para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental em níveis locais e globais. A INOCAS, uma empresa brasileiro-alemã, é exemplo de uma dessas iniciativas. Esta empresa investe no plantio de macaúba consorciado com pecuária e outras culturas em parceria com a agricultura familiar no estado de Minas Gerais. A INOCAS planeja envolver 300 agricultores familiares no cultivo e extração de 2 mil hectares de macaúba até 2022, além de construir 100 corredores ecológicos entre as propriedades, e capturar cerca de 830 mil toneladas de CO<sub>2</sub>eq em 20 anos de produção de óleos e coprodutos (INOCAS, 2021).

Em Montes Claros/MG, uma cooperativa de 400 famílias de produtores rurais trabalha na extração e beneficiamento de produtos da macaúba. A Cooper Riachão é um modelo de negócio em implementação em mais 35 municípios de MG. A cooperativa é fomentada por agentes governamentais e políticas públicas como a Lei Estadual nº 19.485/2011, intitulada de Pró-Macaúba, que institui a política mineira de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba. A Cooper Riachão produz uma gama de coprodutos de higiene e alimentação humana, ração animal e energia a partir da macaúba, além de vender o excedente de óleo para a fabricação de biodiesel pela Petrobras (EMATER, 2017, MINAS GERAIS, 2011).

Uma iniciativa que tenta desenvolver processos mais tecnológicos na cadeia produtiva da macaúba é a Plataforma de Bioquerosene e Renováveis da Zona da Mata, que reúne esforços de agências governamentais, institutos de pesquisa, Universidades e empresas do setor de aviação. A plataforma visa implantar um modelo de desenvolvimento regional para a produção de diesel verde e bioquerosene de aviação, e recuperar com macaúba, 130 mil hectares de pastagens degradadas com o aporte financeiro de 2 bilhões de reais até 2050, e colaborar com o país no cumprimento das metas do Acordo de Paris (JUIZ DE FORA, 2018).

Para consolidar a cadeia produtiva da macaúba, pesquisadores tem trabalhado em um programa de melhoramento da planta na última década, explorando ainda mais as potencialidades da oleaginosa. A Figura 2.2 mostra a elevada produtividade em óleo pela

macaúba, alcançando até 11 vezes os índices da soja, e superando até mesmo a palma, se considerado os exemplares selecionados pelo programa de melhoramento genético (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018).



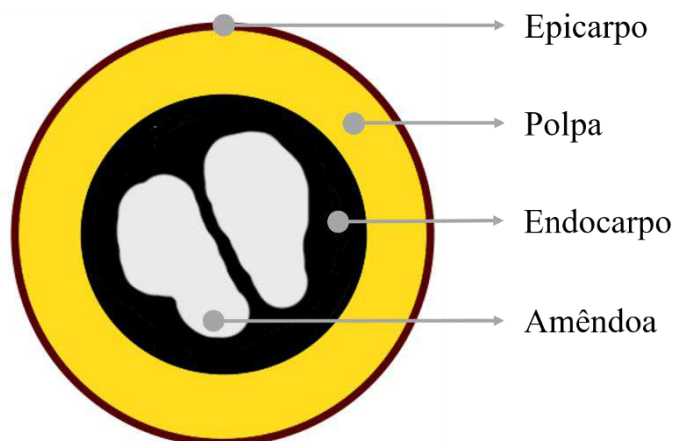
**Figura 2.2.** Produtividade anual da macaúba (400 plantas·ha<sup>-1</sup>) comparada a outras oleaginosas. Adaptada: (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018).

A implantação de culturas energéticas em propriedades rurais gera a preocupação de um possível agravamento da já tão inquietante segurança alimentar, uma vez que essas propriedades deixariam de produzir alimentos para cultivar matérias-primas energéticas (GEORGIS, GLANTZ, 2013). Portanto, a integração entre a produção de alimento e energia em propriedades rurais é um fator determinante para equilibrar a produção de energia e alimento (MOREIRA, S.L.S., PIRES, *et al.*, 2018, ROMANO, 2010). Nesse sentido, a cultura de macaúba tem como diferencial o potencial para integração de um sistema de lavoura, pecuária e floresta. A integração entre as cultura da macaúba e do café, por exemplo, aumenta a umidade do solo e a produtividade do café integrado (MOREIRA, S.L.S., PIRES, *et al.*, 2018). Este sistema pode ser uma alternativa futura para a agricultura, pois se espera a elevação da temperatura e diminuição da pluviosidade se medidas ambientais enérgicas não forem implementadas. Da mesma forma, a macaúba melhora a qualidade do solo e das pastagens em um consórcio com a pecuária, possibilitando inclusive, recuperar áreas de pastagem em processo de erosão (MOTOIKE, CARVALHO, *et al.*, 2013). Portanto, a inserção da cultura da macaúba pode ser feita de tal forma a não agravar a competição entre a produção de alimento e energia.

O foco desta seção da revisão bibliográfica é mostrar as potencialidades do uso da macaúba em várias aplicações tais como, alimentação humana e animal, produção de

cosméticos, materiais, biocombustíveis e energia, ressaltando assim as características desta matéria-prima, determinantes desta versatilidade.

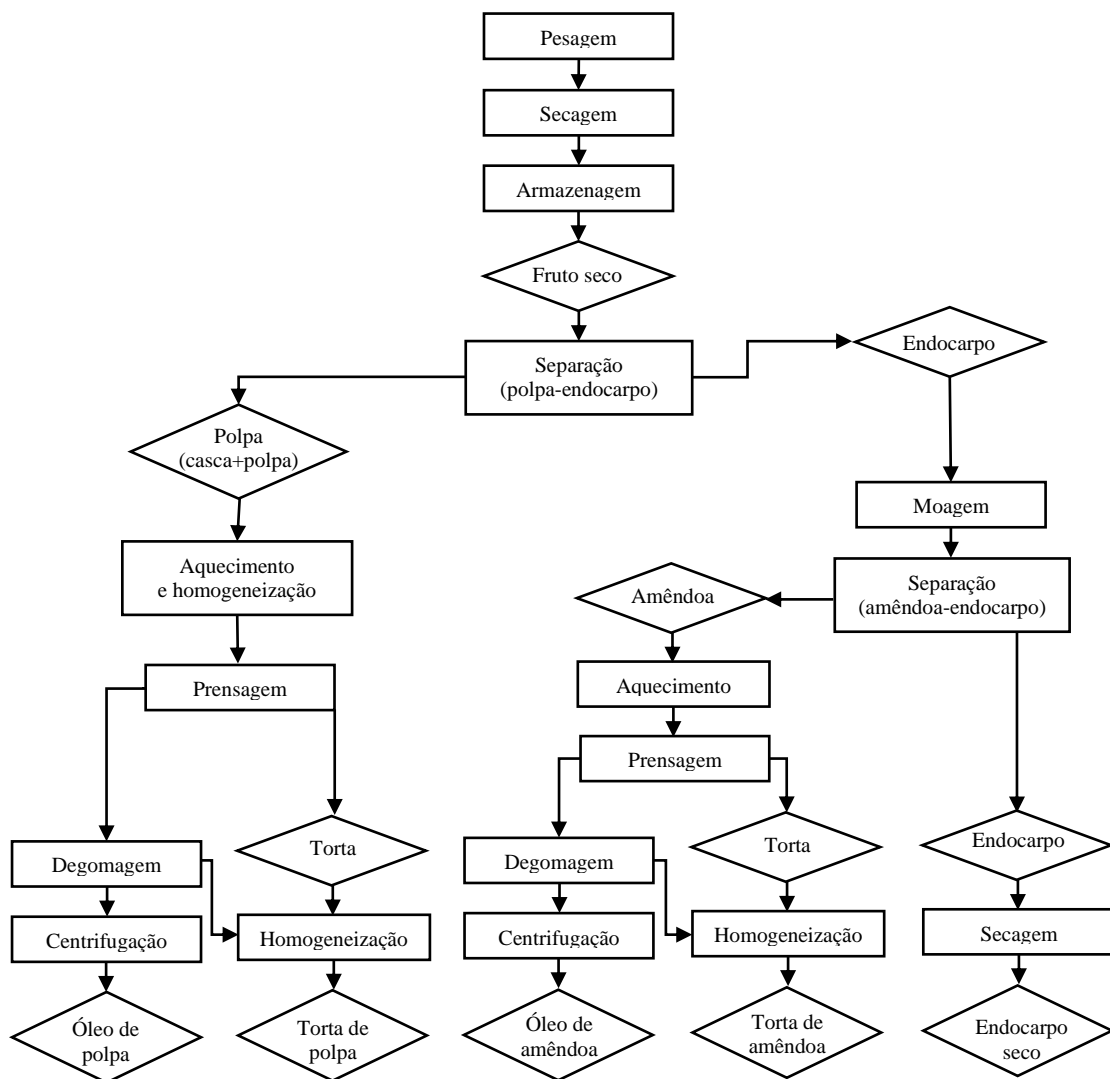
O fruto da macaúba é comestível, possui de 3 e 5 cm de diâmetro, e é constituído de epicarpo (20%), polpa (40%), endocarpo (33%) e amêndoa (7%). O óleo constitui cerca de 75% da polpa e 65% da amêndoa (BERTON, 2013). A Figura 2.3 ilustra cada uma dessas parte em um corte interno do fruto da macaúba.



**Figura 2.3.** Representação das partes de um fruto de macaúba.

Partindo do fruto da macaúba, uma sequência de operações unitárias simples é realizada para obter-se os óleos da polpa e da amêndoa, suas respectivas tortas e o endocarpo separados. Inicialmente, o fruto é seco em tambor rotativo e processado em um despulpador que consiste em um rotor com um eixo de barras metálicas. Essa operação divide o fruto em duas correntes, uma corrente contendo o epicarpo e a polpa (74%), que é separada através de uma peneira, e outra contendo os endocarpos intactos (26%). Envia-se a corrente do epicarpo e polpa para a produção do óleo de polpa em um vaso com homogeneizador e aquecimento à 60 °C para romper as células e liberar o óleo, coagular as proteínas e tornar a carga fluida para a etapa de filtração. A filtração acontece em uma prensa mecânica de alimentação contínua, que separa uma corrente rica em óleo e a torta de polpa. Posteriormente, destina-se a corrente rica em óleo para um tanque de degomagem com solução aquosa de  $H_3PO_4$  e uma centrífuga para remover a goma e os sólidos em suspensão, clarificando o óleo de polpa (SILVA, G.C.R., ANDRADE, 2013). A Figura 2.4 ilustra o diagrama em blocos das operações unitárias do pré-processamento

do fruto de macaúba para a obtenção dos óleos de polpa e amêndoa, suas respectivas tortas e endocarpo.



**Figura 2.4.** Diagrama de blocos do pré-processamento da macaúba. Adaptado: (SILVA, G. C. R.; ANDRADE, 2013)

O endocarpo separado na primeira etapa de processamento passa por um moinho de martelos para liberar a amêndoa interna. O endocarpo e as amêndoas são separados em mesas vibratórias por diferença física ou em tanque de decantação com solução salina. A corrente de amêndoas segue pelo mesmo processo de extração do óleo da polpa, com as etapas de aquecimento, prensagem, degomagem e centrifugação (SILVA, G.C.R., ANDRADE, 2013). Além dos óleos, o processamento da macaúba gera alguns coprodutos de interesse comercial, tais como as tortas de polpa e amêndoa e o endocarpo.

A Tabela 2.1 apresenta os principais parâmetros da caracterização dos resíduos da macaúba.

**Tabela 2.1.** Principais parâmetros de caracterização dos coprodutos da macaúba

Coproducto	Lignina (% m/m)	Análise Química Imediata (% m/m)			Análise Elementar (% m/m)		
		MV	CF	CZ	C	H	N
Torta de polpa	29,25	84,88	11,64	3,47	43,84	7,42	0,88
Torta de amêndoa	32,70	82,46	13,27	4,25	45,00	7,41	0,56
Endocarpo	31,67	76,00	22,45	1,54	48,00	6,19	6,35

Coproducto	Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	Poder Calorífico		Densidade Energética (GJ m <sup>-3</sup> )
		Superior (MJ kg <sup>-1</sup> )	Inferior (MJ kg <sup>-1</sup> )	
Torta de polpa	344,4	18,58	15,23	5,25
Torta de amêndoa	284,3	23,09	19,24	5,48
Endocarpo	500,6	20,45	17,09	8,56

Onde: MV = Materiais Voláteis; CF = Carbono Fixo; CZ = Cinzas; C = Carbono; H = Hidrogênio; N = Nitrogênio

Fonte: (EVARISTO, MARTINO, *et al.*, 2016)

As tortas obtidas após a extração do óleo da polpa e da amêndoa possuem alto valor nutritivo, torta de amêndoa alcança até 50% de proteínas, e a torta da polpa tem teores de vitaminas e sais minerais comparado às frutas tropicais (HERNÁNDEZ, HERNÁNDEZ, *et al.*, 2013, RAMOS, RAMOS FILHO, *et al.*, 2008, TRENTINI, OLIVEIRA, *et al.*, 2016). A cultura da macaúba pode atingir produtividade de 10.000 kg·ha<sup>-1</sup>·ano<sup>-1</sup> de torta de polpa e 1.700 kg·ha<sup>-1</sup>·ano<sup>-1</sup> de torta de amêndoa. Essas tortas podem ser destinadas à nutrição animal (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018).

Diversos trabalhos demonstram o potencial da torta de amêndoa como alternativa para a nutrição de animais, com ganhos econômicos e ambientais. Um estudo em caprinos mostrou que a digestão dos animais não foi significativamente alterada com a inserção de 10% em massa de torta de macaúba na dieta (SANTOS, AZEVEDO, *et al.*, 2017). Na dieta de suínos, a inserção de 20% de torta de amêndoa de macaúba promoveu ganhos econômicos e ambientais para a produção de carne (ALI, VAN ZANTEN, *et al.*, 2017). Em cordeiros, a inserção de 30% de torta de macaúba na dieta não diminuiu a ingestão de ração e o desempenho dos animais (AZEVEDO, RUFINO, *et al.*, 2013). Estudos revelaram que o coproduto é cerca de 15% mais barato que a ração convencional, logo o seu uso proporciona economia com a alimentação. Além disso, o uso desse coproduto

diminui em 10% o uso da terra por unidade funcional de produção de carne, o que reduz a competição entre produção agrícola para alimentos e ração animal. Outro ganho ambiental do uso da torta de amêndoa na dieta de suínos é a redução de 7% nas emissões de GEE da produção da proteína animal (ALI, VAN ZANTEN, *et al.*, 2017). Pelos estudos da inserção de macaúba na dieta de vários animais, a integração de uma unidade de criação de animais à biorrefinaria em pequena escala de macaúba pode ser uma oportunidade para agregar valor aos coprodutos, além de reduzir o impacto por emissões de GEE e mudança de uso de terra (MUT) decorrentes da produção agrícola para nutrição animal.

O endocarpo da macaúba pode ser usado para a produção de carvão para energia térmica ou como material de alto valor agregado para processos adsorptivos e catalíticos. O carvão vegetal proveniente da macaúba tem rendimento de 27% da massa original do endocarpo, e pode ser aplicado na própria biorrefinaria, gerando economia pela cogeração de energia (EVARISTO, MARTINO, *et al.*, 2016). Esse material tem alta concentração de carbono, baixo teor de cinzas e enxofre e capacidade calorífica que superam o carvão de eucalipto, o mais utilizado pela indústria (GUILHEN, MAŠEK, *et al.*, 2019, SILVA, G.C.R., ANDRADE, 2013). A Tabela 2.2 dispõe a comparação de algumas características entre o carvão de endocarpo de macaúba e de eucalipto.

**Tabela 2.2.** Propriedades dos carvões de endocarpo de macaúba e de eucalipto.

<b>Parâmetro</b>	<b>Carvão do endocarpo de macaúba</b>	<b>Carvão de eucalipto</b>
Materiais voláteis (%)	12,74	18,92
Cinzas (%)	3,84	0,80
Carbono fixo (%)	83,43	80,29
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1.007	351,0
Poder calorífico superior (MJ/kg)	32,88	31,98
Densidade energética (GJ/m <sup>3</sup> )	33,11	11,22
Referência	(EVARISTO, MARTINO, <i>et al.</i> , 2016)	(NEVES, PROTÁSIO, <i>et al.</i> , 2011)



Usado como adsorvente, o carvão do endocarpo da macaúba produzido à 350 °C e ativado por CO<sub>2</sub> removeu mais de 99% do urânio de uma corrente aquosa de uma usina nuclear. Explica-se o sucesso do material adsorvente pelo desenvolvimento de uma estrutura altamente porosa com a ativação (643 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) e pela formação superficial de grupos funcionais hidroxilas, carbonilas e carboxilas, responsáveis pelo fenômeno de quimiossorção (GUILHEN, 2018). Como suporte catalítico, aplicou-se o carvão ativado no HDT do óleo de polpa da macaúba, com desempenho superior ao catalisador suportado em carvão ativado comercial. O processo alcançou 98,4% em massa de desoxigenação, usando 10% Co/C, sob 350 °C e 30 bar de H<sub>2</sub>. O endocarpo seria uma matéria-prima de baixo custo para a produção de adsorventes e catalisadores, que agregaria valor ao coproduto e poderia ser reaplicado em processos da biorrefinaria de macaúba (MOREIRA, REZENDE, *et al.*, 2020).

O óleo da polpa é composto principalmente de ácido oleico C18:1 (55,82% m/m), ácido palmítico C16:0 (18,78%) e ácido linoleico C18:2 (16,07%), sendo que cerca de 78% dos ácidos graxos são insaturados e de cadeia longa (>C16). O óleo da amêndoa é composto principalmente de ácido láurico C12:0 (41,85%), ácido oleico C18:1 (22,83%) e de ácido mirístico C14:0 (10,24%), sendo que 70,41% da composição consiste em ácidos graxos saturados e de cadeia curta (<C16). Os perfis de ácidos graxos são importantes para definir aplicabilidade de cada óleo, bem como os dados de composição de alimentação na simulação do processo, tópicos que serão discutidos posteriormente. A Tabela 2.3 descreve o perfil de ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de macaúba.

O óleo da polpa de macaúba também pode ser comercializado como óleo de mesa. Suas características de acidez, estabilidade e teor de ácidos graxos insaturados e polinsaturados são semelhantes aos óleos de girassol, palma e oliva. Além disso, o óleo de polpa de macaúba contém inúmeras substâncias de interesse econômico e nutricional, como tocoferóis, fitoesteróis, carotenoides, flavonoides e vitamina C (COIMBRA, JORGE, 2012, TRENTINI, OLIVEIRA, *et al.*, 2016). A atividade equivalente de retinol (RAE) da macaúba (510 µgRAE/100g) é superior a várias frutas e hortaliças tropicais, como a acerola (325 µgRAE/100g), o espinafre (458 µgRAE/100g) e a couve (500 µgRAE/100g), sendo que a RAE é a unidade para conversão dos carotenoides precursores da vitamina A. Em suma, os antioxidantes presentes no óleo de macaúba garantem a estabilidade do produto, além de terem efeitos positivo na saúde humana. (AMAYA, KIMURA, *et al.*, 2008, VALÉRIO, CELAYETA, *et al.*, 2019).

**Tabela 2.3.** Perfil de ácidos graxos dos óleos de macaúba.

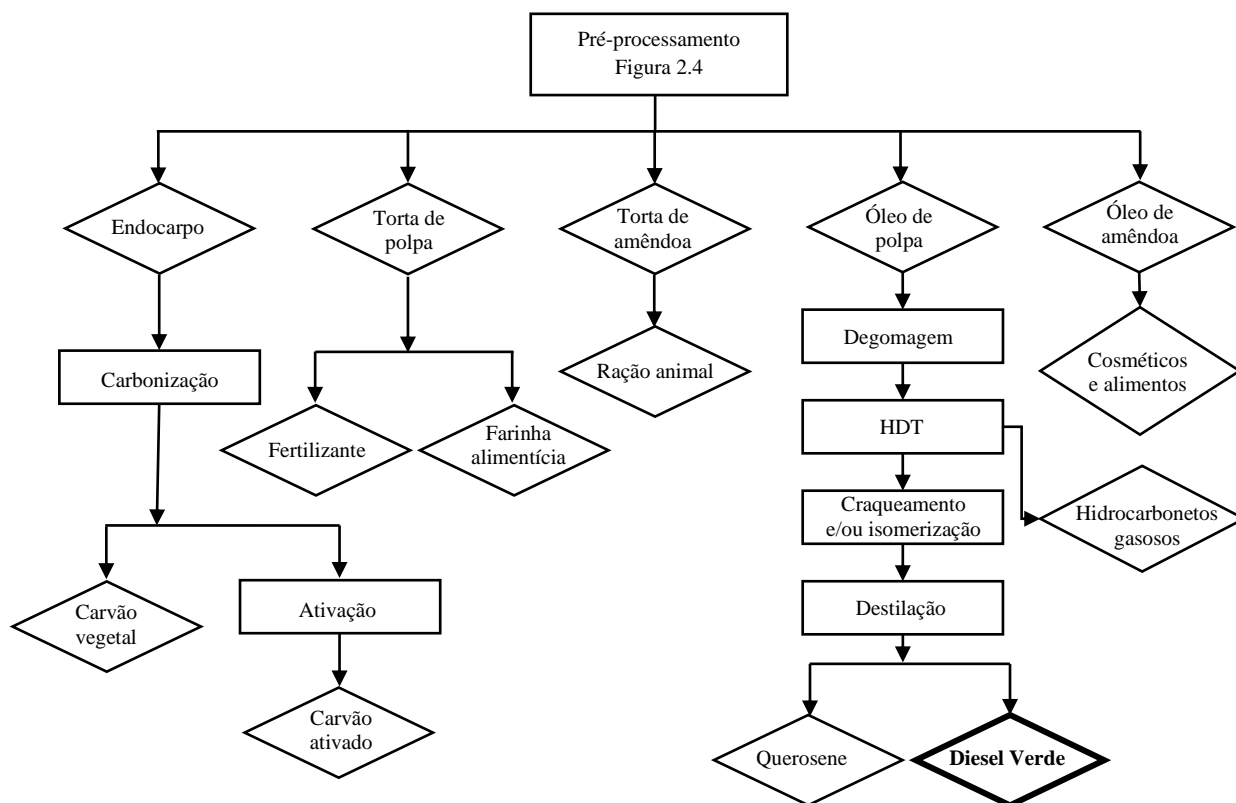
Ácido Graxo	Abreviação	Óleo da polpa % (m/m)	Óleo da amêndoa % (m/m)
Ácido caprílico	C8:0	<0,01	5,29
Ácido cáprico	C10:0	<0,01	3,67
Ácido láurico	C12:0	0,59	41,85
Ácido mirístico	C14:0	0,28	10,24
Ácido pentadecílico	C15:0	0,14	<0,01
Ácido palmítico	C16:0	18,78	9,36
Ácido palmitoleico	C16:1	3,20	<0,01
Ácido esteárico	C18:0	2,62	3,34
Ácido oleico	C18:1	55,82	22,83
Ácido linoleico	C18:2	16,07	3,41
Ácido araquídico	C20:0	0,11	<0,01
Ácido gadoleico	C20:1	1,18	<0,01
Ácido eicosadienóico	C20:2	1,22	<0,01
Saturados de cadeia curta <C16:0		19,79	70,41
Saturados de cadeia longa >C16:0		2,73	3,34
Insaturados		77,49	26,24

Fonte: (SILVA, L.N., FORTES, *et al.*, 2016)

O óleo de amêndoa tem aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos e alimentos, sendo composto majoritariamente por ácidos saturados e de cadeia carbônica curta, semelhante ao óleo de palmiste, o que o confere maior valor agregado do que o óleo de polpa (BELTRÃO, OLIVEIRA, 2007, MAGALHÃES, TAVARES, *et al.*, 2020). O mercado de cosméticos de óleo de amêndoa, embora tenha potencial de crescimento, ainda é pequeno no Brasil, contando apenas com uma empresa produtora (MACAUBA BRASIL, 2020). Já o potencial mercado alimentício do óleo de amêndoa é significativo, entrando na composição de uma gama de produtos alimentícios. Anualmente, o Brasil importa cerca de 17 mil toneladas do óleo de palmiste, principalmente da Indonésia, Malásia e Colômbia (MDIC, 2020). No entanto, há um movimento global liderado pela União Europeia para o consumo de óleos de palma ou equivalentes com certificação de sustentabilidade, visto que a palma é cultivada em regiões de floresta tropical, e pode

competir pelo bioma nativo. Portanto, o óleo de amêndoa de macaúba pode suprir um futuro mercado de óleos com certificação ambiental (GESTEIRO, GUIJARRO, *et al.*, 2019).

A Figura 2.5 apresenta um diagrama com as diversas aplicações dos derivados do fruto da macaúba que foram citadas neste estudo.



**Figura 2.5.** Diagrama de blocos do processamento da macaúba.

Como pode-se observar, a biorrefinaria de macaúba é capaz de fornecer uma gama de coprodutos proveniente de resíduos do pré-processamento. Entretanto, o foco deste trabalho é a avaliação da viabilidade técnica e econômica de uma biorrefinaria em pequena escala, tendo como processo principal o HDT do óleo de polpa da macaúba para a produção de diesel verde, além de processos secundários para a produção de coprodutos tais como as tortas de polpa e amêndoa, óleo de amêndoa, carvão vegetal e carvão ativado.

## **2.2. Biorrefinaria em pequena escala: diminuir a escala e aumentar o impacto socioeconômico e ambiental**

Por que estudar processos em pequena escala? Responder este questionamento é exigência fundamental para a validação desta dissertação. Biorrefinarias em pequena escala conseguem explorar fontes pequenas e descentralizadas de biomassa, reaproveitar resíduos de uma forma eficiente, reduzir custos com logística entre o campo e a cidade, e satura menos o mercado com seus produtos do que a grande escala. Além disso, esse modelo de biorrefinaria tem impacto social positivo ao se utilizar mão-de-obra da agricultura familiar, e, se planejado de forma eficiente, pode ser financeiramente mais interessante que o atual modelo produtivo, que é baseado na economia de escala (BRUINS, SANDERS, 2012). Existem no Brasil biorrefinarias em escala piloto e pequena escala para a extração dos óleos da macaúba e geração de coprodutos como as tortas e endocarpo (INOCAS, 2021). No entanto, não há estudos na literatura que avaliem a viabilidade técnico-econômica de biorrefinaria de macaúba com processos industriais mais complexos e tecnológicos como o HDT de óleos vegetais, lacuna essa que pretende ser preenchida por este estudo.

Todavia, existem muitas incertezas no campo tecnológico, comercial, organizacional e social para a implementação de uma biorrefinaria de macaúba no Brasil. Dentre essas incertezas, destaca-se a busca pelo melhoramento genético da macaúba como cultura com alta densidade energética, além do investimento em uma rede de laboratórios certificados para a análise do combustível produzido. Há um menor grau de incerteza no âmbito organizacional e social, visto que as universidades, a indústria e o governo têm grupos de pesquisas, iniciativas e políticas públicas para o PD&I de biocombustíveis, além do apoio da sociedade civil (DE SOUZA, MENDES, *et al.*, 2018). Portanto, o engajamento e a coordenação de todos esses grupos podem minimizar as incertezas existentes, e o presente estudo contribui para identificar cenários favoráveis para a implementação dessa indústria no Brasil.

Instituído pela Lei Federal nº 13.576 de 2017, o RenovaBio é a política pública mais recente para incentivar a produção de biocombustíveis no Brasil. O programa estabelece metas anuais de descarbonização para o setor de combustíveis, de forma a incentivar o aumento da produção e da participação dos biocombustíveis na matriz energética de transportes do país, além de contribuir para o cumprimento dos compromissos firmados

pelo Brasil no Acordo de Paris. No programa, cada biorrefinaria recebe uma nota de eficiência inversamente proporcional às emissões de GEE do processo de produção do biocombustível, gerando ativos ambientais CBIO, unidade equivalente a uma tonelada de CO<sub>2</sub>. Esses ativos são vendidos às empresas distribuidoras de combustíveis, as quais compram uma cota proporcional às suas participações no mercado de combustíveis fósseis, e o excedente dos créditos são oferecidos a investidores na bolsa de valores (BRASIL, 2017c). O Ministério do Meio Ambiente estima que até 2030 as biorrefinarias brasileiras tenham uma receita extra de 2,6 bilhões de reais por ano com a venda dos ativos ambientais (BRASIL, 2020a).

Embora existam políticas públicas vanguardistas para o desenvolvimento da indústria de biocombustíveis em países em desenvolvimento, essas parecem estar voltadas às grandes empresas de energia, e não para o favorecimento de pequenos empreendimentos rurais de forma descentralizada (GEORGIS, GLANTZ, 2013). Essa tendência monopolizadora é observada nos setores de bioetanol e biodiesel no Brasil, nos quais as quatro maiores empresas produtoras de bioetanol e as seis maiores empresas produtoras de biodiesel dominam aproximadamente 50% de cada mercado, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (ANP, 2020a).

Considerando este cenário, a implantação descentralizada de biorrefinarias para a produção de diesel verde precisa desenvolver um modelo de produção com culturas altamente produtivas, que minimizem as limitações para clima, relevo, solo e mecanização, para assim viabilizar sua implementação por pequenos produtores e em cooperativas por todo o Brasil. Ainda que sem incentivos públicos, a biorrefinaria em pequena escala tem potencial para desenvolver de forma rápida o meio rural, descentralizando o setor agroindustrial, e gerando emprego e renda no interior do país. Com isso, o pequeno produtor pode agregar valor à matéria-prima produzida em sua propriedade, gerando energia, combustíveis, ração animal e alimentos para o consumo da propriedade e do mercado local (MAYER, BRONDANI, *et al.*, 2016).

Para que isso seja possível, iniciativas como o Projeto de Lei nº 7.863/2017 apresentado na Câmara dos Deputados em Brasília precisariam ser validadas. O projeto visava romper a centralização das atividades de comercialização de combustíveis estabelecida pela Resolução ANP nº 41/2013. Essa Resolução da ANP impede que o produtor de biocombustível venda o seu produto aos postos ou aos consumidores finais sem antes passar pelas centrais de distribuição. A ANP alega que a descentralização desse

comércio aumentaria os custos com a fiscalização da qualidade dos combustíveis, bem como a possibilidade de fraudes fiscais e de adulteração do produto. No entanto, essa medida impede a produção descentralizada e em pequena escala de biocombustíveis, e impõe uma logística pouco inteligente dos produtos até os centros de distribuição e de volta aos consumidores finais. No fim de 2017, o RenovaBio foi instituído sem regulamentar a produção descentralizada e em pequena escala de biocombustíveis (ANP, 2013, BRASIL, 2017b, c).

A Resolução ANP nº 58/2014 é outra barreira ao desenvolvimento de biorrefinarias em pequena escala por pequenos produtores de macaúba. Dentre muitas outras exigências, o inciso V do artigo 11 exige que a pessoa jurídica tenha capital social de 4,5 milhões de reais para a outorga da autorização para a produção de biocombustível (ANP, 2014). A capacidade financeira das iniciativas de pequeno porte da cadeia produtiva da macaúba no Brasil pode incapacitar o aporte desse recurso inicial. A Cooper Riachão, uma das primeiras cooperativas de coletores de macaúba no norte de MG, além de comprar a macaúba dos pequenos produtores, dividiu o lucro anual entre as 400 famílias cooperadas, gerando uma participação nos lucros de R\$ 650 por família no ano de 2015 (EMATER, 2017). Em um cenário futuro de produção de biocombustíveis derivados da macaúba, essas cooperativas provavelmente seriam apenas fornecedores de matéria-prima para um empreendimento de grande porte do setor monopolizado de biocombustíveis, e lucrariam a menor parte da cadeia de valor da biorrefinaria.

Mesmo não tendo os melhores índices financeiros, pequenos negócios geram grande impacto social na comunidade ao seu redor. Esse tipo de negócios possui uma responsabilidade social corporativa genuína, que mesmo não retornando os mesmos ganhos financeiros da grande escala, é sustentada por fatores como vínculos coletivos e desejos de atender às demandas sociais e comunitárias. Segundo CAMPBELL, PARK (2017), empresas em pequena escala conseguem assumir investimentos de risco com mais facilidade, resultando em mais inovação e desenvolvimento profissional dos trabalhadores. Nesse sentido, a biorrefinaria em pequena escala pode desenvolver o meio rural longe dos complexos agrícolas brasileiros, e atender às demandas sociais da comunidade como uma missão empresarial em prol do coletivo.

É importante ressaltar que processos de alta demanda energética e tecnológica podem ser inviáveis para a biorrefinaria em pequena escala (BRUINS, SANDERS, 2012). Isso pode acontecer na biorrefinaria de macaúba com o processo de produção de hidrogênio,

o qual é intensivo em energia. Embora não avaliado neste estudo, um modelo de biorrefinaria que pode superar essa desvantagem consiste no pré-processamento da macaúba em uma rede de biorrefinarias em pequena escala, envolvendo processos menos intensivos. Nesse modelo, o processo de HDT do óleo refinado acontece em uma planta central em larga escala, com a matéria-prima pré-processada nas unidades em pequena escala (KIM, DALE, *et al.*, 2019).

Esse modelo foi usado em uma análise técnica, econômica e ambiental de um sistema de biorrefinarias em pequena escala descentralizadas que transformam os restos agrícolas de milho em peletes de biomassa lignocelulósica, e enviam o material à produção de etanol de segunda geração em uma biorrefinaria de grande escala nos Estados Unidos. Os custos de investimento por litro de etanol produzido anualmente para o sistema de produção descentralizada foram na faixa de US\$ 0,71 a US\$ 1,15, enquanto de uma biorrefinaria centralizada foi de US\$ 1,98. O preço mínimo de venda do etanol da biorrefinaria descentralizada também foi menor que a centralizada (HUMBIRD, DAVIS, *et al.*, 2011, KIM, ZHANG, *et al.*, 2018). Realizou-se um estudo semelhante em um processo de produção de hidrocarbonetos combustíveis a partir de bio-óleo da pirólise de restos agrícolas de milho (LI, QI, HU, 2014). A peletização e a pirólise aumentam a densidade energética da biomassa, garantindo economia na logística do material até a unidade central de processamento. E a economia de escala da planta central viabiliza o processo principal altamente tecnológico e intensivo em energia.

Embora não seja beneficiada pela economia de escala, a biorrefinaria em pequena escala pode explorar suas potencialidades e se tornar tão economicamente viável quanto a de grande escala. A principal desvantagem da pequena escala é inerente à economia de escala proporcionada pelas grandes instalações, que compram insumos em quantidade e ganham em preço, além de diluir investimentos de P&D, propaganda, administração e mão-de-obra especializada. A economia de escala também garante processos com maiores conversões, mais fáceis de serem operados e com melhor aproveitamento energético em processos que demandam muita energia. Todavia, a biorrefinaria em pequena escala possui vantagens que podem ser aproveitadas para se tornar atrativa no âmbito econômico, ambiental e social (BRUINS, SANDERS, 2012).

BRUINS & SANDERS (2012) fizeram um levantamento das principais vantagens da pequena escala, são elas: (i) Diminuição do transporte de matéria prima do campo e de produtos até o mercado, visto que a planta pode ser instalada próxima do campo e de um

polo consumidor; (ii) Melhor reuso de materiais, água, minerais, CO<sub>2</sub> e energia, além de diminuir custos com gerenciamento de resíduos, pois estes podem ser retornados ao campo sem grandes custos com logística; (iii) Construção e valorização da cadeia produtiva da agricultura familiar, que pode se tornar a principal fornecedora de matéria-prima de qualidade, com o pequeno produtor recebendo diretamente os benefícios da indústria de pequena escala, como a valorização do seu produto e empregos locais; (iv) Maior possibilidade de estocagem de matéria-prima pré-processada para prolongar a campanha durante todo o ano, em vez de apenas nos períodos de safra; (v) Facilidade para atrair investimentos e fomentar a inovação, devido aos baixos riscos de investimento associados a plantas de pequena escala em relação aos riscos associados às plantas de grande escala; e à maior viabilidade para testar inovações e fazer ajustes, justamente pela menor dimensão do empreendimento; (vi) A produção em pequena escala satura menos o mercado com seus produtos do que as grandes indústrias, o que altera menos os preços atribuídos aos bens produzidos; (vii) Possibilidade de suprir a demanda energética da planta em pequena escala e até mesmo comercialização da produção excedente, a partir do aproveitamento dos resíduos da cultura para cogeração de energia e produção de biogás.

Os coprodutos cumprem um papel importante para a viabilidade da pequena escala. Uma análise técnico-econômica de biorrefinarias em pequena escala de cana-de-açúcar mostrou que a venda de coprodutos pode garantir a produção do bioetanol de forma descentralizada. A produção do biocombustível em pequena escala teve o menor índice de rentabilidade dentre os produtos derivados da cana-de-açúcar, por ter alto custo de investimento e baixo valor de mercado, caso sua comercialização fosse legalmente possível. O estudo concluiu que a produção dos demais produtos, o melado, o açúcar mascavo, o *schmier* e a cachaça sustentam financeiramente a produção de bioetanol. Nesse cenário, o etanol foi produzido com a destilação da corrente de rejeito da produção de cachaça. Dessa forma, o caldo da cana pode ser destinado para a fabricação dos produtos mais rentáveis. No entanto, mesmo que ainda não possa ser comercializado, o biocombustível pode conferir autonomia energética à propriedade, podendo ser utilizado no transporte dos demais produtos, nos maquinários agrícolas e na geração de energia elétrica (MAYER, HOFFMANN, *et al.*, 2020). Portanto, nesse mesmo sentido, o diesel verde pode ser produzido com o excedente de óleo de polpa e amêndoa que não foi absorvido como produto de maior valor agregado pela indústria farmacêutica e



alimentícia. Ademais, a produção de diesel verde pode ser viabilizada pela venda dos coprodutos, ou mesmo utilizada localmente pelos agricultores envolvidos com a biorrefinaria.

Uma simulação de produção de hidrocarbonetos combustíveis por HDT do óleo de pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) chegou à conclusão semelhante, ao mostrar que o preço mínimo de venda dos hidrocarbonetos biocombustíveis pode cair 44% com a venda dos coprodutos da biorrefinaria. O estudo simulou dois cenários, uma biorrefinaria que processava o óleo de pinhão-mansão, e outro cenário que partia do fruto inteiro como matéria-prima. Esse último cenário exige mais etapas no processo, o que aumenta também o custo de capital da planta, uma vez que são necessários mais equipamentos e área de instalação. No entanto, o custo operacional é reduzido, visto que se pode produzir energia térmica com os resíduos do fruto, além da venda dos coprodutos como fertilizantes, material energético e ração animal (WANG, W.C., 2016).

Neste sentido, é importante avaliar se a venda dos coprodutos pode garantir a viabilidade econômica da biorrefinaria em pequena escala de macaúba para a produção principal de diesel verde. Esta é uma lacuna a ser explorada no presente trabalho. Dessa forma, seria possível aproveitar a biomassa produzida em pequenas propriedades de forma descentralizada, e gerar nova fonte de renda e empregos em regiões de baixa renda média (MARCOSI, ORTIZ, *et al.*, 2015).

A potencialidade da descentralização promovida pela pequena escala também foi observada em uma biorrefinaria de açúcar e etanol de beterraba na Holanda. Esse estudo mostrou que a pequena escala pode ser mais atrativa que a grande escala, por produzir com menor demanda energética e pegada de carbono, ao economizar com transporte de matérias-primas, produtos e resíduos. A biorrefinaria em pequena escala consegue se instalar próximo ao campo, reduzindo custos e emissões de GEE pela logística de matéria-prima, e a proximidade viabiliza o retorno de resíduos lignocelulósicos às áreas de cultivo. Adicionalmente, a pequena escala reduz a logística dos produtos ao mercado consumidor dos produtos, resultando novamente em economia com logística e redução de emissões de GEE. Além disso, a pequena escala não provoca a saturação do mercado e consequente desvalorização dos produtos, evento comum em grandes escalas industriais (KOLFSCHOTEN, BRUINS, *et al.*, 2014).

Outra externalidade positiva que a biorrefinaria em pequena escala de macaúba pode trazer é a geração de emprego e o desenvolvimento rural onde outras políticas públicas não obtiveram sucesso. Um estudo foi realizado para avaliar os efeitos do Selo Combustível Social do PNPB no desenvolvimento de pequenos produtores de oleaginosas. O Selo garante redução de impostos e participação nos leilões de biodiesel para a empresa de biodiesel que comprar de 10% a 30% de sua matéria-prima de pequenos produtores, além de oferecer treinamento e assistência técnica. No entanto, como o Brasil é um país muito heterogêneo em aspectos do clima, qualidade do solo, acesso à informação e distribuição de renda, a efetividade dessa política pública também foi dependente desses fatores. Em geral, os médios a grandes produtores de soja (>50 ha) de regiões com condições favoráveis à agricultura foram os mais beneficiados pela política, não atingindo os pequenos agricultores de subsistência, de regiões mais áridas ou distante das biorrefinarias do centro-sul do país (MARCOSSI, ORTIZ, *et al.*, 2015).

Nesse sentido, a biorrefinaria de macaúba em pequena escala pode ser capaz de adentrar o interior do país, onde outras políticas públicas não obtiveram êxito, e englobar o pequeno produtor rural na cadeia de valor da indústria. Como mencionado anteriormente, o beneficiamento da macaúba gera vários coprodutos e a cultura é resistente aos diferentes climas e solos, altamente produtiva e dependente de mão-de-obra, gerando empregos e renda extra no interior rural do país.

### **2.3. HDT: Da refinaria de petróleo para a biorrefinaria.**

O processo de HDT transforma os triglicerídeos do óleo vegetal em hidrocarbonetos do mesmo tamanho dos ácidos graxos constituintes, por meio de um processo catalítico com excesso de H<sub>2</sub> em um reator de leito fixo sob moderada temperatura (300 – 400 °C) e pressão (1 – 18 MPa). Posteriormente, a corrente de produtos é separada em corrente gasosa e líquida em uma torre esgotadora sob alta pressão. Os subprodutos gasosos como o propano são separados e podem ser retroalimentados na produção de hidrogênio, e o hidrogênio excedente é retroalimentado no reator, já a corrente líquida pode ser craqueada para a produção de hidrocarbonetos na faixa do nafta, querosene e/ou diesel, biocombustíveis que tem as moléculas idênticas aos combustíveis fósseis equivalentes (BEZERGIANNI, 2013, WANG, W.C., 2016).

No presente estudo, utilizou-se o HDT de óleos vegetais como o processo principal de uma biorrefinaria em pequena escala de macaúba. Pretende-se testar a viabilidade técnico-econômica desde modelo, bem como o impacto ambiental do produto gerado, e áreas propícias para a implantação cada escala dessa biorrefinaria no Brasil.

Na perspectiva de aproveitar a potencialidade climática e geográfica do Brasil no cultivo de oleaginosas, em 2004 o governo federal, no mandato de Luiz Inácio Lula da Silva, lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) (BRASIL, 2005). Por meio do PNPB, o Brasil vem inserindo gradativamente alíquotas de biodiesel no diesel convencional derivado de petróleo, atingindo 13% em 2020 (ANP, 2020a). No entanto, a presença de oxigênio na cadeia carbônica dos ésteres do biodiesel diminui o poder calorífico, as propriedades de ignição e a estabilidade oxidativa desse biocombustível, além de ter alta emissão de NO<sub>x</sub>, os quais são gases com alto potencial de aquecimento global (JIMENEZ; CROCKER, 2012). Outra rota de produção de biocombustíveis a partir de óleo vegetal é o processo termocatalítico de pirólise. No entanto, a pirólise geralmente possui mecanismos cinéticos complexos, de difícil controle, que geram inúmeros compostos oxigenados tóxicos, o que demanda muitas etapas de purificação, e inviabiliza o processo (SHARIFZADEH, SADEQZADEH, *et al.*, 2019).

Contornando as desvantagens dos biocombustíveis produzidos por transesterificação e pirólise, o diesel verde é produzido em um processo com mecanismos bem elucidados e mais seletivo do que a pirólise, com excelentes parâmetros de qualidade, estável à oxidação diferentemente do biodiesel, e com satisfatórias propriedades de ignição. Além disso, tanto o diesel verde quanto os demais biocombustíveis produzidos por HDT de óleos vegetais possuem moléculas idênticas às encontradas nos combustíveis fósseis, logo pode ser misturado em qualquer proporção ao diesel fóssil (SONTHALIA, KUMAR, 2019).

As vantagens do processo de HDT de óleos vegetais permitem que os biocombustíveis *drop-in* produzidos sejam inseridos no mercado sem grandes mudanças estruturais na rede de logística e armazenamento de combustíveis. A compatibilidade do biocombustível na infraestrutura existente é um fator importante para a implementação de um novo processo produtivo. A título de comparação, somente nos Estados Unidos a infraestrutura de armazenamento e distribuição de combustíveis existente equivale a mais de 12 trilhões de dólares, maior que o atual produto interno bruto brasileiro (CROCKER,

2011, JIMENEZ, CROCKER, 2012). Além disso, com um único processo catalítico versátil ou acoplado a uma etapa de craqueamento, o HDT de óleos vegetais pode produzir uma gama de biocombustíveis desde a faixa de nafta, passando pelo combustível de aviação até o diesel (BEZERGIANNI, 2013).

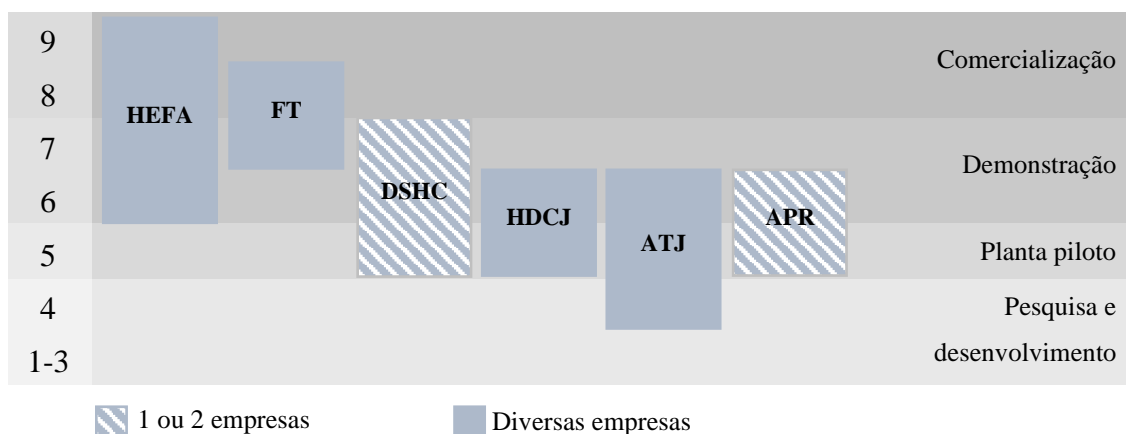
Em 2006, a Petrobras desenvolveu um processo de HDT de óleos vegetais coprocessado com cargas fósseis em um reator de HDT, depositando patentes desenvolvidas no CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) do processo intitulado H-Bio. Em seguida, comprovou-se a viabilidade técnica e comercial do novo combustível com conteúdo renovável de 5% (diesel R5) a 12% (diesel R12) na Refinaria Gabriel Passos em Betim/MG (PETROBRAS, 2006). Contudo, a entrada do biocombustível no setor ficou estagnada por anos, esperando a regulamentação da ANP. A recente Resolução que trata da especificação do diesel verde descartou a sugestão da Petrobras para adicionar o diesel coprocessado (H-Bio) na definição de diesel verde, mesmo que considerando a porcentagem de conteúdo renovável (ANP, 2021, EPBR, 2021).

Tal medida vai na contramão da corrida mundial para aumentar a parcela de renováveis na matriz energética (IPCC, 2014b), e o processo inovador H-Bio ainda está fora da matriz energética nacional. A Empresa de Pesquisa Energética, o Ministério da Economia, a Petrobras e o Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás defendem que a regulamentação do diesel verde deve permitir a competição entre os biocombustíveis pela parcela reservada para o biodiesel por lei, com a possibilidade de aumento dessa parcela ao longo dos anos (EPBR, 2020, PETROBRAS, 2020). A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove) tem apresentado argumentos contrários à entrada da Petrobras no setor, com justificativas técnicas que não sustentam a tese defendida. À Petrobras interessa comercializar a alíquota de conteúdo renovável como diesel verde, e não todo o volume de diesel produzido, conforme argumento apresentado pela Abiove (ABIOVE, 2020). Por fim, ressalta-se a importância de o mercado de energia renovável ser regulado pela ANP de tal forma defender as causas socioambientais além das econômicas, com políticas públicas eficientes, e não apenas regidas por interesses econômicos.

Ao analisar o plano energético brasileiro até 2029, os combustíveis fósseis ainda serão a principal fonte primária de energia, a gasolina para veículos leves e o diesel para transporte de cargas. No entanto, combustíveis renováveis como o etanol e o biodiesel

aumentarão as suas contribuições na matriz energética ao longo da próxima década, impulsionados pelos tratados intergovernamentais para a redução de emissões de GEE. Nesse contexto, o diesel verde produzido pelo HDT de óleos vegetais terá um mercado em expansão, seja em um cenário orientado por combustíveis renováveis ou em um cenário ainda orientado por combustíveis fósseis, com aumento da demanda de 9% a 13% até 2029 (EPE, 2019).

Utilizando a metodologia proposta pela Iniciativa de Combustíveis Alternativos para a Aviação Comercial, um extenso estudo comparou a maturidade de diversas rotas de produção de hidrocarbonetos combustíveis de fontes renováveis, elencando-as de acordo com referências propostas pela Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM) (MAWHOOD, GAZIS, *et al.*, 2016). Nesse estudo, a rota de HDT de ésteres e ácidos graxos de óleos vegetais (HEFA) se destacou frente às rotas de produção por Fischer-Tropsch (FT), *direct sugar to hydrocarbon* (DSHC), *hydrotreated depolymerized cellulosic jet* (HDCJ), *alcohol to jet* (ATJ) e reforma em fase aquosa (APR). A rota HEFA atingiu o nível máximo do chamado *Fuel Readiness Level*, tendo sido testada em larga escala, e implementada em diversas plantas comerciais no mundo. A Figura 2.6 ilustra o nível de maturidade de cada rotas de produção de hidrocarbonetos combustíveis de fontes renováveis.



**Figura 2.6.** Nível de maturidade (*Fuel Readiness Level*) de diversas rotas de produção de hidrocarbonetos combustíveis de fontes renováveis.

Um estudo semelhante realizado por Wang e colaboradores concluiu que uma biorrefinaria de hidroprocessamento de ácidos graxos da macaúba para a produção de hidrocarbonetos combustíveis seria mais vantajosa que a mesma produção via intermediários de bioetanol de cana-de-açúcar ou via gaseificação e Fischer-Tropsch de

eucalipto. Essa biorrefinaria de macaúba teria um significativo impacto socioeconômico, gerando cerca de 17% mais empregos que as outras duas opções de biorrefinaria, dada a cultura de mão-de-obra intensiva. Não obstante, a produção do combustível renovável via HDT de ácidos graxos da macaúba dependeria menos de produtos importados, e impactaria até 4% a mais no produto interno bruto do país do que a produção com a cana-de-açúcar ou o eucalipto como matéria-prima (WANG, Z., KAMALI, *et al.*, 2019).

Semelhante ao resultado encontrado por WANG, Z., KAMALI, *et al.* (2019), o querosene de aviação produzido por HDT de óleo vegetal alcançou o menor PMV e a maior eficiência energética (75%) do que o produzido por Fischer-Tropsch de biomassa lignocelulósica ou por processos fermentativos e de isomerização de açúcares da cana-de-açúcar. O resultado está relacionado ao fato de as moléculas de ácidos graxos da matéria-prima serem muito semelhantes aos hidrocarbonetos combustíveis produzidos, demandando um menor nível de processamento (DIEDERICHS, ALI MANDEGARI, *et al.*, 2016). O HDT seguiu os parâmetros de GONG, SHINOZAKI, *et al.* (2012), em um reator de leito fixo de NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 350 °C, 3 MPa, velocidade espacial de 2 h<sup>-1</sup> e consumo de H<sub>2</sub> de 65,3 kg/t<sub>óleo</sub> para todo o processo (HDT e hidrocraqueamento). Na sequência do HDT, a corrente passava por um processo de craqueamento catalítico, produzindo principalmente bioquerosene de aviação (78%), com rendimento de 480 kg/t<sub>óleo</sub>, 3% de diesel e 19% de nafta. Parte expressiva do nafta produzido (55%) foi usada como matéria-prima da geração de H<sub>2</sub> por reforma a vapor, e conseqüentemente gerar energia térmica para operar uma turbina que supre totalmente a energia gasta na planta.

Um vasto estudo simulou em Aspen Plus alguns cenários para uma biorrefinaria que processa 500 kt ano<sup>-1</sup> de óleo de palma pelo processo de HDT. Os cenários combinam diferentes fontes de hidrogênio, fontes de eletricidade, tipos de matéria-prima e tipo de produto principal da planta, sendo que o cenário referência possui geração de H<sub>2</sub> por eletrólise, com energia elétrica do *grid* por 8000 h ano<sup>-1</sup>, óleo de pinhão manso como matéria-prima e bioquerosene de aviação como produto principal (ZECH, DIETRICH, *et al.*, 2018). A Tabela 2.4 apresenta cada uma das variações em relação à referência que compõem esses cenários.

**Tabela 2.4.** Detalhes de cada cenário testado no trabalho de ZECH, DIETRICH, *et al.*, (2018).

Cenário	Referência	Variação
2	Energia elétrica do grid por 8000 h ano <sup>-1</sup>	Energia elétrica do grid por 4000 h ano <sup>-1</sup> sob tarifa reduzida
3		Energia elétrica de fontes renováveis 2600 h ano <sup>-1</sup>
4	Fonte de hidrogênio de processo eletrolítico	Reforma a vapor de gás natural
5		Reforma à vapor de biometano
6		Reforma à vapor de nafta produzido
7	Óleo de pinhão manso como matéria-prima	Óleo de canola
8		Óleo de palma
9		Óleo de cozinha usado
10	Querosene de aviação como produto principal	Diesel como produto principal

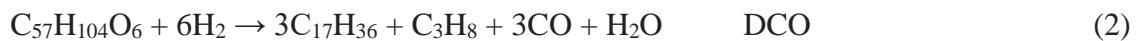
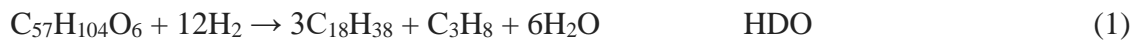
Embora o cenário com H<sub>2</sub> proveniente de eletrólise alcalina tenha apresentado maior custo de investimento e complexidade de instalação do que o sistema de reforma a vapor, se acoplado com uma fonte renovável de energia, esse cenário pode reduzir as emissões de GEE inerente ao processo. Portanto, observa-se aqui um importante campo da pesquisa e desenvolvimento tecnológico da geração de H<sub>2</sub> por eletrólise, o qual futuramente pode ser econômico e ambientalmente competitivo. Já o cenário com óleo usado, além de ter custo reduzido de matéria-prima, consome menos H<sub>2</sub> por ter menor teor de insaturações, enquanto a produção exclusiva de diesel verde, em vez de bioquerosene, reduziu custos por prescindir a etapa de craqueamento (ZECH, DIETRICH, *et al.*, 2018). Esse projeto de processo aparenta ser mais viável para a pequena escala, visto a redução das etapas de separação, o que reflete em uma redução no CAPEX da planta. Todavia, mesmo simulando o melhor dos cenários, o custo de produção do combustível renovável foi maior do que o preço comercial, evidenciando a necessidade de novos avanços para ser competitiva em relação ao diesel fóssil.

A análise de sensibilidade desse estudo mostrou que os fatores que mais influenciam no preço mínimo do combustível é o preço da matéria-prima e da energia elétrica, na respectiva ordem (ZECH, DIETRICH, *et al.*, 2018). Baseado nesse resultado, destaca-se mais uma vez a potencialidade da cultura de macaúba que tem alta produtividade e densidade energética. Segundo o estudo, o custo da tonelada do óleo de pinhão manso é

de US\$ 685, enquanto a macaúba pode apresentar valores menores que US\$ 240 por tonelada de óleo (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018, MAPA, 2019). Para superar a desvantagem do uso intensivo de energia para produzir H<sub>2</sub>, pode-se optar por processos com baixa demanda de hidrogênio, partindo do óleo de macaúba com alto teor de ácidos graxos livres (MOREIRA, REZENDE, *et al.*, 2020), e pelo uso de rotas catalíticas que reduzam o uso de H<sub>2</sub> (CHOO, OI, *et al.*, 2020).

Outra forma de reduzir o consumo de H<sub>2</sub> consiste no HDT de óleos vegetais com alta acidez, pois economizaria H<sub>2</sub> usado na etapa de hidrogenólise, visto que uma parte dos triglicerídeos já estaria hidrolisada a ácido graxo livre (MOREIRA, J.B.D., REZENDE, *et al.*, 2020). Ao armazenar o fruto da macaúba por mais de 25 dias à temperatura ambiente, a concentração de antioxidantes diminui ao passo que a acidez do óleo aumenta devido à hidrólise dos triglicerídeos em ácidos graxos livres, atingindo 22,3% depois de 60 dias (TILAHUN, GROSSI, *et al.*, 2019). Além disso, a biossíntese de óleo pela conversão do amido continua após a colheita do fruto da macaúba (MONTROYA, MOTOIKE, *et al.*, 2016). Portanto, a armazenagem do fruto antes de ser processado pode ser uma estratégia no sentido de economizar H<sub>2</sub>, que para ser produzido, demanda muita energia e investimento de capital em equipamentos. Além disso, a armazenagem pós-colheita aumenta o teor de óleo no fruto pela biossíntese de óleo pela conversão do amido.

A primeira etapa do HDT consiste na hidrogenação das insaturações das cadeias carbônicas, seguida da hidrogenólise do triglicerídeo com a formação de ácidos graxos e propano. Em seguida, a remoção do oxigênio acontece por três rotas distintas; HDO, DCO e DCO<sub>2</sub>, liberando H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente (GONG, SHINOZAKI, *et al.*, 2012). As Equações 1-7 representam o processo de HDT da trioleína, principal componente do óleo de polpa da macaúba.



} Metanação



É importante ressaltar que as rotas de DCO e DCO<sub>2</sub> produzem hidrocarbonetos com 1 carbono a menos que via HDO, no entanto, a HDO consome mais H<sub>2</sub> se comparada com DCO e DCO<sub>2</sub>. Como observado nas Equações 1-3 para a trioleína, a rota DCO<sub>2</sub> consome a metade de H<sub>2</sub> do que a via DCO, que por sua vez consome a metade de H<sub>2</sub> do que a rota HDO. As rotas DCO e a DCO<sub>2</sub> são dependentes entre si por conta das reações de deslocamento reverso gás-água (RWGS) e de metanação, logo essas reações são incluídas no HDT (JĘCZMIONEK, SEMCZUK, 2014). Nota-se também que se o catalisador favorecer a adsorção de CO<sub>2</sub> e a reação de metanação, a rota de DCO<sub>2</sub> passa a consumir mais H<sub>2</sub> do que a rota de HDO, logo essa reação deve ser suprimida (KUBIČKA, 2008). No entanto, a constante de equilíbrio da reação RWGS é pequena nas condições do HDT ( $K_{eq}=0,04$  à 350 °C), logo o consumo de H<sub>2</sub> por essa rota é desprezível (MORGAN, GRUBB, *et al.*, 2010). Por fim, cada catalisador favorece uma dessas rotas de forma distinta, o que afeta o consumo de H<sub>2</sub>, o rendimento, a desativação catalítica e o balanço de calor do processo. Desta forma uma formulação aprimorada é determinante para alcançar processos com baixo consumo de H<sub>2</sub>, reduzindo custos e emissões de GEE.

Catalisadores adequados para o favorecimento da rota de HDO promovem a desoxigenação via hidrogenação da carbonila do ácido graxo em um sítio metálico, com posterior quebra da ligação C-O, sem a ruptura da ligação C-C, liberando H<sub>2</sub>O (CHEN, Lungang, ZHU, *et al.*, 2011). A quebra da ligação C-O acontece pela desidrogenação do ácido graxo para formar espécies adsorvidas, seguida pela clivagem direta da ligação em sítios metálicos, ou por uma segunda via, que consiste em reações de desidratação em sítios ácidos do suporte (PENG, ZHAO, *et al.*, 2012). Em um catalisador que favoreça as rotas de DCO e DCO<sub>2</sub>, acontece preferencialmente a clivagem da ligação C-C em detrimento da ligação C-O, liberando CO e H<sub>2</sub>O na DCO e CO<sub>2</sub> na DCO<sub>2</sub> (PATTANAIK, MISRA, 2017).

As rotas catalíticas favorecidas em um processo de HDT de óleos vegetais são determinadas principalmente pelo tipo de fase ativa do catalisador. Embora a síntese e caracterização de catalisadores não seja o foco deste estudo, a funcionalidade de alguns catalisadores no processo de HDO serão abordados a seguir.

## 2.4. Catalisadores para o HDT de óleos vegetais

A função de um catalisador de HDT inclui a promoção das reações de hidrogenação, remoção do heteroátomo de oxigênio e craqueamento e isomerização dos hidrocarbonetos na maioria dos casos. A hidrogenação de possíveis insaturações dos ácidos graxos é promovida pela fase ativa metálica em atmosfera de  $H_2$ , bem como a remoção de oxigênio na forma de  $H_2O$ ,  $CO$  ou  $CO_2$  ao facilitar a formação dos intermediários das rotas HDO, DCO e  $DCO_2$ , respectivamente. As reações de craqueamento e isomerização das cadeias carbônicas são realizadas sob um suporte de caráter ácido, como a alumina ou as zeólitas. O processo de craqueamento aumenta a fração de querosene de aviação e gasolina nos produtos, e a isomerização melhora as propriedades fluídicas desses combustíveis (BEZERGIANNI, 2013). No entanto, como mencionado por ZECH, DIETRICH, *et al.* (2018), a etapa de craqueamento para produzir uma maior fração de querosene de aviação aumenta os custos de investimento e operação da planta, o que inviabilizaria ainda mais a diminuição da escala da biorrefinaria, que é o objetivo principal desse trabalho.

Os catalisadores contendo sulfetos de Mo ou W, promovidos por Co ou Ni e suportados em  $\gamma-Al_2O_3$  têm sido usados durante décadas para HDT em refinarias de petróleo. A  $\gamma-Al_2O_3$  é o suporte mais usado por garantir sítios ácidos que aumentam as taxas das reações de craqueamento. Na superfície desse suporte, os sulfetos de Mo ou W formam camadas ou clusters com formato hexagonal. Em operação, os átomos de enxofre dos cantos e bordas são facilmente removidos por hidrogênio na forma de  $H_2S$ , formando vacâncias, que são os sítios ativos para as reações de remoção de heteroátomos. A adsorção dissociativa das moléculas de  $H_2$  acontece nos átomos de Mo ou W e S próximos aos sítios ativos, e é promovida pelos átomos de Ni ou Co que decoram as bordas dos clusters. Em seguida, os átomos de hidrogênio adsorvidos reagem com as moléculas adsorvidas nos sítios ativos, e removem seus heteroátomos (BREYSSE, FURIMSKY, *et al.*, 2002).

Os promotores Ni e Co aumentam a taxa de ativação de átomos de hidrogênio na superfície do catalisador. A mobilidade do hidrogênio adsorvido nos sítios ativos dos clusters de sulfeto e nas bordas entre a fase ativa e o suporte cumpre também a função de remover o coque que pode obstruir os poros do catalisador (MCGARVEY, KASZTELAN, 1994). De fato, a formação de coque durante o HDT de biomassa em um catalisador  $MoS/MgAl_2O_4$  foi mais pronunciada do que em catalisadores

CoMoS/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiMoS/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Além de Ni e Co, também foi observado que a adição de Cu e Ce melhoraram a performance do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para o HDT de bio-óleo. Tanto o cobre quanto o cério aumentaram a atividade catalítica, e a adição de cério também suprimiu a formação de coque na superfície do catalisador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SANGNIKUL, PHANPA, *et al.*, 2019).

Os catalisadores do tipo NiMo foram aplicados nos primeiros trabalhos sobre a HDT de óleos vegetais, realizado por pesquisadores do Canadá em parceria com uma empresa que executava testes em plantas pilotos. O estudo faz um apanhado técnico e econômico da tecnologia, bem como um levantamento de possíveis fontes de matéria-prima para a escalada industrial do processo no Canadá, como a canola e o *tall oil*. Embora os testes tenham alcançado 80% de rendimento em diesel com alto número de cetanos, houve problemas de desativação catalítica por coque, mesmo com a presença de níquel como promotor (STUMBORG, WONG, *et al.*, 1996). Uma vez que estes catalisadores foram desenvolvidos para o processamento de petróleo, estes resultados mostraram a necessidade de atuar no desenvolvimento de catalisadores com propriedades físico-químicas para o processamento de óleos vegetais (FURIMSKY, 2007).

A desativação de catalisadores sulfetados no HDT de óleos vegetais também ocorre pela H<sub>2</sub>O produzida pela rota de HDO (MARINANGELI *et al.*, 2005). A H<sub>2</sub>O remove os átomos de enxofre dos sítios ativos do catalisador na forma de H<sub>2</sub>S, formando óxidos de Ni e Mo, segundo a reação  $\text{NiS}_x + \text{MoS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ . Uma vez que os óxidos metálicos não tem a mesma atividade catalítica que os sulfetos correspondentes para a rota de HDO, torna-se necessária do uma alimentação de traços de fontes de enxofre no reator e frequentes ciclos de regeneração do leito catalítico, o que ocasiona a contaminação do produto por enxofre (GONG, SHINOZAKI, *et al.*, 2012). Portanto, além do intenso processo de desativação dos catalisadores convencionais de HDT pela H<sub>2</sub>O produzida no processo ou por contaminantes da carga renovável, o produto final contribuiria para as emissões dos óxidos de enxofre.

O HDT de uma mistura de triglicerídeos junto com frações de petróleo foi uma tentativa de refinarias para migrarem para uma matriz energética renovável, reduzindo o custo de implementação com o coprocessamento nas refinarias existentes. No entanto, a diluição dos derivados de petróleo em óleo vegetal diminui as taxas de remoção de enxofre e nitrogênio, visto que há uma limitação de hidrogênio nos sítios ativos, e as reações de HDT do óleo vegetal competem pelos mesmos sítios nos catalisadores

sulfetados que as reações de remoção de enxofre e nitrogênio da matéria-prima fóssil. Notou-se também que os produtos  $H_2S$  e  $NH_3$ , provenientes da HDS e HDN, inibem as reações de HDO (KUBIČKA, 2008). Portanto, embora processos inovadores como o H-Bio da Petrobras antecipem a produção com baixo investimento e a oferta de biocombustíveis pelo coprocessamento de óleos vegetais junto como o HDT de fósseis, plantas dedicadas apenas ao HDT de óleos vegetais podem representar um melhor custo-benefício (KUBIČKA, 2008).

Além da desativação catalítica, os catalisadores bimetálicos NiMo e CoMo aplicados no HDT de óleos vegetais produzem hidrocarbonetos principalmente pela rota de HDO, que demanda um maior consumo de  $H_2$  (VERIANSYAH, HAN, *et al.*, 2012). A HDO é favorecida em menores velocidades espaciais e maiores pressões parciais de  $H_2$  do que as rotas de DCO e  $DCO_2$ , porém essas são as mesmas condições que favorecem a reação de metanação de CO e  $CO_2$ , levando a um gasto extra de  $H_2$  (JĘCZMIONEK, SEMCZUK, 2014). As condições otimizadas para o HDT de óleo de palma em  $NiMoS_2/\gamma-Al_2O_3$  são 300 °C, 30-50 bar, velocidade espacial de 1-2  $h^{-1}$  e razão  $H_2$ /Óleo de 750-1000  $Nm^3/m^3$  para atingir um rendimento de 90%, com cerca de 95% de n-alcanos (SRIFA, FAUNGNAWAKIJ, *et al.*, 2014).

Catalisadores com fase ativa de metais nobres, como platina e paládio, favorecem as rotas de DCO e  $DCO_2$  de baixa demanda de hidrogênio (FU, MEI, 2021, SILVA, FORTES, *et al.*, 2016), no entanto, o alto custo dos metais podem inviabilizar a aplicação nesse processo (MDIC, 2020, NANOSHEL, 2020). Em uma análise técnico-econômica de uma biorrefinaria para a produção de bioquerosene de aviação a partir de óleo de pinhão-mansão, a aplicação do catalisador 1%Pt/HZSM-22 ao custo de  $US\$ 307 \cdot kg^{-1}$  corresponde a cerca de 35% dos custos finais do bioquerosene (WANG, 2016). Estudos mais recentes usam platina como promotor de um catalisador de 20%Ni-0,5%Pt/ $Al_2O_3$  que favorece as rotas de DCO e  $DCO_2$ , com um custo ainda significativo ( $US\$ 307 \cdot kg^{-1}$ ) se comparado com o de um catalisador de níquel ( $US\$ 18 \cdot kg^{-1}$ ). Portanto, a economia de hidrogênio pelas rotas de DCO/ $DCO_2$ , favorecida pelos catalisadores de metais nobre, pode não compensar o custo elevado desses materiais.

Catalisadores com fase ativa de níquel têm se destacado em trabalhos no estado da arte do processo de HDT de óleos vegetais. Além de ser um material abundante e de baixo custo, a fase ativa de níquel favorece as rotas de DCO/ $DCO_2$ , as quais demandam menos hidrogênio. Os avanços recentes caminham no sentido de diminuir sua atividade para

reações de craqueamento e processos de desativação catalítica. Estudos recentes usam nanoestruturas de carbono para suportar e estabilizar os sítios ativos (ASIKIN-MIJAN, ROSMAN, *et al.*, 2020, ZHONG, DENG, *et al.*, 2021), fase ativa de liga de NiFe para modular a atividade do níquel (ZHANG, Z., LIN, *et al.*, 2020, ZHONG, DENG, *et al.*, 2021), e promotores como a platina para suprimir a formação de coque na superfície do catalisador (LOE, HUFF, *et al.*, 2019).

Além de trabalhos experimentais de síntese de catalisadores e desempenho catalítico no processo de HDT de óleos vegetais, as pesquisas recentes na área exploram a teoria da termodinâmica que envolve os processos catalíticos por meio de cálculos computacionais de DFT (*Density Functional Theory*) (PARKER, WERAGODA, *et al.*, 2020, VALENCIA, GARCÍA-CRUZ, *et al.*, 2018). Os cálculos termodinâmicos com moléculas modelos de cadeia curta possibilitam a previsão das rotas catalíticas e sítios ativos mais favoráveis, detalhando os mecanismos do processo (CHEN, X., LI, *et al.*, 2020, FU, MEI, 2021). Neste aspecto observa-se que o estado da arte do processo de HDT de óleos vegetais, assim como da catálise de modo geral, se direciona para a integração entre estudos teóricos e experimentais e uso de nanotecnologia para modular as propriedades catalíticas dos materiais.

Pesquisas recentes têm também investigado catalisadores de fosfetos de metais de transição no HDT de óleos vegetais. Os fosfetos evitam a contaminação do produto final com enxofre, e garantem atividade catalítica semelhante à de metais nobres, sendo produzidos com metais abundantes e de baixo custo. Além disso, esses catalisadores favorecem as rotas catalíticas de DCO/DCO<sub>2</sub>, as quais reduzem o uso de hidrogênio, barateando o processo. A próxima seção detalha as características e potencialidades dos catalisadores de fosfeto de níquel.

#### **2.4.1. Catalisadores de fosfeto de níquel**

Os catalisadores com fase ativa de fosfetos de metais de transição apresentam diversas propriedades físico-químicas que conferem alto desempenho em processos de HDT e custos reduzidos, quando comparados com metais nobres. Estes materiais possuem dureza e resistência equivalente a materiais cerâmicos, além de apresentar condutibilidade de calor e estabilidade térmica. Além disso, os fosfetos de metais de transição exibem propriedades de metais nobres, como condutibilidade elétrica,

estabilidade química e alta atividade catalítica para reações de hidrogenação (GALVAN, MARTIN, *et al.*, 2019, OYAMA, GOTT, *et al.*, 2009).

A rota reacional predominante do processo de HDT de óleos vegetais depende do metal ativo do fosfeto. De fato, no processo de HDT de ácido oleico, os fosfetos de níquel, cobalto e cobre sob zeólita USY apresentaram rotas reacionais e seletividade diferenciadas nos testes catalíticos, sendo que todos alcançaram conversão de 100% a 340 °C e 50 bar. O catalisador Ni<sub>2</sub>P/USY favorece a rota de DCO/DCO<sub>2</sub>, CoP/USY favorece a rota de HDO, enquanto o Cu<sub>3</sub>P/USY favorece a rota de ciclização e aromatização, formando uma mistura de dodecilcicloexano, heptilciclopentano e dodecilbenzeno (KOCHAPUTI, KONGMARK, *et al.*, 2019). Desta forma, a escolha da fase ativa determina diferentes características do processo, como a demanda de H<sub>2</sub>, bem como o perfil dos produtos.

Escolheu-se o fosfeto de níquel como catalisador desta simulação de HDT do óleo de polpa de macaúba por favorecer, sob certas condições, as rotas de DCO e DCO<sub>2</sub>, as quais demandam um menor consumo de hidrogênio se comparadas com a rota de HDO (XIN, GUO, *et al.*, 2016). Segundo WANG, W.C. (2016), um processo de HDT que favoreça as rotas de DCO e DCO<sub>2</sub> pode reduzir em até 400% o consumo de H<sub>2</sub> se comparado com a rota de HDO, o que reduziria também o CAPEX referente à planta de produção de hidrogênio e o OPEX para tal produção. Ademais, o aumento de 40% no custo do equipamento e de catalisadores para a geração de H<sub>2</sub> impactaria no aumento de cerca de 10% no preço mínimo de venda do biocombustível resultante do HDT. Desta forma, a demanda de H<sub>2</sub> é um fator importante para a viabilidade econômica do HDT de óleos vegetais, e a seleção do catalisador é fundamental para reduzir essa demanda.

Segundo a literatura, catalisadores de fosfeto de níquel possuem atividade catalítica semelhante aos catalisadores de metais nobres em reações de HDT. O catalisador de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> promove o HDT do 2-metiltetrahidrofurano com atividade semelhante e seletividade à n-pentano maior que os catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/C, determinadas para o mesmo número de sítios ativos. Sob condições reacionais de 0,5 MPa de H<sub>2</sub> e 350 °C, o processo com Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> atingiu 100% de conversão e 85% de seletividade à n-pentano (IINO, CHO, *et al.*, 2014). Da mesma forma, o HDT de bio-óleo à temperatura de 250 °C e pressão de 75 bar de H<sub>2</sub> catalisado por Ni<sub>2</sub>P suportado em alumina recoberta por carbono apresentou um desempenho semelhante ao catalisado por Ru/C em termos do grau de desoxigenação e razão O/C dos produtos (MENDES, DA SILVA, *et al.*, 2019).

Portanto, o fosfeto de níquel suportado mostra um potencial adequado para substituir catalisadores de metais nobres.

O fosfeto de níquel é um material catalítico obtido de matérias-primas baratas, se comparado com catalisadores equivalentes de metais nobres como o rutênio e paládio. Baseado na análise econômica de uma produção de catalisadores de níquel, cotações de catalisadores comerciais e valores de importação de insumos da indústria química brasileira em 2019, o catalisador de 25%Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> custa US\$ 19,25/kg em uma produção em grande escala, enquanto um catalisador de 1%Pd/C custa US\$ 7071,58/kg (BADDOUR, SNOWDEN-SWAN, *et al.*, 2018, NANOSHEL, 2020). Vale ressaltar que o preço mínimo de venda do biocombustível proveniente do HDT de óleos vegetais é muito sensível à variação de custos com o catalisador de HDT, variando 10% com a perturbação de 40% no preço do catalisador (WANG, W.C., 2016). Portanto, a aplicação de catalisadores mais baratos torna-se relevante para alcançar a viabilidade econômica dessa biorrefinaria, e ganhar mercado frente aos combustíveis fósseis.

Os sítios metálicos do fosfeto de níquel são os principais sítios ativos para as reações do HDT. Esses sítios adsorvem os compostos oxigenados da carga reacional nos sítios de ácidos de Lewis, recebendo elétrons dessas moléculas. Em seguida, adátomos de hidrogênio realizam as reações do HDT. Os adátomos de hidrogênio podem vir tanto de sítios ácidos do tipo Brønsted, formados em fosfatos precursores parcialmente reduzidos, quanto de hidrogênio dissociado nos sítios metálicos, reforçando que esse último é mais reativo que os sítios ácidos (HE, WANG, 2013, HICKS, 2011).

As diferentes fases do fosfeto de níquel também influenciam as rotas catalíticas do processo de HDT. A conversão de ácido palmítico sob Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> formou C<sub>15</sub> e C<sub>16</sub>, e principalmente pela via DCO e por desidratação do intermediário hexadecanol, liberando H<sub>2</sub>O. Enquanto a conversão usando Ni<sub>2</sub>P formou C<sub>15</sub>, majoritariamente pela contribuição da rota DCO e pela desidratação à hexadecanal, com posterior descarboxilação direta sem formação de água. (ZHOU, XIN, *et al.*, 2018). Observou-se ainda um efeito sinérgico em catalisadores com as fases Ni<sub>2</sub>P e Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, que promoveu maiores valores de conversão e poder calorífico do produto em um processo de HDT (XIN, GUO, *et al.*, 2016).

Além do efeito sinérgico entre as fases, a literatura reporta o efeito do suporte no desempenho destes catalisadores. Como bem estabelecido, a alumina apresenta alta resistência mecânica e densidade de empacotamento se comparado a outros suportes

catalíticos, porém este material pode favorecer a formação de fases pouco ou não ativas no catalisador. A forte interação entre a alumina e o fósforo e com os precursores metálicos e de fósforo ( $\text{PO}_3^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) propicia a formação de  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  e Ni metálico, o que diminui a atividade do catalisador, e consome um excesso de precursores de P na síntese do material catalítico (SAWHILL, LAYMAN, *et al.*, 2005).

A interação modulada entre a fase ativa e o suporte tem sido estudada em catalisadores suportados em carbono. Esse tipo de suporte apresenta desejável condutividade térmica e menor formação de coque, por ser menos ácido que a alumina (FURIMSKY, 2013). No entanto, a baixa resistência mecânica dos suportes de carbono dificulta o empacotamento de leitos catalíticos, e sua elevada microporosidade limita o processo difusional até os sítios catalíticos (LIN, LIN, *et al.*, 2005). Para contornar esse problema, pode-se aplicar camadas de carbono sob o suporte de alumina para moderar a interação entre as fases do catalisador, mantendo a formação das fases desejadas. O recobrimento é feito com impregnação de glicose, fonte abundante e barata de carbono, com posterior carbonização do suporte à 800 °C (MENDES, DA SILVA, *et al.*, 2019). Dessa forma, o catalisador apresenta a fase mais ativa de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , junto com as vantagens do suporte de alumina e de carbono para as reações do HDT. O presente estudo utiliza os parâmetros catalíticos do 25% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  desenvolvido por ZARCHIN, RABAEV, *et al.* (2015) para simular o HDT do óleo de polpa de macaúba por rotas de baixo consumo de hidrogênio.

Finalizando a apresentação do estado da arte que demonstra o potencial da macaúba como cultura energética para a transição de uma economia de baixo carbono, este trabalho destaca a importância da análise da viabilidade de diferentes modelos de biorrefinaria em pequena escala para descentralizar o setor de biocombustíveis no Brasil. O estudo das diferentes rotas catalíticas com baixo consumo de hidrogênio e escolha de catalisadores ativos e de menor preço são determinantes para a viabilidade econômica do modelo, bem como as necessárias políticas públicas brasileiras direcionadas ao fomento da produção de matéria-prima de biocombustível oriundo da agricultura familiar. Pretende-se explorar a produção de uma gama de coprodutos de maior valor agregado e estudar a implantação deste modelo de biorrefinaria no Brasil.

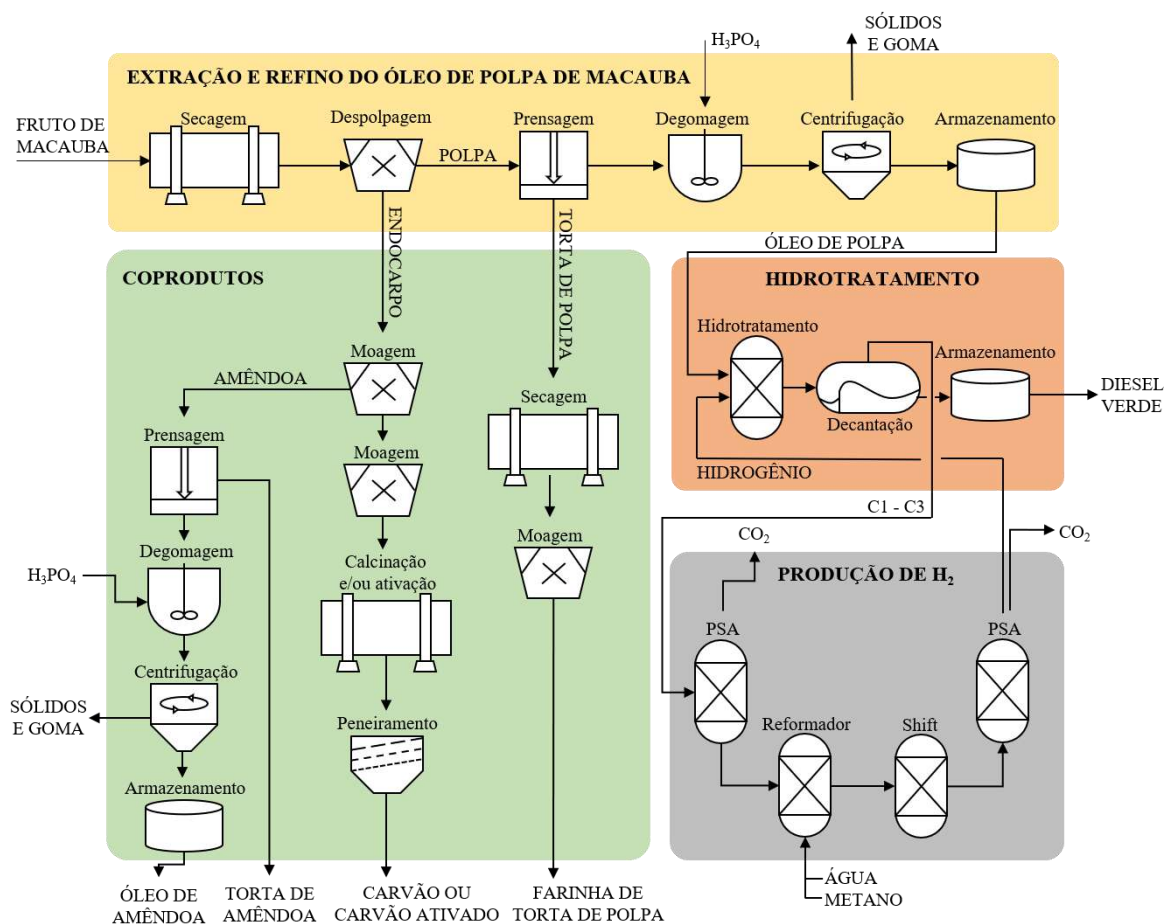


### 3. Métodos

Esta dissertação avalia diferentes escalas de biorrefinaria de macaúba (400, 40 e 4 kt de óleo processado por ano) em termos técnicos, econômicos, ambientais e geoespaciais. A planta tem como principal produto o diesel verde produzido via HDT de óleos vegetais, além de coprodutos como a torta de amêndoa, óleo de amêndoa, farinha de polpa, carvão vegetal e carvão ativado. Após a análise econômica, identificaram-se os principais parâmetros econômicos da biorrefinaria, e os fatores que mais influenciam o PMV do diesel verde. Por meio da análise ambiental, calculou-se a pegada de carbono do diesel verde, comparando com os demais biocombustíveis brasileiros. Por fim, pela análise geoespacial, apontaram-se as melhores áreas no território brasileiro para a implementação de cada escala de biorrefinaria proposta neste trabalho, considerando fatores climáticos, áreas de cultivo, mercado consumidor e disponibilidade de utilidades industriais. Esta seção aborda detalhes da elaboração de cada uma das análises citadas.

#### 3.1. Projeto e simulação de processo

Os processos que compõem a biorrefinaria proposta neste trabalho podem ser divididos em quatro seções: extração e refino do óleo de polpa de macaúba, produção de coprodutos, produção de hidrogênio e HDT, conforme ilustrado na Figura 3.1. A seção de extração e refino do óleo de polpa de macaúba compreende uma série de operações unitárias que inicia com o fruto, chegando ao óleo de polpa de macaúba refinado e degomado. Para tal fim, secou-se o fruto inteiro em um secador rotativo, separando o endocarpo intacto da polpa em um despulpador. Extraíu-se o óleo da polpa em uma prensa mecânica contínua, resultando na torta e no óleo da polpa para refino. O refino consistiu na degomagem do óleo com solução aquosa de  $H_3PO_4$  em um tanque agitador, seguido de centrifugação para separação de goma e sólidos (SILVA, G.C.R., ANDRADE, 2013).



**Figura 3.1** Principais etapas da biorrefinaria de macaúba, envolvendo as seções de extração e refino do óleo de polpa de macaúba, produção de hidrogênio, HDT e produção de coprodutos.

Na seção de coprodutos, triturou-se os endocarpos intactos em um moinho de martelos, separando a amêndoa do endocarpo em um classificador gravimétrico. O endocarpo alimentou um forno rotativo para produção de carvão vegetal ou carvão ativado, sendo que para a produção de carvão ativado, um forno rotativo foi adicionado ao processo para a ativação por vapor. A extração e refino do óleo de amêndoa foi realizado da mesma forma que o óleo de polpa, produzindo um óleo de amêndoa refinado para comercialização. A torta de amêndoa foi comercializada como ração animal, e a torta de polpa moída como farinha alimentícia (DONATO, MAGALHÃES, *et al.*, 2017, SILVA, ANDRADE, 2013). Os balanços de massa e energia das seções de extração e refino do óleo de polpa de macaúba e produção de coprodutos consideraram os rendimentos do processo descritos na Tabela 3.1, a qual apresenta os parâmetros da extração e refino dos óleos de macaúba, bem como a produção dos coprodutos.

**Tabela 3.1.** Parâmetros da extração e refino dos óleos de macaúba e produção dos coprodutos usados na modelagem do processo.

Parâmetro	Valor	Referência
Teor de umidade do fruto	36%	(BERTON, 2013)
Temperatura de prensagem	60 °C	(SILVA, ANDRADE, 2013)
Eficiência da extração	80%	(SILVA, ANDRADE, 2013)
Temperatura da esterilização do endocarpo	100 °C	(PIMENTA, 2010)
Teor de sólidos no óleo prensado	15%	(SILVA, G.C.R., ANDRADE, 2013)
Eficiência da separação endocarpo-amêndoa	82%	(AKUBUO, EJE, 2002)
Eficiência da centrífuga	100%	(SILVA, ANDRADE, 2013)
Perda de óleo na centrífuga	5%	(FELLOWS, 2008)
Rendimento de endocarpo em carvão	27%	(EVARISTO, MARTINO, <i>et al.</i> , 2016)
Tempo máximo de armazenagem do fruto	60 dias	(TILAHUN, GROSSI, <i>et al.</i> , 2019)

Na seção ANEXO, a Tabela S4 apresenta os dados da caracterização de cada uma das partes da macaúba: composição elementar, composição química imediata e perfil de ácidos graxos presentes nas fases oleosas da polpa e amêndoa. Além disso, a Tabela S2 e Tabela S5 apresentam os parâmetros econômicos da planta de produção de carvão vegetal, um dos coprodutos da biorrefinaria. A modelagem dos demais processos está disposta a seguir.

A seção de produção de hidrogênio seguiu a análise tecno-econômica de uma planta de produção de H<sub>2</sub> via reforma a vapor do metano, desenvolvida pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, 2006), e os valores foram corrigidos para o ano de 2020 usando o Índice de Preços ao Produtor da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), disposto na Tabela S6 da seção de Dados Suplementares.

O processo de reforma a vapor de metano usou a corrente de hidrocarbonetos leves (C1-C3) gerados no processo de HDT e um suplemento de gás natural para produzir hidrogênio. Inicialmente, uma unidade de PSA purificou a corrente rica em C1-C3, utilizando adsorventes à base de zeólitas. Em seguida, compressores pressurizaram a corrente purificada e trocadores de calor do sistema a aqueceram até a temperatura da reação. Em seguida, a corrente C1-C3, junto com vapor de água superaquecido e um complemento de gás natural entraram no reformador à 800 °C, 30 bar e com leito de

catalisador com fase ativa de níquel. Após a reforma a vapor, os produtos gasosos passaram novamente por trocadores de calor, direcionando os produtos a um reator que promove a reação de deslocamento gás-água (WGS) à 450 °C e 30 bar, usando catalisador com fase ativa de ferro e crômio. Após essa reação, outra unidade de PSA purificou os produtos gasosos, e destinou-se a corrente rica em hidrogênio ao reator de HDT.

O projeto da seção de HDT de óleos vegetais teve como referência o trabalho de WANG, W.C. (2016), seguiu-se as regras heurísticas para processos químicos de Turton; Bailie e Whiting (2003), e utilizou-se o *software* Aspen Plus® para simular o processo de HDT. Com a aplicação do modelo termodinâmico adequado, o *software* utiliza métodos matemáticos que possibilitam prever o comportamento de processos químicos (ASPEN PLUS, 2020). No ambiente de propriedades da simulação, selecionou-se o modelo termodinâmico PSRK por apresentar concordância na simulação do processo de HDT de óleos vegetais, o qual contém uma mistura com vários ácidos graxos, moléculas orgânicas, gases não-condensáveis, hidrocarbonetos e compostos polares sob moderada temperatura e pressão (TURPEINEN, SAPEI, *et al.*, 2011).

Ainda no ambiente de propriedades, selecionou-se os componentes da matéria-prima, demais reagentes e produtos dos bancos de dados disponíveis no *software*. Representou-se o óleo da polpa de macaúba pelas moléculas dos triglicerídeos mais abundantes da matéria-prima, trioleína (C18:1), tripalmitina (C16:0), trilinoleína (C18:2) e tripalmitoleína (C16:1), sendo que, para atender à disponibilidade de dados do *software*, os triglicerídeos possuíam os três ácidos graxos iguais. Por fim, os parâmetros termodinâmicos ausentes nos bancos de dados do *software* foram estimados pelo método de contribuição de grupos funcionais UNIFAC.

Extraiu-se de ZARCHIN, RABAEV, *et al.* (2015) os dados de conversão e seletividade para a reação de HDT usando o catalisador de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. No presente trabalho, assumiu-se uma hipótese na qual a proporção entre as rotas de HDO, DCO e DCO<sub>2</sub> do HDT do óleo de polpa de macaúba seriam iguais à proporção dos produtos do HDT do óleo de soja estudado por ZARCHIN, RABAEV, *et al.* (2015). Em outras palavras, extrapolou-se a proporção entre os hidrocarbonetos produzidos pela HDO (C18 e C16) e pela DCO e DCO<sub>2</sub> (C17 e C15) de ZARCHIN, RABAEV, *et al.* (2015) para os ácidos graxos presentes no óleo de polpa de macaúba, independentemente do tamanho da cadeia desses ácidos graxos. Usou-se um reator de conversão do Aspen Plus® para simular o processo de HDT, com as reações de hidrogenação, HDO, DCO e DCO<sub>2</sub> para cada

triglicerídeo presente no óleo, adicionando também a reação de craqueamento do propano em metano e etano. Igualou-se a vida útil do catalisador usado no processo à vida útil de um catalisador de HDT de petróleo (PACHECO, MARTINS SALIM, *et al.*, 2011). A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados na modelagem do reator de HDT do óleo de polpa de macaúba usando o Aspen Plus<sup>®</sup>.

**Tabela 3.2.** Parâmetros do processo de HDT do óleo de polpa de macaúba em um reator de conversão do Aspen Plus<sup>®</sup>. Os significados dos acrônimos estão na lista de abreviações.

Condições reacionais	
Tipo de reator	Leito fixo
Temperatura	340 °C
Pressão	30 bar
LHSV	1 h <sup>-1</sup>
Catalisador	
Fase ativa	Ni <sub>2</sub> P
Suporte	Sílica
Razão Ni/P	2
Teor de Ni <sub>2</sub> P	25%
Vida útil	1 ano
Conversão e seletividade	
Conversão de ácidos graxos	100%
Seletividade para HDO	17,3%
Seletividade para DCO	74,4%
Seletividade para DCO <sub>2</sub>	8,3%
Craqueamento do C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25,0%

Na seção de HDT, trocadores de calor aqueceram o óleo de polpa, o qual alimentou o reator de HDT junto com o hidrogênio proveniente da reforma a vapor do metano. O reator de HDT produziu hidrocarbonetos na faixa do diesel (C15-C18) e hidrocarbonetos mais leves (C1-C3), bem como os gases CO e CO<sub>2</sub> e água. A corrente rica em C1-C3 supriu parcialmente a demanda de hidrocarbonetos do reformador para a produção de hidrogênio. Um decantador separou os produtos na faixa do diesel da água e dos gases, e

então tanques armazenaram o produto final antes da comercialização. Gás natural supriu a demanda de calor da planta na maioria dos cenários avaliados, e alguns casos, a torta de polpa seca substituiu o gás natural, detalhes discutidos na Seção 3.3.

Através de um conjunto de propriedades do Aspen Plus<sup>®</sup> avaliou-se as características físico-químicas da corrente de produto resultante da simulação, e os resultados comparados com parâmetros de qualidade da Nota Técnica da Agência Nacional do Petróleo e da Sociedade Brasileira de Química para a comercialização de diesel verde (ANP, 2020b). A Tabela 3.3 descreve as características físico-químicas exigidas pela ANP para a comercialização do diesel verde no Brasil e as respectivas propriedades do software Aspen Plus<sup>®</sup>.

**Tabela 3.3.** Características físico-químicas para a comercialização do diesel verde no Brasil segundo a Nota Técnica N°4/2020/SBQ-CRP/SBQ/ANP-RJ, e a propriedade correspondente usada no Aspen Plus<sup>®</sup>.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>	<b>Propriedade ASPEN Plus</b>
Massa específica a 20°C (kg/m <sup>3</sup> )	761,2 – 806,5	SGSTD
95% vol. volume recuperado (°C)	360	D86-95
Número de cetano mínimo	51,0	CETN4737

Os resultados de balanço de massa e energia, utilidades e dimensão dos equipamentos resultantes da simulação forneceram os dados necessários para a análise econômica da biorrefinaria. Os fluxos de matéria-prima e produtos proveram os dados para o cálculo de materiais. O balanço energético da planta transformou-se em demanda de combustível para geração de energia térmica ou água para resfriamento, e compuseram os gastos com utilidades da planta. O cálculo da demanda energética da planta, e a proposta de integração energética estão descritos na seção seguinte.

### **3.2. Integração energética**

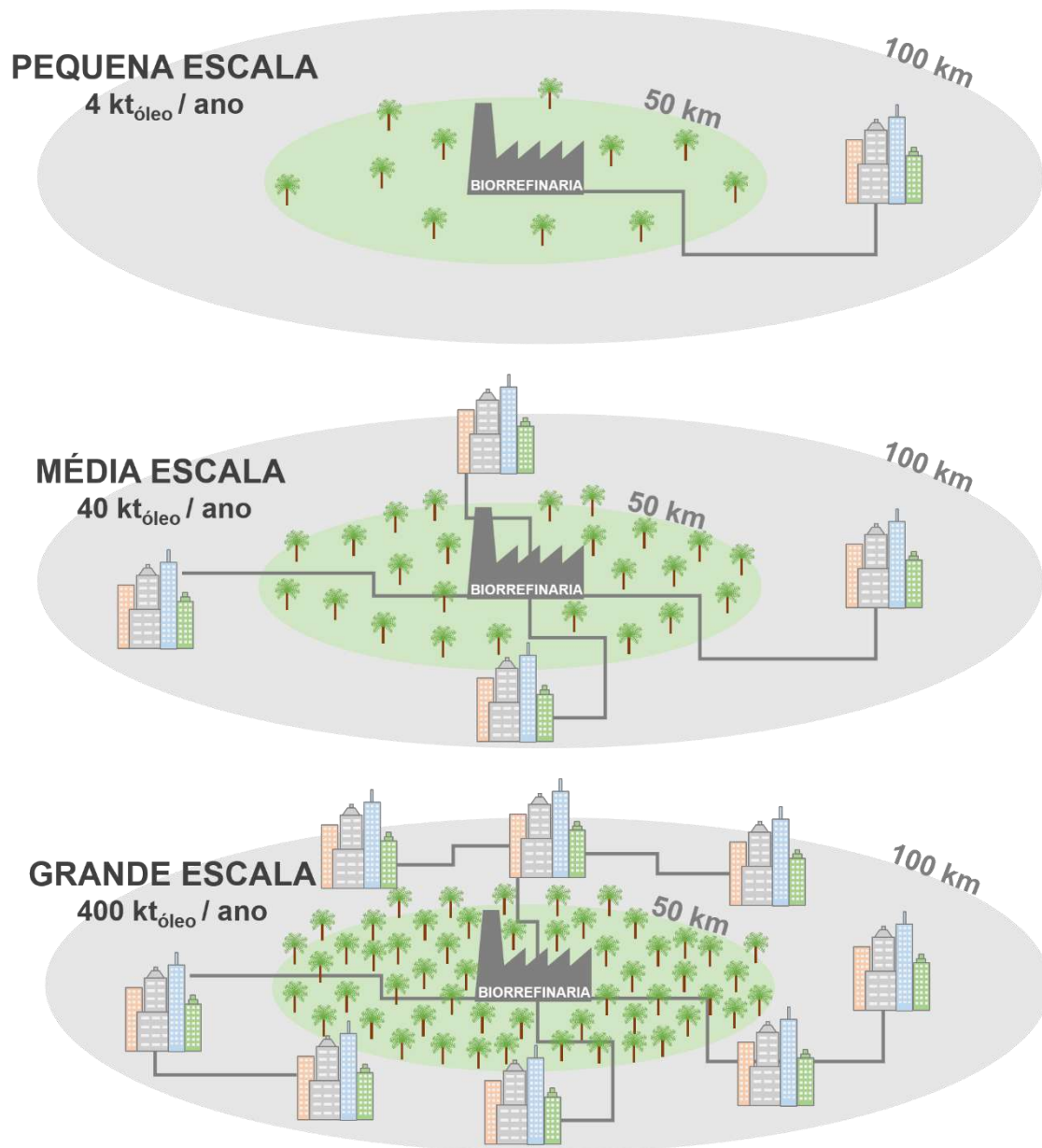
A integração energética de processos industriais é amplamente empregada no projeto de processos nas últimas décadas, incluindo integração de materiais e energia (GUNDERSEN, 2013). No âmbito da integração de materiais, a biorrefinaria proposta reciclou os hidrocarbonetos leves produzido no reator de HDT para a geração de

hidrogênio por reforma a vapor, conforme descrito na Seção 3.1. Além disso, em determinados cenários avaliados, a torta de polpa seca do fruto de macaúba é a fonte de calor para o reformador (Seção 3.3).

O segundo ponto para integração de processos consiste em aumentar a eficiência energética de processos industriais. Para tal fim, aplica-se metodologias conhecidas para conectar de forma inteligente as demandas de aquecimento e resfriamento por equipamentos de troca de calor, a fim de reduzir os custos de operação com energia. Portanto, as demandas de aquecimento e resfriamento foram integradas em uma análise pinch entre os fluxos do processo após a sua modelagem no Aspen Plus<sup>®</sup>. A análise pinch foi realizada no software Aspen Energy Analyzer V.10<sup>®</sup> (AEA), integrado ao Aspen Plus<sup>®</sup>. Empregou-se o projeto do processo com integração energética em todos os cenários testados neste estudo. A próxima seção aborda as especificidades de cada cenário simulado neste estudo.

### **3.3. Cenários simulados**

Neste estudo, testou-se três diferentes escalas de biorrefinaria de macaúba, 400 kt, 40 kt e 4 kt de óleo processado por ano, representando uma grande, média e pequena escala, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 3.2. Para minimizar o impacto econômico e ambiental da biorrefinaria, adotou-se um raio máximo de 50 km para a logística de matéria-prima do campo para a planta industrial, e 100 km para a logística dos produtos da planta até os mercados consumidores (HOFFMANN, 2013). Além disso, o modelo de produção simulado cultivou a macaúba somente em áreas de pastagens degradadas, visto que esse consórcio diminui o impacto por mudança de uso de solo, e traz excelentes resultados para a atividade agrícola e pecuária, bem como para o solo (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018).



**Figura 3.2.** Esquema das três escalas testadas, considerando as restrições logísticas.

Baseado nos dados do Senso Agropecuário do IBGE de 2017, selecionou-se três tipos de regiões produtoras de macaúba, com uma média de 10%, 1% e 0,1% da área composta por pastagens degradadas (BRASIL, 2017a). Considerando o plantio de macaúba em 100% das pastagens degradadas de um raio de 50 km sob esses três tipos de regiões, obtêm-se uma produção aproximada de 400 kt, 40 kt e 4 kt de óleo por ano, com base em uma produtividade em óleo de polpa de macaúba de  $5 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$  (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018).



Em um cenário-referência (C1), a biorrefinaria compra e processa diretamente o óleo de polpa de macaúba refinado nas três escalas testadas (4, 40 e 400 kt·ano<sup>-1</sup>) para a produção de diesel verde, sem abranger as etapas de extração e refino do óleo de polpa de macaúba e a produção de coprodutos. Nesse cenário, a energia térmica é totalmente proveniente da combustão de gás natural, já que não existe produção de coprodutos energéticos. A partir deste cenário de referência, propôs-se cenários consecutivos em cada uma das três escalas. A Tabela 3.4 apresenta os cenários simulados e suas características.

**Tabela 3.4.** Cenários simulados: matéria-prima principal, fonte de energia térmica e produtos.

C1 (cenário referência)	Escala: 400 kt·ano <sup>-1</sup> , 40 kt·ano <sup>-1</sup> e 4 kt·ano <sup>-1</sup>
	Matéria-prima: óleo de polpa de macaúba
	Energia térmica: Gás natural
	Produto: Diesel
C2	Escala: 400 kt·ano <sup>-1</sup> , 40 kt·ano <sup>-1</sup> e 4 kt·ano <sup>-1</sup>
	Matéria-prima: fruto da macaúba
	Energia térmica: Torta de polpa
	Produtos: Diesel, óleo da amêndoa, ração (torta de amêndoa) e carvão vegetal.
C3	Escala: 400 kt·ano <sup>-1</sup> , 40 kt·ano <sup>-1</sup> e 4 kt·ano <sup>-1</sup>
	Matéria-prima: fruto da macaúba
	Energia térmica: Gás natural
	Produtos: Diesel, óleo da amêndoa, farinha de polpa, ração (torta de amêndoa) e carvão vegetal.
C4	Escala: 400 kt·ano <sup>-1</sup> , 40 kt·ano <sup>-1</sup> e 4 kt·ano <sup>-1</sup>
	Matéria-prima: fruto da macaúba
	Energia térmica: Gás natural
	Produtos: Diesel, óleo da amêndoa, farinha de polpa, ração (torta de amêndoa) e carvão ativado.
C5	Escala: 400 kt·ano <sup>-1</sup> , 40 kt·ano <sup>-1</sup> e 4 kt·ano <sup>-1</sup>
	Matéria-prima: fruto da macaúba
	Energia térmica: Gás natural
	Isenções fiscais e venda de CBIO. Produtos: Diesel, óleo da amêndoa, farinha de polpa, ração (torta de amêndoa) e carvão ativado.

A partir do cenário de referência, a seção de extração e refino do óleo de polpa de macaúba e produção de coprodutos foram adicionadas ao C2, produzindo além do diesel verde, o óleo da amêndoa, torta de amêndoa e carvão vegetal. No C2, a combustão da torta de polpa seca gera a energia térmica para o reformador, substituindo a demanda de gás natural do C1. O tempo de campanha do HDT do óleo de polpa compreende 8 meses no total, considerando um período de 6 meses de colheita e 2 meses de armazenagem do fruto da macaúba (TILAHUN, GROSSI, *et al.*, 2019). Como o endocarpo pode ser estocado por longos períodos, processa-se esse material ao longo de 11 meses do ano, reservando 1 mês no ano para a manutenção da linha de produção. No C3, destina-se a torta de polpa para a produção de farinha alimentícia, e a energia térmica da planta foi fornecida por gás natural. No C4, a produção de carvão ativado substitui a de carvão vegetal, adicionando um forno ao processo para a ativação do carvão de endocarpo por vapor de água. Por fim, no C5, o fruto de macaúba é proveniente da agricultura familiar, o que garante a isenção do PIS/Cofins sob a matéria-prima segundo as diretrizes da política nacional de biocombustíveis. Além disso, implementa-se a venda de créditos de descarbonização (CBIO) na biorrefinaria, conforme o Renovabio (BRASIL, 2017c).

### 3.4. Análise econômica

Realizou-se a análise econômica da biorrefinaria segundo a metodologia de PETERS, TIMMERHAUS, *et al.* (2003). Nesse estudo, priorizou-se a realidade brasileira de preços de equipamentos, matérias-primas, insumos e mão-de-obra. Por sua vez, obtiveram-se os custos de equipamentos principalmente de cotações de empresas nacionais, e complementarmente de manuais técnicos e outras análises técnico-econômicas (CHENG, ROSENTRATER, 2019, NREL, 2006, PETERS, TIMMERHAUS, *et al.*, 2003). Não sendo possível fazer a estimativa pelas alternativas anteriores, estimou-se os custos pelo *software* Aspen Process Economic Analyzer® (APEA). Escalonou-se os equipamentos em cada escala estudada segundo a Equação 8, onde  $P_n$  equivale ao preço de compra do equipamento,  $C_n$  representa a capacidade de processamento, e  $n$  é o fator de escalonamento (PETERS, TIMMERHAUS, *et al.*, 2003).

$$P_1 = P_2 \cdot \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n \quad (8)$$

Corrigiram-se os valores de cotações de anos anteriores pelo Índice de Preços ao Produtor da OCDE, disponível na Tabela S6 da seção de Dados Suplementares (OECD,

2020), e converteram-se os valores em Real brasileiro para Dólar americano, segundo a cotação do dia 07 de maio de 2020, quando US\$ 1 valia R\$ 5,83 ou € 0,93. A Equação 9 corrigiu os preços dos equipamentos pelo índice de inflação da OCDE para o setor industrial para o ano base de 2020 (PETERS, TIMMERHAUS, *et al.*, 2003). Na qual,  $P_p$  representa o preço do equipamento em um passado ano,  $P_a$  representa o preço atual, e  $I_p$  e  $I_a$  o respectivo índice de inflação.

$$P_a = P_p \cdot \left( \frac{I_a}{I_p} \right) \quad (9)$$

**Tabela 3.5.** Detalhes dos principais equipamentos da planta: capacidade de processamento, potência elétrica (caso aplicado), custo FOB e fator de escala.

Equipamento	Capacidade	Potência elétrica	Custo FOB (10 <sup>3</sup> US\$)	Fator de escala (n)	Referência
Secador rotativo	24 t/h	44,1	74	0,40	(CHENG et al., 2019)
Despolpadora	0,35 t/h	3,7	6	0,60	(ECIRTEC, 2020)
Prensa contínua	0,60 t/h	28	9	0,68	(SICHELERO, 2020)
Transportador	0,60 t/h	1,4	2	0,68	(SICHELERO, 2020)
Tanque de degomagem	3,20 t/h	3,7	73	0,49	(CHENG et al., 2019)
Centrífuga	10 t/h	22,1	43	0,55	(HC, 2020)
Bomba	50 t/h	2,1	12	0,26	(ASPEN PLUS, 2020)
Moinho de farinha	0,60 t/h	3,7	14	0,60	(SCOTTECH, 2020)
Moinho martelo	0,60 t/h	3,7	14	0,60	(SCOTTECH, 2020)
Classificador	0,60 t/h	1,1	9	0,60	(ECIRTEC, 2020)
Moedor de endocarpo	0,42 t/h	11,2	13	0,60	(SCOTTECH, 2020)
Planta de carvão	-	-	24	-	(DONATO, MAGALHÃES, <i>et al.</i> , 2017)
	1 t/h	-	-	1,00	
Forno rotativo	1 t/h	39,7	99	0,57	(BESTON, 2020)
Peneira vibratória	-	0,7	4	-	(NG, MARSHALL, <i>et al.</i> , 2003)
	0,6 t/h	-	-	0,60	
Reservatório	20·10 <sup>6</sup> L	-	2370	0,77	(ASPEN PLUS, 2020)
Trocador de calor	0,5 MW	-	109	0,42	(ASPEN PLUS, 2020)
Reator de HDT	50 m <sup>3</sup>	-	630	0,56	(ASPEN PLUS, 2020)
Planta de hidrogênio	4,3 t/h	9517	21800	0,75	(NREL, 2006)

A Tabela 3.5 apresenta a lista dos principais equipamentos utilizados no processo, bem como as respectivas capacidades de processamento, um custo de referência FOB (livre a bordo) e o fator de escala do equipamento.

A soma dos preços FOB dos principais equipamentos da planta é a principal entrada da análise técnico-econômica. Sob essa soma, aplicam-se diversos fatores de Lang a fim de estimar os demais custos da planta, detalhados nas seções seguintes.

### **3.4.1. Capital de investimento**

O capital total de investimento é a soma do capital fixo de investimento (CFI) com o capital de trabalho da biorrefinaria (WC). O CFI é subdividido em custos diretos, relacionados ao processo industrial, e custos indiretos da biorrefinaria. Estima-se cada um desses itens pela multiplicação de fatores de Lang para uma planta industrial de processamento de sólidos e fluidos ao somatório do custo bruto dos equipamentos acrescido da taxa de transporte (PETERS, TIMMERHAUS, *et al.*, 2003). A Tabela 3.6 descreve cada item do capital total de investimento e seus respectivos fatores de Lang.

**Tabela 3.6.** Fatores de Lang para uma planta de processamento de sólidos e líquidos.

<b>Custos diretos</b>	<b>Fator de Lang</b>
Transporte	0,10
Instalação	0,39
Controle e instrumentação	0,26
Tubulação	0,31
Sistemas elétricos	0,10
Construção civil	0,29
Melhorias no pátio	0,12
Instalações de serviço	0,55
<b>Custo direto total</b>	<b>2,02</b>
<b>Custos indiretos</b>	
Consultoria e supervisão	0,32
Despesas de construção	0,34
Despesas legais	0,04
Taxa do contratante	0,19
Plano de contingência	0,37
<b>Custo indireto total</b>	<b>1,26</b>
<b>Capital de trabalho</b>	<b>0,75</b>

### 3.4.2. Custos de produção

O custo de produção consiste em custos operacionais variáveis (custo de matéria-prima, produtos e coprodutos, custo com disposição de resíduos, e custos periódicos) e custos operacionais fixos (salários de empregados, encargos trabalhistas e manutenção) (PETERS, TIMMERHAUS, *et al.*, 2003).

Obtiveram-se os valores de matéria prima, logística, utilidades e demais gastos da planta de diversas referências, fazendo algumas considerações detalhadas abaixo.

- Obteve-se o preço do fruto da macaúba em relatórios técnicos da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), e comparou-se o preço do óleo de macaúba ao preço do óleo de soja (CEPEA, 2020b, MAPA, 2019).

- Calculou-se o valor do frete do campo de cultivo de macaúba até a planta industrial com base nos preços mínimos do transporte de cargas do Ministério dos Transportes (BRASIL, 2020b).
- Obteve-se a tarifa média de energia elétrica industrial no Brasil em 2020 pelos dados abertos da ANEEL, incidindo os reajustes dos anos de 2018 e 2019 sob a tarifa média de 2017 (ANEEL, 2020).
- Comparou-se o custo da energia térmica ao preço do gás natural (ANP, 2020a).
- Fixou-se a eficiência energética dos queimadores em 85% para gás natural e 80% para biomassa como combustível (ZHU, HOEHN, *et al.*, 2017).
- Comercializou-se a torta de amêndoa por 85% do preço do farelo de soja, de composição proteica de 45% (ALI, VAN ZANTEN, *et al.*, 2017, SAFRAS&MERCADO, 2020).
- Equiparou-se o preço do óleo de amêndoa de macaúba ao valor do óleo de palmiste (MDIC, 2020).
- Comercializou-se a farinha de torta de polpa de macaúba por 80% do preço do trigo (CEPEA, 2020a).
- Igualou-se o preço de venda do carvão ativado à cotação de sacos de 40 kg do produto de uma empresa brasileira de filtros a carvão ativado (BECKINS, 2020).

A Tabela 3.7 reúne o preço de matérias-primas, produtos, utilidades, catalisadores e transporte, bem como outros parâmetros da análise econômica da biorrefinaria.

Considerando as incertezas sobre os preços futuros dos combustíveis, aplicou-se o método do PMV do diesel verde para comparar a viabilidade econômica dos cenários estudados, considerando o preço atual do diesel comercial. O PMV é obtido com a iteração do preço do diesel verde para resultar em um valor presente líquido igual a zero, sob uma taxa mínima de atratividade de 12%.

**Tabela 3.7.** Preços e parâmetros assumidos na análise econômica, incluindo preço de matérias-primas e produtos, catalisadores, custo com transporte e outros parâmetros econômicos da biorrefinaria.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
<i>Matérias-primas e produtos</i>			
Fruto de macaúba	US\$/t	98	(MAPA, 2019)
Óleo de polpa de macaúba	US\$/t	697	(MDIC, 2020)
Ácido fosfórico 85%	US\$/t	964	(MDIC, 2020)
Diesel	US\$/t	744	(ANP, 2020a)
Carvão vegetal	US\$/t	409	(MDIC, 2020)
Carvão ativado	US\$/t	2107	(MDIC, 2020)
Torta de amêndoa	US\$/t	254	(ALI, VAN ZANTEN, <i>et al.</i> , 2017)
Óleo de amêndoa	US\$/t	713	(MDIC, 2020)
Farinha de torta de polpa	US\$/t	183	(CEPEA, 2020a)
CBIO	US\$/tCO <sub>2</sub> eq	10	(BRASIL, 2020a)
<i>Utilidades</i>			
Gás natural	US\$/t	380	(ANP, 2020a)
Eleticidade	US\$/MWh	73	(ANEEL, 2020)
Água de resfriamento	US\$/m <sup>3</sup>	0,015	(TURTON <i>et al.</i> , 2003)
<i>Catalisadores</i>			
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> (HDT)	US\$/kg	19	Este estudo*
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (reforma a vapor)	US\$/kg	18	(MDIC, 2020)
Fe-Cr (WGS)	US\$/kg	5	(JALON, 2020)
Zeólitas (PSA)	US\$/kg	3	(JALON, 2020)
Custo de transporte (25 t)**	US\$	72,2	(BRASIL, 2020b)
<i>Outros custos de produção***</i>			<b>Valor</b>
Salário de operadores	3 salários mínimos		
Supervisão operacional	15% do custo com operadores		
Manutenção e reparos	6% do CFI		
Suprimentos de operação	15% da manutenção e reparos		
Custos com laboratório	15% custo com operadores		
Taxas do terreno	2% do CFI		
Seguro	1% do CFI		
Administração	20% do custo com operadores + manutenção e reparos		
Pesquisa e desenvolvimento	4% do custo de produção total		

<i>Start-up</i> da planta	10% do CFI
<i>Impostos</i>	
Encargos trabalhistas	28% FGTS e INSS
Impostos	25% de IRPJ e 6% de PIS/Cofins
Taxa anual de inflação	2%
<i>Parâmetros da planta</i>	
Tempo de <i>ramp-up</i>	2 anos
Vida útil da planta	20 anos

\* Estimou-se o custo do catalisador segundo a metodologia de BADDOUR, SNOWDEN-SWAN, *et al.* (2018). O cálculo detalhado encontra-se na Tabela S1 na seção APÊNDICE.

\*\* Considera-se uma média de 71 km para a viagem de ida e volta com fruto de macaúba dos campos de cultivo, em um raio de 50 km da planta, o preço do transporte em caminhões com carga de 25 t é igual a US\$ 40.96 fixos, mais uma parcela variável de US\$ 0.44 por km percorrido.

\*\*\* Fonte: PETERS, TIMMERHAUS, *et al.* (2003)

### 3.5. Análise de sensibilidade

Realizaram-se análises de sensibilidade para observar o efeito da flutuação de certos parâmetros da análise econômica no PMV do diesel verde. Por meio de uma simulação de Monte Carlo, produz-se um modelo econômico probabilístico ao variar aleatoriamente os parâmetros dentro de uma faixa especificada (TOWLER, SINNOTT, 2008). Neste estudo, variaram-se os parâmetros econômicos em  $\pm 10\%$  e  $\pm 20\%$ , sendo eles: preços de matéria-prima (fruto de macaúba), custo com recursos humanos, impostos, utilidades (gás natural e eletricidade), coprodutos (torta de amêndoa, farinha de torta de polpa e carvão ativado e CBIO), parâmetros de qualidade da matéria-prima (teor de óleo na polpa) e parâmetros do processo (demanda de hidrogênio do processo).

### 3.6. Análise ambiental

Pela análise ambiental, calcula-se a intensidade de emissões equivalentes em CO<sub>2</sub> referentes ao processo de produção do diesel verde. Utilizou-se o RenovaCalc<sup>MD</sup> para efetuar esses cálculos, uma ferramenta da ANP que aplica uma metodologia de análise de ciclo de vida (ACV) para biocombustíveis no âmbito do programa Renovabio. A Tabela 3.8 detalha a metodologia e suposições usadas na ACV pela RenovaCalc<sup>MD</sup> (MATSUURA, SCACHETTI, *et al.*, 2018).



**Tabela 3.8.** Parâmetros e suposições da ferramenta RenovaCalcMD para a ACV do diesel verde.

Abordagem	Atribucional
Escopo	Berço ao túmulo
Unidade funcional	MJ de biocombustível
Método de alocação de coprodutos	Energético
Base de dados	Ecoinvent v.3.1 priorizando dados para o Brasil (BR), global (GLO) e por último, RoW (WERNET, BAUER, <i>et al.</i> , 2016).
Fatores de caracterização de GEE	GWP100, de acordo com o Relatório de Mudanças Climáticas do IPCC (2014): CO <sub>2</sub> = 1; CH <sub>4</sub> fóssil =30; CH <sub>4</sub> biogênico = 28 e N <sub>2</sub> O = 265.

O índice de referência para as emissões de GEE do diesel fóssil é de 86,5 gCO<sub>2eq</sub>·MJ<sup>-1</sup>. O percentual de redução de emissões de GEE pelo uso do diesel verde em substituição ao diesel fóssil gera uma nota de eficiência energético-ambiental. Essa nota compõe o cálculo do número de CBIO que podem ser comercializados pela biorrefinaria. A Equação 10 mostra o cálculo das unidades de CBIO gerados para cada tonelada de combustível produzida (ANP, 2019).

$$nCBIO = A \cdot PCI \cdot ME \cdot V \cdot 10^{-6} \quad (10)$$

Sendo: nCBIO = Número de CBIO gerado em tCO<sub>2 eq</sub>; A = Nota de Eficiência Energético-Ambiental em gCO<sub>2 eq</sub>·MJ<sup>-1</sup>; PCI = Poder Calorífico Inferior em MJ·kg<sup>-1</sup>; ME = Massa específica em kg·m<sup>-3</sup>; V = Volume de diesel verde produzido em m<sup>3</sup>. Definiu-se o valor de US\$ 10 para cada ativo CBIO, conforme as estimativas do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2020a).

### 3.7. Análise geoespacial

Essa seção apresenta a metodologia para a análise de áreas com potencial de implantação desse tipo de biorrefinaria no Brasil. Utilizou-se o *software* QGIS para manipular os dados geoespaciais dos municípios brasileiros, sendo o plano de fundo desta análise (QGIS.ORG, 2021). Em seguida, adicionaram-se as camadas de (i) áreas de pastagens degradadas para o cultivo da macaúba em formato de mapa de calor; (ii) dados

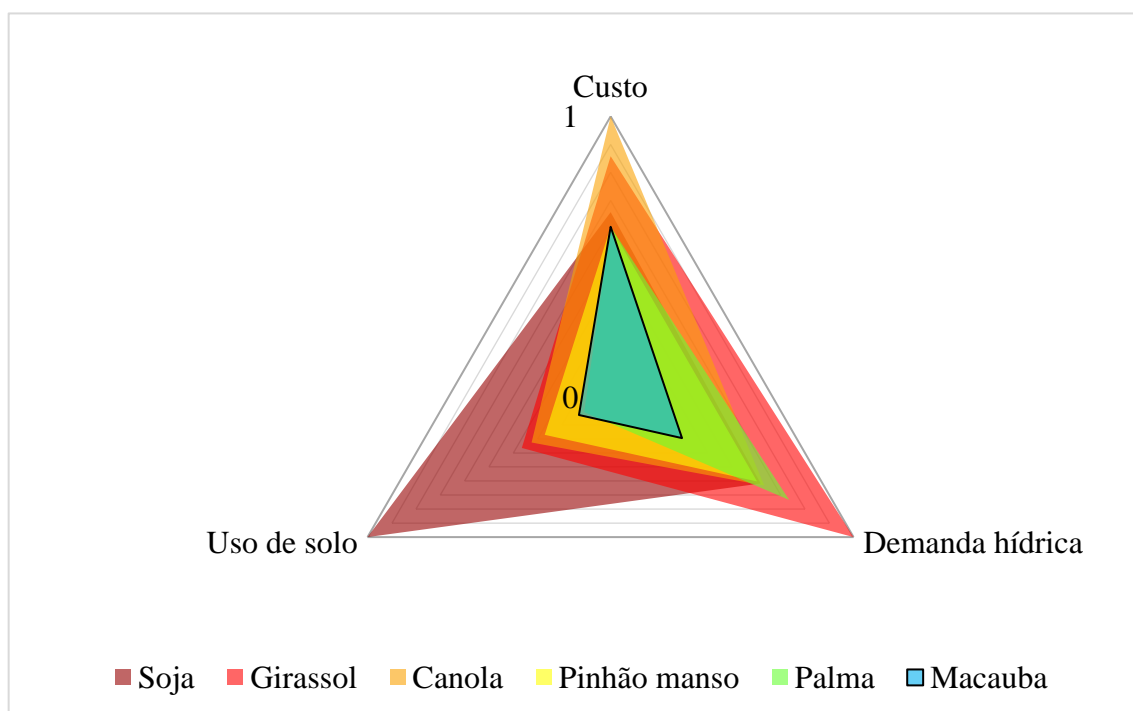
de precipitação pluviométrica e temperatura média para respeitar restrições de cultivo da macaúba, sendo esses constituídos de polígonos de precipitação maior que 1.000 mm·ano<sup>-1</sup> e temperatura média maior que 14 °C; (iii) polígono da Amazônia legal, para assim excluir essa região da análise, e suprimir o desmatamento para atividades agrícolas; (iv) densidade demográfica para equivaler ao mercado consumidor dos produtos da biorrefinaria; (v) tubulação instalada de gás natural para o fornecimento de energia térmica e matéria-prima para a geração de hidrogênio por reforma a vapor de metano (ANP, 2020a, BRASIL, 2017a)

Ao aplicar a função buffer do QGIS nos dados das camadas sobrepostas, calculou-se a soma das áreas de pastagens degradadas para o cultivo da macaúba em um raio de 50 km da biorrefinaria e o mercado consumidor em um raio de 100 km, definindo assim as áreas potenciais para a implementação de cada escala de biorrefinaria de macaúba no Brasil, considerando também condições favoráveis ao cultivo de macaúba e disponibilidade de gasodutos.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Análise da matéria-prima

A análise da matéria-prima mostra os desafios e potencialidades de aplicação da macaúba como matéria-prima de uma futura economia brasileira baseada em biomassa. Nesse sentido, o diagrama de radar da Figura 4.1 compara o custo dos óleos vegetais, a demanda hídrica e o uso de solo das principais oleaginosas produzidas no mundo; soja, palma, canola e girassol, juntamente com dados sobre as novas oleaginosas, óleos de pinhão manso e de macaúba (COLOMBO, BERTON, *et al.*, 2018, MDIC, 2020, MEKONNEN, HOEKSTRA, 2010).



**Figura 4.1.** Fatores econômicos e ambientais de diversos óleos vegetais em uma escala relativa, sendo os valores máximos (unitário) são iguais a  $6800 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{oil}}$  para demanda hídrica (girassol),  $1,54 \text{ ha}/\text{t}_{\text{oil}}$  para o uso de solo (soja) e  $\text{US\$ } 922/\text{t}_{\text{oil}}$  para o custo da matéria-prima (canola).

A cultura da macaúba pode alcançar produtividade de  $5.000 \text{ kg}_{\text{oil}}/\text{ha}$ , valor próximo à produtividade da palma ( $6.000 \text{ kg}_{\text{oil}}/\text{há}$ ), a maior entre as culturas avaliadas, e quase 8 vezes maior que a soja, a oleaginosa mais comum no Brasil, refletindo em um baixo uso da terra pelo cultivo da macaúba. A macaúba também apresenta vantagens significativas

na demanda de água, uma vez que pode ser cultivada em áreas de pastagens degradadas, com demanda hídrica de até  $1.000 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$ , sendo tolerante à seca. Cruzando a produtividade e a demanda de água, a pegada hídrica da macaúba é de  $2.000 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{oil}}$ , menos da metade da demanda hídrica do óleo de soja ( $4.200 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{oil}}$ ) e do óleo de palma ( $5.000 \text{ m}^3/\text{t}_{\text{oil}}$ ), as principais culturas de produção de óleo do mundo (MEKONNEN, HOEKSTRA, 2010, MOTA, C. S.; CORREIA, T. R. ; GROSSI, J. A. S.; CASTRICINI, A. ; RIBEIRO, 2011).

Além disso, a cultura da palma e da soja tem agravado processos de desmatamento no mundo. Os campos de produção de palma são principalmente de florestas tropicais em Bornéu, Sumatra e na Península Malaia, competindo com biomas naturais e forçando o desmatamento (MEIJAARD et al., 2020). Da mesma forma, as fazendas de soja e gado têm forçado o desmatamento, o conflito pelo uso da terra e outras questões ambientais e sociais no Brasil, especificamente no cerrado e no cinturão de desmatamento ao redor da Amazônia (BARONA, RAMANKUTTY, *et al.*, 2010, RICHARDS, WALKER, *et al.*, 2014). Portanto, o óleo de macaúba se destaca das demais matérias-primas em preço, uso do solo e água, apresentando excelentes indicadores de produtividade e socioambientais.

## **4.2. Balanço de massa e energia**

A simulação dos processos no Aspen Plus<sup>®</sup> resultaram em um balanço de massa e energia de todas as correntes da biorrefinaria. A Tabela 4.1 apresenta o balanço de massa e energia de cada cenário simulado. O C5 tem valores calculados para os balanços de massa e energia iguais ao C4, pois este novo cenário (C5) envolve apenas mudanças em impostos e venda de CBIO, não havendo a necessidade de se repetir uma coluna para C5 na Tabela 4.1. Para cada 1 tonelada de óleo de polpa extraído, a biorrefinaria pode produzir 1.401 kg de farinha de torta de polpa, 817 kg de diesel verde, 334 kg de carvão vegetal ou carvão ativado, 168 kg de óleo de amêndoa e 106 kg de torta de amêndoa. O processamento de 1 tonelada de óleo de polpa no C5 consome 2,45 GJ de calor, 23,1 kg de hidrogênio e 344 kWh de eletricidade. Portanto, a simulação alcançou um rendimento em diesel verde de 81,7%. Em um cenário de produção de biocombustíveis por HDT de óleos vegetais, ZECH et al. (2018) alcançou rendimento em hidrocarbonetos semelhante (82%), entre o diesel verde, bioquerosene e bionafta, no entanto atingiu um consumo de hidrogênio maior do que o presente estudo, atingindo 29,8 kg de hidrogênio por tonelada de óleo processado. Esse resultado é explicado pelo catalisador CoMoS<sub>x</sub> escolhido para

o processo de HDT, que conduz o processo, em sua maioria, pela rota HDO (73%). O catalisador  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  desenvolvido por ZARCHIN, RABAEV, *et al.*, (2015), e empregado neste estudo favorece principalmente a rota DCO (74,4%), produzindo hidrocarbonetos líquidos em um rendimento mássico de 82,1-82,6 %, e exigindo menos hidrogênio do que a rota HDO, conforme mostrado na (Eq. 1-3)

**Tabela 4.1.** Balanço de massa e energia para cada cenário e escala avaliados, envolvendo matérias-primas, produtos e utilidades.

	Unid.	Cenário 1			Cenário 2			Cenário 3			Cenário 4		
		Grande	Média	Pequena	Grande	Média	Pequena	Grande	Média	Pequena	Grande	Média	Pequena
Matérias-prima													
Macaúba	kt	-	-	-	2120	212	21,2	2120	212	21,2	2120	212	21,2
Óleo de polpa	kt	344	34,4	3,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gás natural*	kt	13,6	1,36	0,136	13,6	1,36	0,136	13,6	1,36	0,136	13,6	1,36	0,136
Ácido fosfórico	t	585	58,5	5,85	680	68	6,8	680	68,0	6,80	680	68,0	6,80
Água de processo	kt	18,9	1,89	0,189	18,9	1,89	0,189	18,9	1,89	0,189	18,9	1,89	0,189
Hidrogênio	t	7930	793	79,3	7930	793	79,3	7930	793	79,3	7930	793	79,3
Produtos													
Diesel verde	kt	281	28,1	2,81	281	28,1	2,81	281	28,1	2,81	278	27,8	2,78
Carvão vegetal	kt	-	-	-	115	11,5	1,15	115	11,5	1,15	-	-	-
Carvão ativado	kt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	115	11,5	1,15
Óleo de amêndoa	kt	-	-	-	57,7	5,77	0,577	57,7	5,77	0,577	57,7	5,77	0,577
Torta de amêndoa	kt	-	-	-	36,4	3,64	0,364	36,4	3,64	0,364	36,4	3,64	0,364
Torta de polpa	kt	-	-	-	-	-	-	482	48,2	4,82	482	48,2	4,82
Utilidades													
Eletricidade	GWh	10,84	2,13	0,42	82,6	9,31	1,14	85,8	9,62	1,17	115	12,5	1,46
Calor	TJ	366	37,6	3,87	366	37,6	3,87	366	37,6	3,87	843	86,7	8,93
Água de resfriamento	Mt	13,2	1,32	0,132	13,2	1,32	0,132	13,2	1,32	0,132	13,4	1,34	0,134

\* Usado como matéria-prima da reforma a vapor de metano para a produção de hidrogênio.

### 4.3. Integração energética

O projeto de integração energética da biorrefinaria de macaúba compreende a análise pinch no *software* Aspen Energy Analyzer V.10<sup>®</sup> (AEA). Exportaram-se as informações de temperatura e demanda de calor das correntes e reatores da simulação no Aspen Plus<sup>®</sup> para serem processadas no AEA, e assim realizar a análise pinch, e projetar uma rede de trocadores de calor para a biorrefinaria em larga escala. Avaliou-se o impacto da integração energética ao comparar as demandas energéticas da simulação antes e depois da integração. A Tabela 4.2 descreve as correntes do processo em termos de temperaturas de entrada e saída e fluxo de calor antes da integração energética.

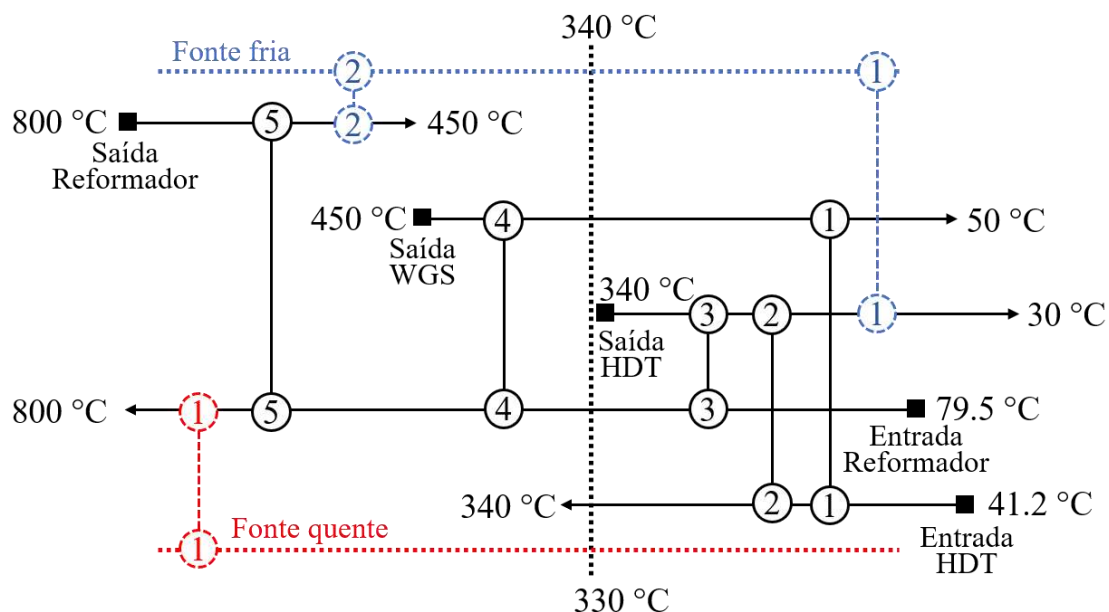
**Tabela 4.2.** Dados das correntes antes da integração energética.

Corrente	T <sub>entrada</sub> (°C)	T <sub>saída</sub> (°C)	Taxa de calor (MW)
Entrada HDT	41,2	340	13,59
Reator HDT	340	340	-12,05
Saída HDT	340	30	-15,53
Entrada reformador	79,5	800	11,58
Reator reformador	800	800	14,45
Saída reformador	800	450	-2,85
Reator WGS	450	450	0,01
Saída WGS	450	50	-3,15
<b>Demanda total de aquecimento</b>			<b>39,63</b>
<b>Demanda total de resfriamento</b>			<b>33,58</b>

A rede de trocadores sugerida pela análise pinch permite a troca de calor das correntes quentes para correntes frias, em relação a uma temperatura mínima de aproximação definida como 10 °C. Determinou-se a temperatura pinch de 340 °C para as correntes quentes e 330 °C para as correntes frias, correspondendo à temperatura da reação de HDT. Como pode ser visto na Tabela 4.2, o processo endotérmico de reforma a vapor de metano tem o maior impacto na demanda de aquecimento (14,45 MW), enquanto o reator HDT e os produtos do HDT são os mais exigentes em utilidades de resfriamento, 12,05 MW e 15,53 MW, respectivamente. Somando todas as demandas de aquecimento e

resfriamento, o processo sem integração energética requer 39,63 MW de utilidades quente e 33,58 MW de utilidades frias.

Projetou-se então, uma rede de trocadores abaixo e outra acima da temperatura pinch, resultando em um diagrama de grid com cinco trocadores de calor, 1 aquecedor e 2 resfriadores, como mostrado na Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Diagrama de grid da rede de trocadores de calor (em preto), aquecedor (em vermelho) e resfriadores (em azul) resultante da análise pinch.

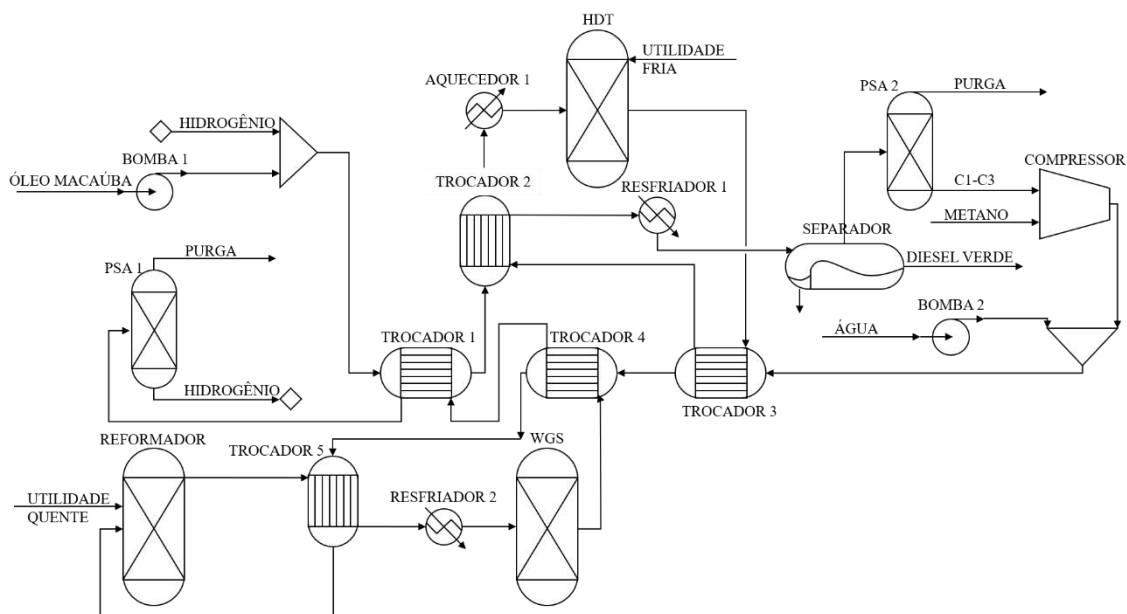
A entrada do reator HDT é aquecida no trocador 1 pela corrente quente da saída do reator WGS. Na sequência, a mesma entrada do reator HDT troca calor com saída do reator HDT, em uma segunda etapa de aquecimento no trocador 2. Antes de passar no trocador 2, a saída do reator HDT é integrada no trocador 3 com a entrada do reformador, composta por vapor de água e hidrocarbonetos leves. A segunda etapa de aquecimento da entrada do reformador ocorre no trocador 4, tendo a saída do reator WGS como fonte de calor, e a última etapa de aquecimento da entrada do reformador ocorre no trocador 5, trocando o calor com a saída do reformador. Como resultado da integração energética, a Tabela 4.3 traz detalhes sobre as temperaturas de saída e entrada de correntes quentes e frias, e quantidade de calor de cada trocador de calor.



**Tabela 4.3.** Dados das correntes de entrada e saída e demandas de calor de cada trocador de calor após a integração energética.

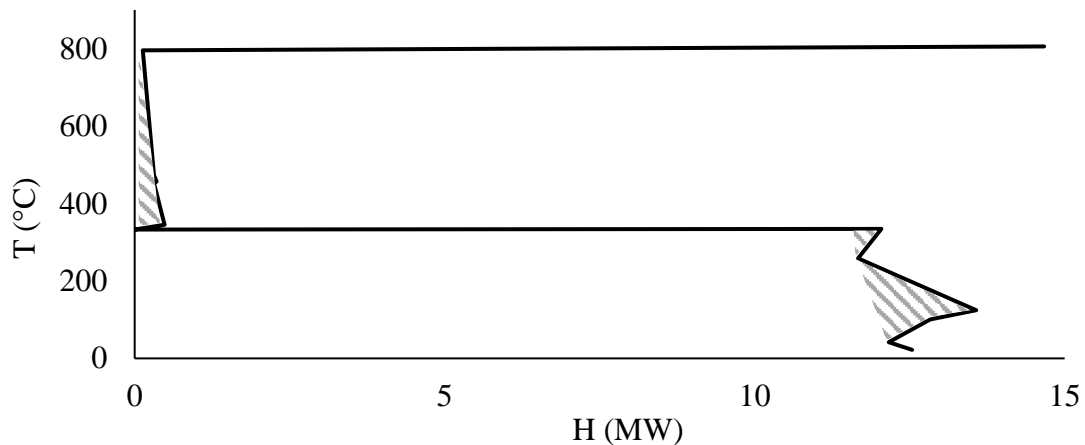
Trocador de calor	Temperatura		Temperatura		Taxa de calor (MW)
	corrente fria (°C)		corrente quente (°C)		
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	
1	41,2	103,4	358,9	50,0	2,42
2	103,4	255,0	265,0	129,3	6,79
3	96,8	330,0	340,0	265,0	4,24
4	330,0	440,0	450	358,9	0,73
5	440,0	790,0	800	479,6	2,62

Assim, adiciona-se a rede de trocadores de calor resultante da análise pinch para compor a simulação do processo no Aspen Plus<sup>®</sup>. A Figura 4.3 ilustra o projeto do processo após as adaptações da integração energética. Além dos trocadores, o aquecedor 1 e o resfriador 1 e 2 foram adicionados ao processo para complementar as demandas de aquecimento e resfriamento. Por fim, aplicou-se o processo com integração térmica, que engloba o HDT e a produção de H<sub>2</sub>, em todos os cenários testados neste estudo. Cada bloco da Figura 4.3 simulado no Aspen Plus<sup>®</sup> encontra-se descrito na Tabela S3 no Apêndice deste trabalho.



**Figura 4.3.** Projeto do processo depois de implementada a integração energética com a adição dos trocadores de calor 1, 2, 3, 4 e 5.

A Figura 4.4 apresenta a grande curva composta (GCC) do processo integrado, essa curva enfatiza os responsáveis pelas maiores demandas de aquecimento (reator de reforma a 800 °C) e demandas de resfriamento (reator HDT a 340 °C). Além disso, a GCC destaca os envelopes de energia (áreas hachuradas) resultantes da atuação dos trocadores após a integração térmica. Especificamente entre 40 °C e 260 °C está o maior envelope, correspondendo ao trocador 2, o maior fluxo de calor entre os trocadores (6,79 MW).



**Figura 4.4.** Grande curva composta do processo após a integração energética.

As demandas totais de aquecimento e resfriamento foram recalculadas após a implementação da integração energética, e comparadas com as respectivas demandas sem integração, capturando assim, o efeito da integração na economia de energia. A Tabela 4.4 apresenta os resultados das demandas de utilidades quentes e frias após a integração energética.

**Tabela 4.4.** Dados de temperaturas e demandas de calor das correntes após a integração energética.

<b>Correntes</b>	<b>T<sub>entrada</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>saída</sub> (°C)</b>	<b>Fluxo de calor (MW)</b>
Aquecedor 1	255,0	340,0	4,37
Reator HDT	340,0	340,0	-12,05
Resfriador 1	265,0	30,0	-4,50
Reator reforma	790,0	800,0	14,53
Resfriador 2	479,6	450,0	-0,24
Reator WGS	450,0	450,0	0,01
<b>Demanda total de aquecimento</b>			<b>18,91</b>
<b>Demanda total de resfriamento</b>			<b>16,79</b>

Comparam-se então as demandas de utilidades antes e após a integração energética. O resultado disposto na Tabela 4.5 aponta uma economia energética significativa ao implementar a integração, reduzindo em 52,28% a demanda por utilidades quentes e 50,30% a demanda de utilidades frias.

**Tabela 4.5.** Economia de utilidades pela integração energética.

	<b>Utilidades quentes (MW)</b>	<b>Utilidades frias (MW)</b>
Sem integração	39,63	33,58
Com integração	18,91	16,69
<b>Economia (%)</b>	<b>52,28</b>	<b>50,30</b>

#### 4.4. Análise econômica

Um dos principais parâmetros da metodologia de análise econômica usada neste estudo é a soma dos preços dos equipamentos FOB, detalhados na Tabela 3.5 (Seção 3.4). Para o cálculo do CAPEX da planta, vários fatores de Lang são incididos sobre esse montante, conforme apresentado na Tabela 3.6 (Seção 3.4.1). Os resultados do CAPEX de cada cenário testado estão dispostos na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6.** CAPEX de cada cenário e escala testados.

CAPEX (10 <sup>6</sup> US\$)	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4	Cenário 5
Grande escala	195,2	207,7	210,3	216,0	216,0
Média escala	35,7	38,9	39,3	41,1	41,1
Pequena escala	6,9	7,9	8,0	8,4	8,4

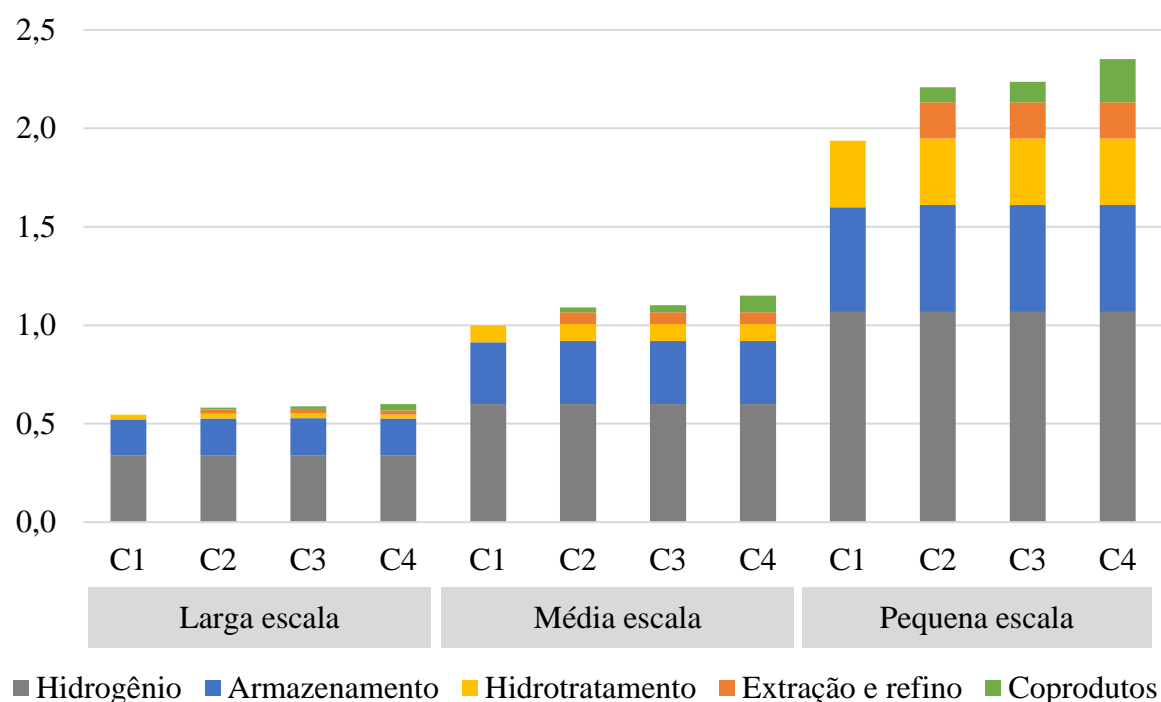
A fim de facilitar a comparação entre as escalas testadas, normalizou-se o CAPEX absoluto pela capacidade anual de processamento de óleo da planta, resultando no CAPEX relativo. A Figura 4.5 ilustra o CAPEX relativo para cada escala e cenário testado. Ignorou-se o C5 do gráfico por apresentar valores de CAPEX idênticos ao C4, visto que as mudanças do C4 para o C5 compreendem apenas valores de impostos e créditos de carbono. Os investimentos normalizados pela capacidade instalada são cerca de 4 vezes maiores para a pequena escala do que para a grande escala. Ou seja, o investimento torna-se mais intensivo para produzir 1 L de diesel verde em uma biorrefinaria de pequena escala do que em uma biorrefinaria em grande escala.

Em todas as escalas e cenários, as seções com os maiores CAPEX são seções de produção de hidrogênio e armazenamento do diesel verde, respectivamente. As instalações para a produção de hidrogênio por reforma a vapor de metano (barras cinza na Figura 4.5) representa cerca de metade do CAPEX em todos os cenários (amplitude de 45% a 62%). No entanto, o CAPEX relativo atrelado à produção de hidrogênio aumenta de US\$ 0.34·L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup> nos cenários em grande escala para US\$ 1.07 L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup> nos cenários em pequena escala. A partir desses resultados, alguns tópicos de pesquisa tornam-se relevantes: (i) novos catalisadores que favoreçam as rotas de DCO e DCO<sub>2</sub>, reduzindo o consumo de hidrogênio e consecutivamente o CAPEX; e (ii) novas tecnologias para a produção de hidrogênio, preferencialmente escalonáveis e com baixas emissões de GEE.

O segundo setor mais oneroso para o CAPEX consiste no armazenamento do produto final, tal seção demanda cerca de 30% do CAPEX (amplitude de 23% a 34%) em todas as escalas e cenários, sendo um ponto fraco para as biorrefinarias em pequena escala, geralmente menos capitalizadas. O armazenamento de combustível é uma questão de segurança em todo o mundo por se tratar de uma força motriz da economia de um país. Além disso, a capacidade de armazenamento influencia a autonomia do combustível e os

preços praticados ao longo do ano. Devido a este fato, a ANP exige um armazenamento mínimo de 5 dias ou 750 m<sup>3</sup> para biorrefinarias de biodiesel de pequena escala (ANP, 2014). As especificações para a biorrefinaria de biodiesel foram usadas para delimitar este estudo, visto que a ANP ainda não publicou a resolução para a produção de diesel verde no Brasil. Projetaram-se os cenários referentes à pequena escala com 7 dias de armazenamento de óleo vegetal e 14 dias de armazenamento de diesel verde, equivalente a 1400 m<sup>3</sup>, o que atende à legislação da agência brasileira de regulação de combustíveis.

CAPEX relativo  
(US\$·L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>)



**Figura 4.5.** CAPEX relativo em US\$·L<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup> para cada cenário (C1, C2, C3 e C4) e escala (larga escala = 400 kt<sub>óleo</sub>·a<sup>-1</sup>; média escala = 40 kt<sub>óleo</sub>·a<sup>-1</sup>; e pequena escala = 4 kt<sub>óleo</sub>·a<sup>-1</sup>).

Percebe-se que, sem contar com a economia de escala, os investimentos para produção em pequena escala são maiores do que em larga escala. Uma métrica para analisar essa desvantagem consiste no fator de escala. Calculado pela Equação 8, o fator de escala mais próximo de 1 significa que os investimentos mudam proporcionalmente com a escala, enquanto em fatores de escala mais próximo de 0, os investimentos são mais intensos à medida que a escala da planta diminui. Neste estudo, a economia de escala é mais pronunciada nas seções de HDT, extração e refino do óleo de polpa de macaúba e produção de coprodutos (fator de escala de 0,4, 0,52 e 0,56, respectivamente) do que nas

seções de produção de hidrogênio e de armazenamento do produto final (fator de escala de 0,75 e 0,77, respectivamente).

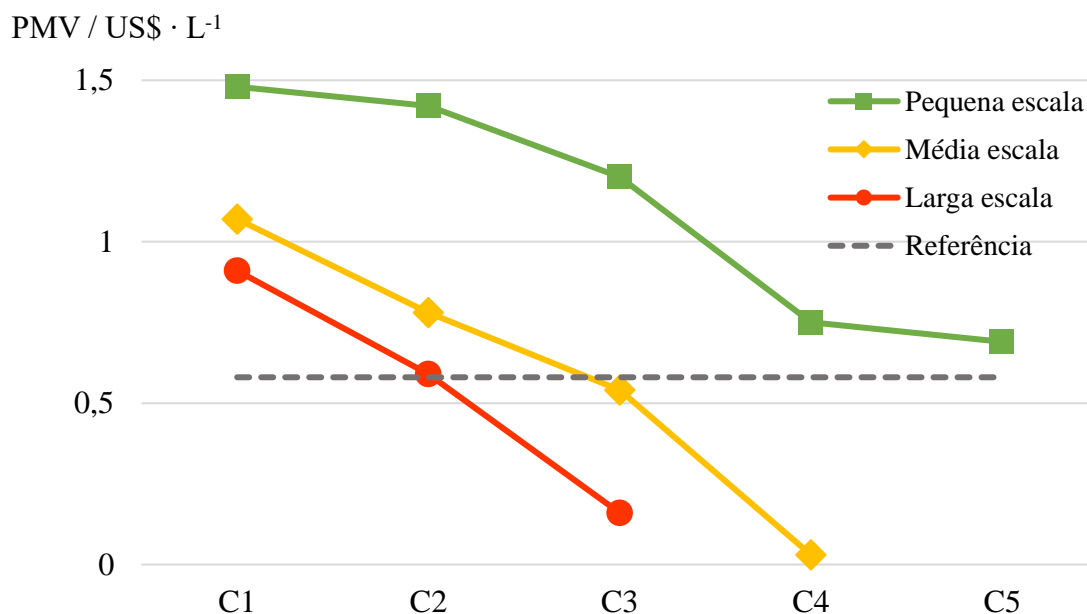
Embora o CAPEX de cada seção seja afetado pela escala, o parâmetro econômico não se altera ao longo dos cenários de uma determinada escala, exceto para a seção de extração e refino de óleo de polpa de macaúba (barra laranja na Figura 4.5) a partir do C2, e também para a seção produção de coprodutos (barra verde na Figura 4.5). O CAPEX inerente à produção de coprodutos aumentou ao longo dos cenários conforme intensificaram-se os processos de produção de coprodutos em número e complexidade, adicionando farinha de torta de polpa após C3, e carvão ativado após C4.

Entre todas as seções, a de HDT é a mais desvantajosa nos cenários de pequena escala (fator de escala = 0,4). Uma forma de contornar essa limitação seria produzir o óleo e os coprodutos em diversas biorrefinarias de macaúba em pequena escala, coletar o óleo de polpa refinado entre as unidades, e produzir o diesel verde em uma usina de HDT centralizada de maior porte, juntamente com a produção de hidrogênio e armazenamento do diesel verde. Aplicou-se esse modelo industrial em um sistema de biorrefinarias descentralizadas para a produção de etanol de segunda geração a partir de palha de milho nos EUA. A análise técnica-econômica-ambiental demonstra que esse modelo reduziria pela metade o CAPEX relativo, além de outros ganhos econômicos e ambientais para a biorrefinaria (KIM, DALE, *et al.*, 2019).

No C4, o CAPEX relativo da biorrefinaria em grande escala ( $400 \text{ kt}_{\text{óleo}} \cdot \text{a}^{-1}$ ) é de  $\text{US\$ } 0,60 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ , valor validado por biorrefinarias reais operando ou em processo de construção. A planta de diesel verde ENI, instalada na Sicília/Itália, tem capacidade para processar 750 kt de óleo de cozinha usado, e tem um CAPEX relativo de  $\text{US\$ } 0,57 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ . No Paraguai, a ECB Omega Green planeja processar anualmente 1,05 Mt de óleo de soja para produção de diesel verde e bioquerosene, com investimentos planejados de  $\text{US\$ } 0,76 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$  (ECB, 2020, ENI, 2020). O maior CAPEX da planta da ECB Omega Green pode estar relacionado com as etapas adicionais necessárias para a produção de bioquerosene (hidrocraqueamento, isomerização e destilação), ignoradas neste estudo ao direcionar a planta para a produção apenas de diesel verde.

A Figura 4.6 mostra o PMV do diesel verde para cada cenário e escala testada. Nenhuma das escalas testadas é lucrativa sem a comercialização de coprodutos, visto que

todos os PMV são maiores do que o valor comercial do diesel. A grande escala possui o menor PMV do diesel verde em todos os cenários, conforme o esperado.



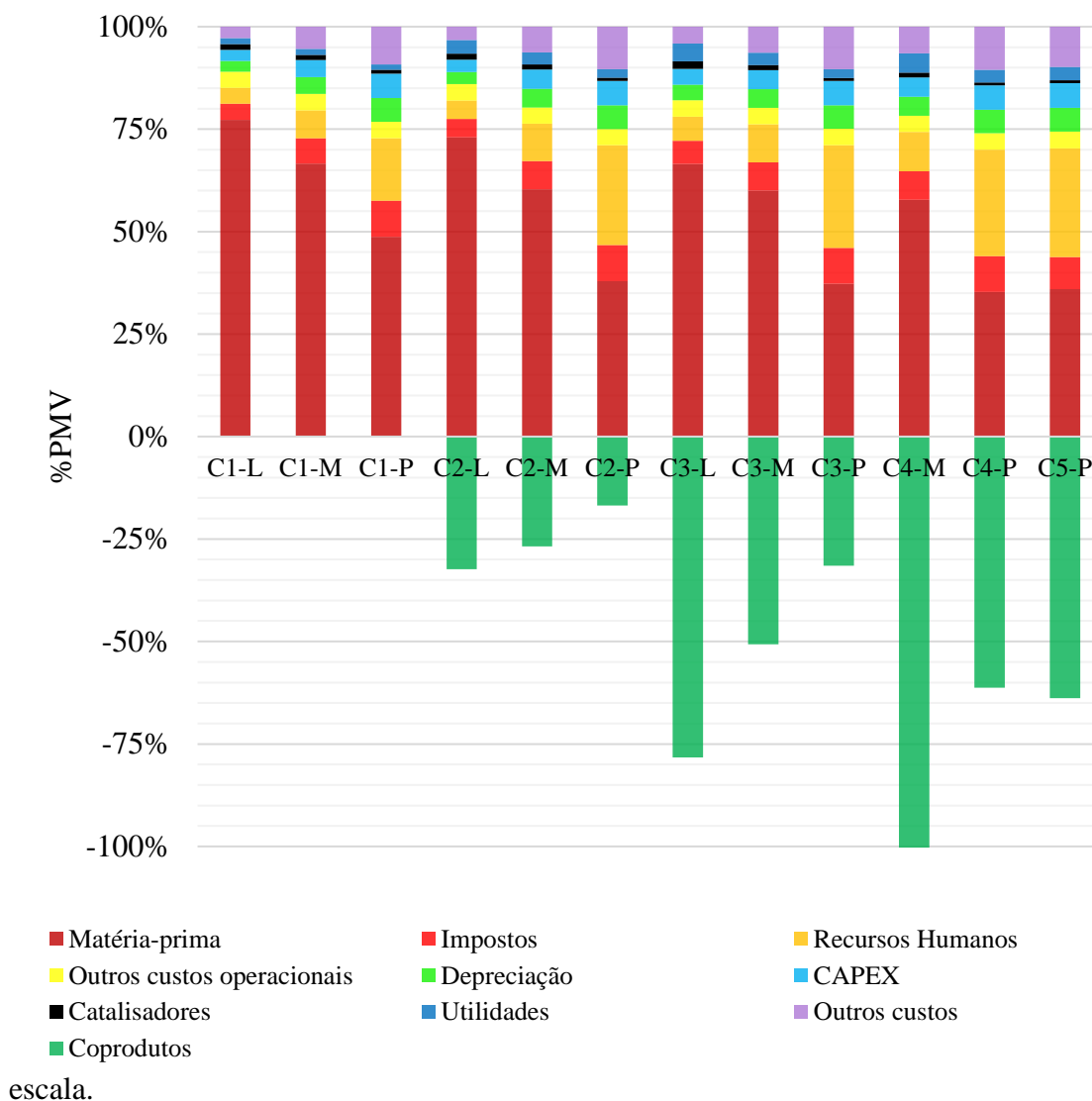
**Figura 4.6.** PMV do diesel verde de cada cenário e escala testados.

Uma biorrefinaria em grande escala que processa anualmente 400 kt de óleo de macaúba alcançaria o preço comercial do diesel fóssil apenas com a venda de carvão vegetal, óleo de amêndoa e torta de amêndoa como coprodutos (C2), usando a torta de polpa seca como fonte de calor. A média escala (amarela) demandaria um mercado de farinha de torta de polpa para obter rentabilidade semelhante, enquanto a pequena escala demandaria a produção de carvão ativado, deduções fiscais em matérias-primas da agricultura familiar e a venda de CBIO (C5) no valor atual de US\$10 para obter um PMV de diesel verde de US\$ 0,69, 11 centavos acima do preço atual do diesel. O diesel verde produzido em pequena escala atingiria o preço do diesel comercial com a venda de CBIO na ordem de US\$60.

Portanto, os resultados indicam que grandes e médias usinas podem atingir o preço do diesel comercial (linha pontilhada) apenas com a comercialização de alguns coprodutos, sendo esses de baixo valor agregado. Já a viabilidade econômica da pequena escala é altamente dependente de coprodutos de alto valor agregado, de deduções fiscais de políticas públicas e créditos de carbono. Os cenários com PMV negativo foram rejeitados da análise porque os resultados podem não representar a realidade. Porventura, o PMV negativo é explicado pela negligência da saturação do mercado em grandes e

médias escalas, o que provoca a redução do preço dos produtos para forçar uma demanda de mercado (BRUINS, SANDERS, 2012).

A Figura 4.7 detalha o PMV de cada escala e cenário como porcentagem do total. Os coprodutos desempenham um papel importante para a viabilidade econômica em todas as escalas e de C2 a C5, reduzindo o PMV do diesel verde em 63,8% no C5 em pequena



**Figura 4.7.** Detalhamento do PMV em porcentagem para cada cenário (C1-C5) e escala (larga escala (L) =  $400 \text{ kt}_{\text{óleo}} \cdot \text{a}^{-1}$ ; média escala (M) =  $40 \text{ kt}_{\text{óleo}} \cdot \text{a}^{-1}$ ; e pequena escala (P) =  $4 \text{ kt}_{\text{óleo}} \cdot \text{a}^{-1}$ ).

Resultados semelhantes foram obtidos por MAYER, HOFFMANN, *et al.* (2020), no qual a venda de coprodutos de uma biorrefinaria de cana-de-açúcar em pequena escala viabilizou a produção de bioetanol. De forma semelhante, (WANG, W.C. (2016) testou



a viabilidade econômica de biocombustíveis produzido por HDT do óleo de pinhão-mansão, e obteve uma redução de 43% no preço do bioquerosene de aviação com a venda de coprodutos. Assim, os coprodutos da biorrefinaria de macaúba são economicamente relevantes, atingindo juntos no C5 em pequena escala uma receita bruta anual maior que o diesel verde, sendo US\$ 3,9 milhões anualmente com a venda de coprodutos e US\$ 2,7 milhões com a venda de diesel verde. Os ganhos com a venda de coprodutos em pequena e média escala podem estar superestimados devido à saturação de mercado que foi negligenciada neste estudo (BRUINS, SANDERS, 2012).

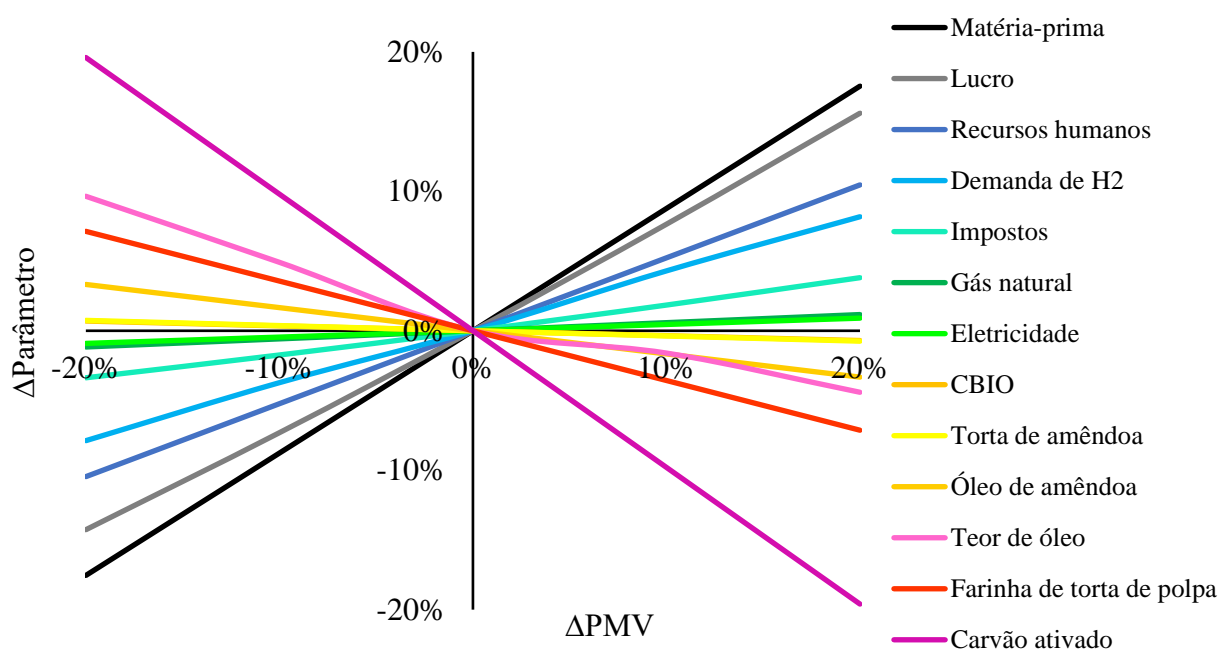
Os coprodutos da biorrefinaria de macaúba também reduzem a disputa entre alimentos e biocombustíveis. Ao usar terras agricultáveis, a biorrefinaria não produz apenas biocombustível, mas também produz farinha de torta de polpa e óleo de amêndoa como alimento, e torta de amêndoa como ração animal. Portanto, a implantação dessa biorrefinaria certamente fortaleceria a segurança alimentar do país, reduziria importações de óleo de palma, e promoveria ganhos socioeconômicos e ambientais dentro de uma economia da biomassa.

O custo com matéria-prima é o mais significativo dentre os custos de produção em todas as escalas avaliadas. O óleo da polpa de macaúba em C1-L representa 77,2% dos custos, e o fruto de macaúba responde a 73,0% e 66,5% em C2-L e C3-L, respectivamente. Ou seja, o óleo refinado em C1 é mais caro do que o equivalente em fruto para a produção da mesma quantidade de diesel verde em C2 e C3. Ainda analisando a grande escala, o custo absoluto da matéria-prima de C2 e C3 é o mesmo, mas esse custo relativo diminui à medida que aumentam outros custos com a produção de mais coprodutos, e essa tendência pode ser extrapolada para todas as escalas. Comparando as diferentes escalas no mesmo cenário, o custo relativo da matéria-prima aumenta de pequena para grande escala devido à redução de outros custos devido à economia de escala. Esse resultado reforça a importância da escolha de matérias-primas de baixo custo para a produção de biocombustíveis por HDT. Sendo assim, caso a cadeia produtiva da macaúba se consolide, ela pode se tornar uma cultura oleaginosa competitiva devido ao baixo preço, alta produtividade e coprodutos importantes para o mercado de alimentos, cosméticos, ração animal, materiais e energia.

O custo de recursos humanos é outra fragilidade da pequena escala. De fato, variando a escala no mesmo cenário, os custos com mão-de-obra são mais significativos na pequena escala do que na grande. Por exemplo, no C3, o custo da mão de obra aumentou

de 5,7% em grande escala para 25,1% em pequena escala, a mesma tendência é observada nos demais cenários. Além disso, o custo com mão-de-obra de uma determinada escala aumenta em direção ao C5, pois adicionam-se muitas operações unitárias para extração, refino e produção de coprodutos, logo adicionando mais operadores. No C1-P, os recursos humanos representam 15,3% do PMV do diesel verde, enquanto no C2-P corresponde a 24,4%, e no C5-P passa a 26,5% do PMV, tendência observada em todas as escalas. Os resultados revelam uma oportunidade para o desenvolvimento de plantas automatizadas para viabilizar a produção em pequena escala. Por outro lado, por ser intensiva em mão-de-obra, a biorrefinaria de macaúba em pequena escala pode promover desenvolvimento econômico e social de comunidades rurais. Mesmo com piores índices econômicos do que a grande escala, as pequenas empresas e cooperativas são socialmente responsáveis por se sustentarem em laços coletivos, e o desejo de atender às demandas da comunidade. Além disso, essas empresas são capazes de assumir investimentos de risco, resultando em mais inovação e desenvolvimento profissional para os trabalhadores (CAMPBELL, PARK, 2017).

Concluindo a avaliação econômica, a Figura 4.8 representa o gráfico da análise de sensibilidade econômica para a produção de diesel verde a partir do óleo de macaúba para o C5 da pequena escala.



**Figura 4.8.** Análise de sensibilidade econômica do cenário 5 da pequena escala: Fatores que mais influenciam no PMV do diesel verde.

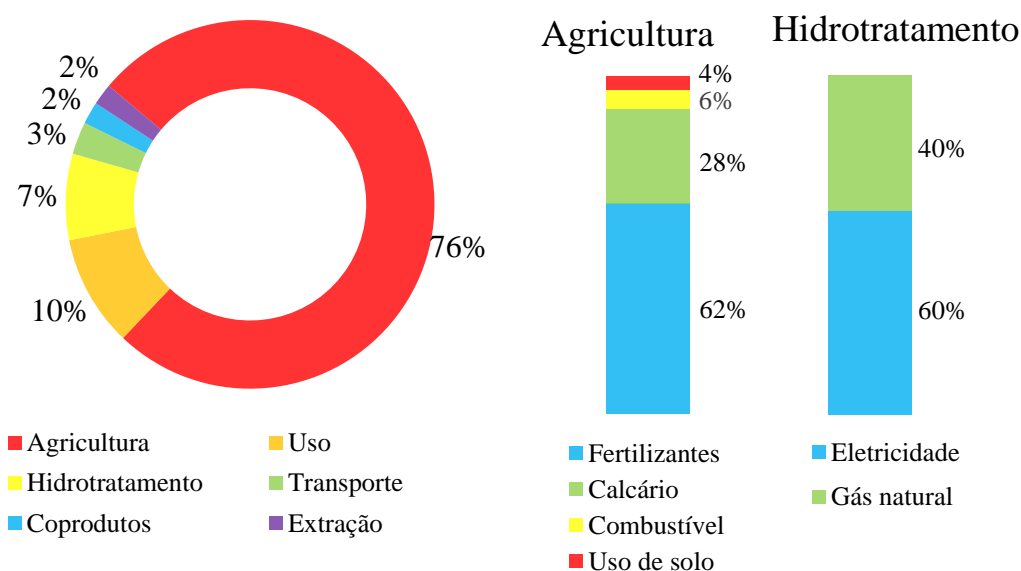
Apenas este corte foi explorado visto que a viabilidade da biorrefinaria de pequena escala é o foco principal deste estudo. Quanto mais inclinado for o parâmetro, maior é a influência desse no PMV do diesel verde.

A análise de sensibilidade mostra que o custo do diesel verde de biorrefinarias em pequena escala depende muito dos preços da matéria-prima e dos coprodutos, do custo com mão-de-obra e da demanda de hidrogênio. Isso reforça a importância de matérias-primas de baixo custo e produtos de alto valor agregado, como o carvão ativado, para a viabilidade econômica da pequena escala. Um estudo detalhado de mercado deveria ser feito para melhorar os parâmetros do modelo para preços de matéria-prima e coprodutos devido a sua alta sensibilidade.

Outro parâmetro que afeta significativamente o PMV do diesel verde em pequena escala consiste na demanda de hidrogênio do processo. Esse resultado reforça a necessidade de desenvolver catalisadores que favoreçam rotas de baixo consumo de hidrogênio, além de novas tecnologias de produção de hidrogênio. Hipoteticamente, se tivéssemos empregado o catalisador CoMoS (ZECH, DIETRICH, *et al.*, 2018) no presente estudo, o PMV do diesel verde aumentaria de US\$ 0,69 L<sup>-1</sup> para US\$ 0,82 L<sup>-1</sup>, visto que esse catalisador favorece a rota de HDO, com um consumo maior de hidrogênio. E o PMV atingiria US\$ 0,89 L<sup>-1</sup> em um cenário hipotético com um catalisador que opera 100% pela rota HDO, consumindo 35,3 kg de hidrogênio por tonelada de óleo processado.

#### **4.5. Análise ambiental**

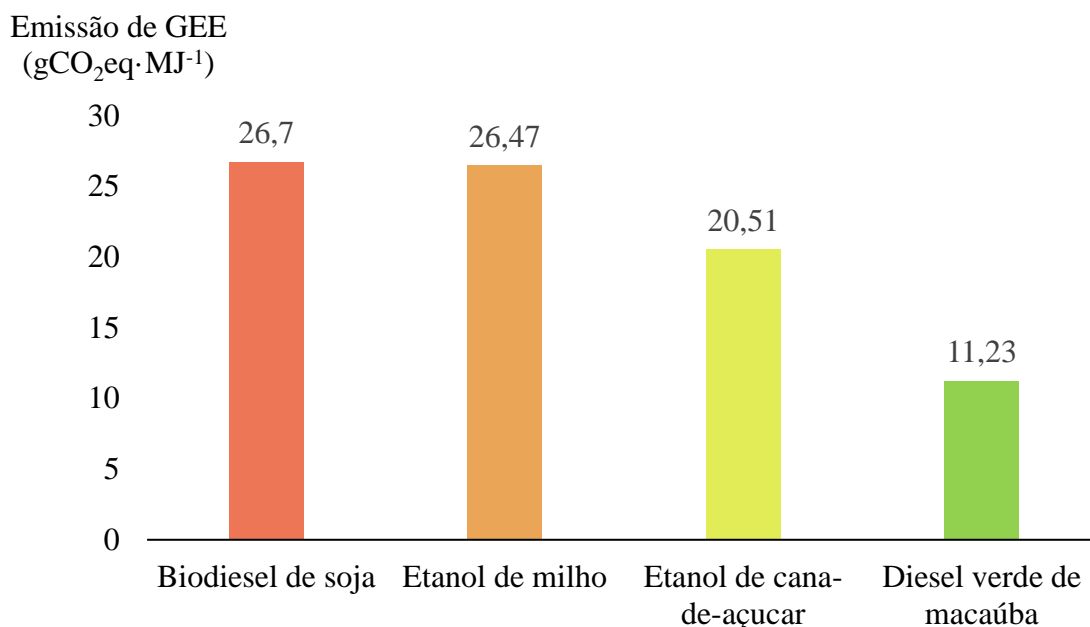
O total de emissões de GEE do diesel verde de macaúba corresponde à 11,23 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup> em um escopo “do berço ao túmulo” de análise de ciclo de vida, que em outras palavras significa englobar emissões desde a fase agrícola até o uso final do biocombustível. Similarmente, um querosene de aviação produzido no Brasil pelo HDT do óleo de pinhão manso alcançou uma pegada de carbono de 13 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup> (BAILIS, BAKA, 2010). A Figura 4.9 mostra as emissões de GEE do diesel verde para cada parte do processo, incluindo agricultura, extração e refino do óleo, coprodutos, HDT, transporte e uso final.



**Figura 4.9.** Emissão de GEE do diesel verde por HDT de óleo de macaúba, Análise com abordagem “berço ao túmulo” usando RenovaCalc<sup>MD</sup>.

Embora o diesel verde de Macaúba se destaque entre os demais biocombustíveis produzidos no Brasil em emissões de GEE, e o processo de cultivo proposto neste estudo não ter impacto por mudança no uso de solo, a etapa da agricultura ainda é o grande contribuinte para as emissões de GEE. Os fertilizantes e calcário aplicados nas lavouras são responsáveis por 76% do total de emissões de GEE do diesel verde. O fertilizante de nitrogênio é produzido por um processo com alta demanda energética, e usa principalmente hidrogênio produzido pela reforma a vapor de metano, que tem uma pegada de carbono significativa. A etapa de HDT representa apenas 7% do total de emissões de GEE do diesel verde devido ao gás natural e à eletricidade utilizados na planta de hidrogênio. Além disso, os resíduos de biomassa da biorrefinaria aproveitados no campo pode reduzir o gasto com insumos agrícolas, e desempenhar um papel importante na sustentabilidade ambiental dos biocombustíveis.

O diesel verde de macaúba apresentou emissões de GEE menores do que os biocombustíveis comerciais produzidos no Brasil, principalmente por causa da fase agrícola, onde a macaúba se destaca. Usando a mesma ferramenta RenovaCalc<sup>MD</sup>, o etanol de cana apresentou emissões de GEE de 20,51 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup>, o etanol de milho exibiu 26,47 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup>, e o óleo de soja com 26,70 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup> (MATSUURA, SCACHETTI, *et al.*, 2018). A Figura 4.10 compara as emissões de GEE dos principais biocombustíveis produzidos no Brasil usando a ferramenta RenovaCalc<sup>MD</sup>.



**Figura 4.10.** Emissão de GEE dos biocombustíveis produzidos no Brasil em comparação com o diesel verde de macaúba (este estudo) usando a ferramenta RenovaCalc<sup>MD</sup>.

Um dos diferenciais do diesel verde de macaúba no que tange às emissões de GEE consiste no método de alocação energética dos coprodutos na ACV (MATSUURA, SCACHETTI, *et al.*, 2018). Além do biocombustível, a biorrefinaria produz uma gama de coprodutos energéticos, tais como o carvão vegetal (32,88 MJ·kg<sup>-1</sup>) e tortas de polpa (18,58 MJ·kg<sup>-1</sup>) e amêndoa (18,58 MJ·kg<sup>-1</sup>) (EVARISTO, MARTINO, *et al.*, 2016). Com isso, uma parte significativa das emissões de GEE totais da biorrefinaria fica alocada nos coprodutos, reduzindo então as emissões de GEE referentes ao diesel verde de 24,00 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup>, em um cenário sem os coprodutos, para 11,23 gCO<sub>2</sub>eq·MJ<sup>-1</sup> com a alocação energética nos coprodutos.

A ferramenta RenovaCalc<sup>MD</sup> apresenta alguns pontos falhos, uma vez que a MUT, os agrotóxicos e o CO<sub>2</sub> produzido pelas rotas de DCO e DCO<sub>2</sub> não são quantificados, sendo a MUT apenas explorada superficialmente nos critérios de elegibilidade para o

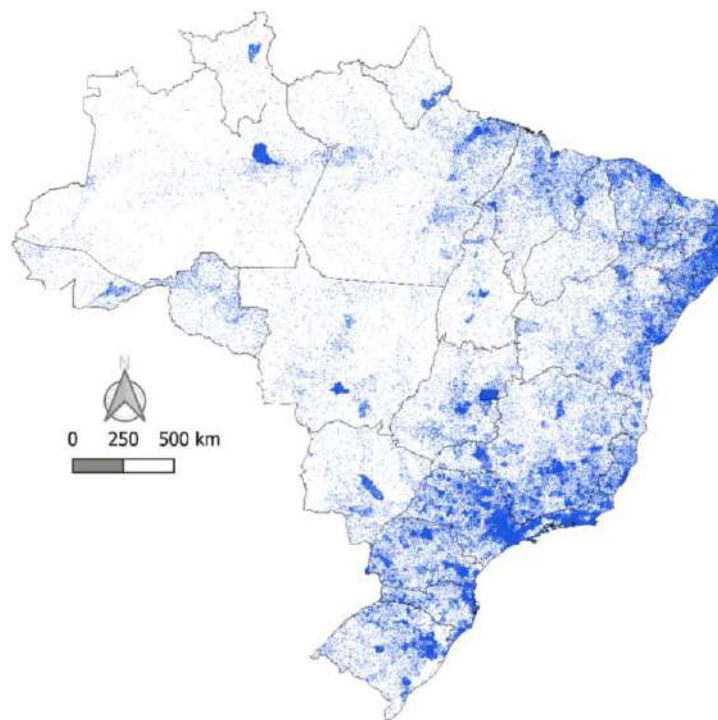
cadastramento de uma biorrefinaria no programa RenovaBio para a emissão de CBIO. A MUT para este estudo pode ser rejeitada, uma vez que a macaúba foi cultivada em áreas de pastagem degradada, portanto, não há impacto por mudança do uso da terra. Porém, os biocombustíveis convencionais de soja, cana-de-açúcar, milho e óleo de palma podem ter emissões expressivas relacionadas à MUT, utilizando áreas de monocultura e desmatamento. Como consequência, o RenovaCalcMD subestimaria o impacto ambiental desses biocombustíveis, de tal forma que as diferenças de emissões de GEE entre o diesel verde de macaúba e os demais produtos poderiam ser ainda maior.

BAILIS, BAKA (2010) estudaram as emissões de GHG e a MUT da produção de bioquerosene de aviação à base de pinhão manso no Brasil. Do cultivo em pastagens degradadas (sem MUT) para um cenário de cultivo em regiões alagadas do cerrado, o biocombustível aumentou de  $13 \text{ gCO}_2\text{eq}\cdot\text{MJ}^{-1}$  para  $141 \text{ gCO}_2\text{eq}\cdot\text{MJ}^{-1}$ , mostrando que as emissões de GEE são altamente afetadas pela MUT. Outro fator subestimado no RenovaCalc<sup>MD</sup> é o  $\text{CO}_2$  produzido pelo HDT via DCO e  $\text{DCO}_2$ . De acordo com este estudo, o  $\text{CO}_2$  produzido pelo HDT adicionaria  $4 \text{ gCO}_2\text{eq}\cdot\text{MJ}^{-1}$  às emissões de GEE do diesel verde. Portanto, embora RenovaCalc<sup>MD</sup> tenha algumas deficiências, esta ferramenta é uma forma simples e eficaz de comparar diferentes cenários e biocombustíveis. Além disso, a ferramenta exige atualizações para contabilizar o  $\text{CO}_2$  produzido pelo HDT e devido à MUT, obtendo precisão no modelo para liberar assertivamente CBIO para diferentes biorrefinarias no Brasil.

#### **4.6. Análise geoespacial**

A análise geoespacial revela áreas no Brasil com potencial para implementar cada escala da biorrefinaria de macaúba. Inserir a biorrefinaria nas áreas determinadas reduz o impacto pela MUT por consorciar a oleaginosa com a pecuária em pastagens degradadas. Ademais, as restrições logísticas aplicadas neste estudo reduzem as distâncias do transporte de matéria-prima e produtos entre o campo e a cidade, reduzindo também as emissões de GEE associados com esse transporte. Na sequência, apresenta-se cada uma das camadas que compõem a análise geoespacial: (i) mercado consumidor do diesel verde; (ii) pastagens degradadas para o cultivo da macaúba sem MUT; (iii) disponibilidade de gasodutos para matéria-prima da produção de hidrogênio; e (iv) restrições agrícolas para o cultivo de macaúba (biomas preservados, temperatura e pluviosidade).

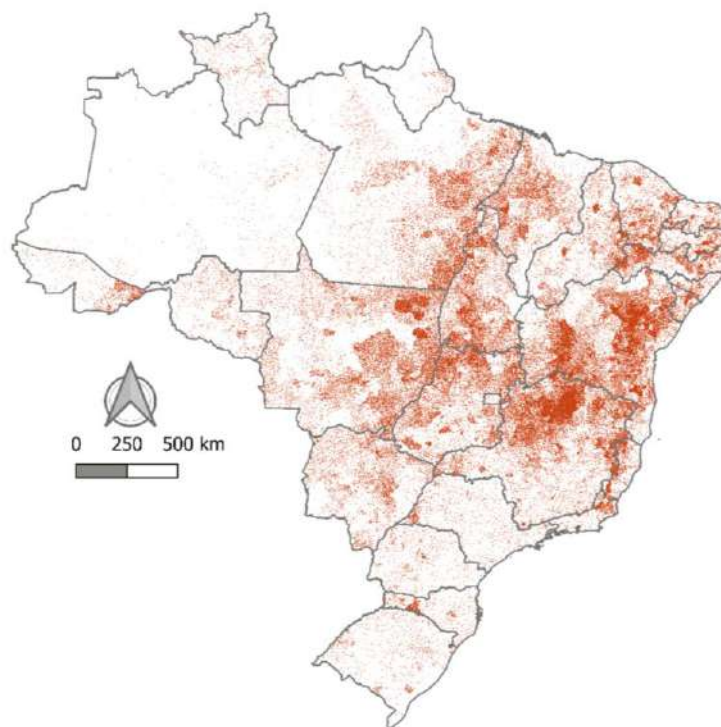
A primeira camada é relacionada com o mercado consumidor de diesel verde. De acordo com a ANP, o Brasil consumiu 63,2 milhões de metros cúbicos de diesel e biodiesel em 2019, o que representa um consumo *per capita* anual de 0,3 m<sup>3</sup> de diesel. Portanto, considerando as escalas definidas neste estudo, uma biorrefinaria de macaúba em grande, média e pequena escala supriria um mercado de diesel de 1,2 milhões, 120 mil e 12 mil pessoas, respectivamente. A Figura 4.11 representa um mapa de densidade de pontos da distribuição da população brasileira como mercado consumidor do diesel verde, no qual cada ponto representa mil habitantes. Percebe-se que a população brasileira é majoritariamente concentrada na costa litorânea, com a exceção de algumas metrópoles no interior do país.



**Figura 4.11.** Mapa de densidade de pontos de um potencial mercado consumidor de diesel verde no Brasil, considerado como sendo proporcional à densidade demográfica do país. Cada ponto azul representa mil habitantes.

A Figura 4.12 representa a segunda camada da análise geoespacial, composta por um mapa de densidade de pontos de áreas potenciais para o cultivo da macaúba no Brasil sem MUT pela cultura ser consorciada com a pecuária em pastagens degradadas. Cada ponto da Figura 4.12 representa 100 ha de pastagens degradadas. Os resultados indicam que a

maioria das pastagens degradadas para o consórcio com macaúba estão localizadas no interior do país, onde há uma menor densidade populacional do que no litoral.



**Figura 4.12.** Mapa de densidade de pontos da distribuição de pastagens degradadas no Brasil. Cada ponto vermelho representa 100 ha de pastagens degradadas.

Ao interseccionar no QGIS as camadas relativas ao mercado consumidor e às pastagens degradadas para o cultivo de macaúba, identificam-se áreas com potencial para a implementação da biorrefinaria de macaúba no Brasil. A região com pluviosidade menor que  $1.000 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$  (Caatinga) não é adequada para o cultivo da macaúba, bem como áreas com temperaturas médias abaixo de  $14 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (Pampas), logo foram descartadas da análise geoespacial. Além dessas restrições, os biomas da Floresta Amazônica e do Pantanal também foram descartados para suprimir o desmatamento dessas áreas com alta densidade de biodiversidade. A Figura 4.13 representa o resultado da análise geoespacial para identificar áreas de inserção da biorrefinaria de macaúba no Brasil. Essas áreas foram estratificadas em potenciais para a grande, média e pequena escala da biorrefinaria, considerando as restrições logísticas, agrícolas e ambientais determinadas anteriormente: (i) matéria-prima em um raio de 50 km da planta, e mercado consumidor dentro de um raio de 100 km; (ii) pluviosidade maior que  $1.000 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$  e temperatura média maior que  $14 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (iii) e supressão do cultivo em áreas do bioma da Amazônia e Pantanal.





**Figura 4.13.** Análise geoespacial no QGIS para a implementação de biorrefinarias de macaúba no Brasil, estratificado em áreas com potencial para larga, média e pequena escala, considerando restrições logísticas, agrícolas e ambientais.

Os resultados mostram que as áreas com alta concentração de pastagens degradadas e áreas altamente povoadas não se interseccionam majoritariamente. Existe uma área propícia para a biorrefinaria em grande escala na região de Feira de Santana/BA, no entanto, essa região é uma zona de transição para a Caatinga, e tem baixa pluviosidade. Estudos mais aprofundados deveriam investigar a inserção da macaúba nessa região. A área adequada para o cultivo de macaúba corresponde às pastagens degradadas da Mata Atlântica e Cerrado brasileiro, sendo que a biorrefinaria em média escala é adequada para metade da respectiva área, enquanto a biorrefinaria em pequena escala poderia ser implementada ao longo de toda a área. Portanto, os resultados reforçam a importância de biorrefinarias em pequena escala para decentralizar a produção de biocombustíveis no Brasil.

Embora a disponibilidade de gás natural não foi um pré-requisito para a implementação da biorrefinaria na análise geoespacial, esta é limitação do projeto de processo proposto neste estudo, haja vista a necessidade de gás natural para suprir a produção de hidrogênio por reforma a vapor de metano. Como mostrado na Figura 21, os gasodutos instalados no Brasil estão concentrados principalmente na costa litorânea do

país. O resultado aponta que para a implementação das biorrefinarias em pequena escala faz-se necessário a pesquisa e o desenvolvimento de: (i) catalisadores que reduzam o uso de hidrogênio para a desoxigenação de ácidos graxos; e/ou (ii) produção descentralizada de hidrogênio, tal como o hidrogênio azul obtido a partir da eletrólise da água. Novas rotas de produção de hidrogênio contornariam a dependência de gás natural das futuras biorrefinarias para a produção de diesel verde, reduzindo também as emissões de GEE do biocombustível produzido.

## 5. Conclusão

Este trabalho avaliou a redução de escala de uma biorrefinaria de macaúba para a produção de diesel verde, em termos técnicos, econômicos, ambientais e geoespaciais.

Como principal conclusão registra-se que a viabilidade da pequena escala depende de coprodutos de alto valor agregado, valorização de preços dos créditos de carbono, políticas públicas para pequenos produtores de biocombustível e desenvolvimento de processos de baixa demanda de hidrogênio. Em particular foi identificado que o hidrogênio é o elemento central para a redução dos CAPEX e OPEX, assim como para a importante diminuição das emissões de GEE. Neste sentido a catálise pode contribuir de forma definitiva via o desenvolvimento de novos catalisadores de HDT de óleos vegetais, que operem com baixo consumo de hidrogênio, assim como propiciar o desenvolvimento de sistemas descentralizados de produção de hidrogênio.

Consideramos que o presente estudo é uma contribuição e mais um exemplo da importância dos impactos sociais promovidos pelo desenvolvimento científico. Desta forma esperamos que este trabalho promova e intensifique as necessárias conexões entre academia, indústria e órgãos governamentais responsáveis pela elaboração de políticas públicas relacionadas à implementação de uma economia da biomassa.

Finalmente esperamos que a economia de biomassa transforme-se em um fator importante do desenvolvimento econômico, social e minimização dos impactos ambientais antropogênicos.

## 6. Referências

ABIOVE. **Produtores de biodiesel contestam posicionamento da Petrobras**. 2020. Disponível em: <https://abiove.org.br/imprensa/produtores-de-biodiesel-contestam-posicionamento-da-petrobras/>. Acesso em: 15 maio 2021.

AKUBUO, C. O., EJE, B. E. "Palm kernel and shell separator", **Biosystems Engineering**, v. 81, n. 2, p. 193–199, 2002. DOI: 10.1006/bioe.2001.0029. .

ALI, B. M., VAN ZANTEN, H. H. E., BERENTSEN, P., *et al.* "Environmental and economic impacts of using co-products in the diets of finishing pigs in Brazil", **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 247–259, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.041. .

AMAYA, D. B. R., KIMURA, M., FARFAN, J. A. **Fontes brasileiras de carotenoides: Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**. 2. ed. Brasília, [s.n.], 2008.

ANEEL. **Brazilian Electricity Regulatory Agency**. 2020. Average electricity costs by consume class and region. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/dados/tarifas>. Acesso em: 7 maio 2020.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2013. Resolução ANP nº 41/2013, de 05 de novembro de 2013. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/novembro&item=ranp-41-2013>. Acesso em: 24 set. 2020.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2014. Resolução ANP nº 58, de 17 de outubro de 2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/outubro&item=ranp-58-2014>. Acesso em: 28 jan. 2021.

ANP. **Brazilian National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels**. 2019. Resolution ANP 802/2019, on December 05, 2019. Disponível em: <http://www.legislacao.anp.gov.br/>. Acesso em: 14 ago. 2020.

ANP. **Brazilian National Agency for Petroleum, Natural Gas and Biofuels**. 2020a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 14 abr. 2020.

ANP. **Diretoria da ANP aprova especificações do diesel verde**. 2021. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/diretoria-da-anp-aprova-especificacoes-do-diesel-verde](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/diretoria-da-anp-aprova-especificacoes-do-diesel-verde). Acesso em: 15 maio 2021.

ANP. **NOTA TÉCNICA Nº 4/2020/SBQ-CRP/SBQ/ANP-RJ**. 2020b. Proposta de regulamentação do Diesel Verde. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/cap/2020/cap3/cp3-2020-nota-tecnica.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2021.

ARORA, P., OJAGH, H., WOO, J., *et al.* "Investigating the effect of Fe as a poison for catalytic HDO over sulfided NiMo alumina catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, p. 240–251, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.027>.

ASIKIN-MIJAN, N., ROSMAN, N. A., ABDULKAREEM-ALSULTAN, G., *et al.* "Production of renewable diesel from Jatropha curcas oil via pyrolytic-deoxygenation over various multi-wall carbon nanotube-based catalysts", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 142, p. 336–349, 2020. DOI: 10.1016/j.psep.2020.06.034.

ASPEN PLUS. **Aspen Plus**. . Massachusetts, Aspen Technology. Disponível em: <https://www.aspentech.com/> ., 2020

AZEVEDO, R. A., RUFINO, L. M. A., SANTOS, A. C. R., *et al.* "Comportamento ingestivo de cordeiros alimentados com torta de macaúba", **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 65, n. 2, p. 490–496, 2013. DOI: 10.1590/S0102-09352013000200027. .

BADDOUR, F. G., SNOWDEN-SWAN, L., SUPER, J. D., *et al.* "Estimating Precommercial Heterogeneous Catalyst Price: A Simple Step-Based Method", **Organic Process Research and Development**, v. 22, n. 12, p. 1599–1605, 2018. DOI: 10.1021/acs.oprd.8b00245. .

BAILIS, R. E., BAKA, J. E. "Greenhouse gas emissions and land use change from Jatropha curcas -based jet fuel in brazil", **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 22, p. 8684–8691, 2010. DOI: 10.1021/es1019178. .

BARONA, E., RAMANKUTTY, N., HYMAN, G., *et al.* "The role of pasture and soybean in deforestation of the Brazilian Amazon", **Environmental Research Letters**, v. 5, n. 2, p. 1–9, 2010. DOI: 10.1088/1748-9326/5/2/024002. .

BECKINS. **BECKINS**. 2020. Filtros Industriais. Disponível em: <https://beckins.com.br/>. Acesso em: 10 jul. 2020.

BELTRÃO, N. E. M., OLIVEIRA, M. I. P. "Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel", **Documentos**, v. 177, p. 1–54, 2007. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/277417/1/DOC177.pdf>.

BERTON, L. H. C. **Avaliação de populações naturais, estimativas de parâmetros genéticos e seleção de genótipos elite de macaúba (Acrocomia aculeata)**. 2013. Tese de D.Sc., Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, SP, Brasil, 2013. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/areadoinstituto/posgraduacao/repositorio/storage/pb1270809.pdf>.

BESTON. **Machinery Co**. 2020. Disponível em: [www.bestongroup.com](http://www.bestongroup.com). Acesso em: 28 ago. 2020.

BEZERGIANI, S., "Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production, Liquid, Gaseous and Solid Biofuels". **Conversion Techniques**, 1. ed. London, IntechOpen LTD, 2013. p. 299–326. DOI: 10.5772/52649.

BRASIL. **Brazilian Institute of Geography and Statistics - IBGE**. 2017a. 2017 Agricultural Census. Disponível em: <https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/>. Acesso em: 28 jun. 2020.

BRASIL. **Câmara dos Deputados. Projeto de Lei 7863/2017. Altera as Leis nº 9.718, de 1998 e 10.336, de 2001 e dispõe sobre a política de incentivo à produção de etanol em microdestilarias e em cooperativas de pequenos produtores e dá outras providências**. 2017b. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2141356>. Acesso em: 24 set. 2020.

BRASIL. **Lei Federal nº13.576, de 26 de dezembro de 2017**. 2017c. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e outras provisões. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2017/lei/113576.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/113576.htm). Acesso em: 5 abr. 2021.

BRASIL. **Lei Nº11.097 de 13 de janeiro de 2005**. Brasília, DF, Lei Federal, 2005. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 16 maio 2021.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. 2020a. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/>. Acesso em: 14 ago. 2020.

BRASIL. **Resolução ANTT nº5.867, de 20 de janeiro de 2020**. 2020b. Tarifa mínima para transportes de cargas rodoviárias. Disponível em: <https://anttleis.antt.gov.br/action/UrlPublicasAction.php>. Acesso em: 6 maio 2020.

BREYSSE, M., FURIMSKY, E., KASZTELAN, S., *et al.* "Hydrogen activation by transition metal sulfides", **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 44, n. 4, p. 651–735, 2002. DOI: 10.1081/CR-120015483. .

BRUINS, M. E., SANDERS, J. P. M. "Small-scale processing of biomass for biorefinery", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, p. 135–145, 2012. DOI: 10.1002/bbb. .

CAMPBELL, J. M., PARK, J. "Extending the resource-based view: Effects of strategic orientation toward community on small business performance", **Journal of Retailing and Consumer Services**, v. 34, p. 302–308, 2017. DOI: 10.1016/j.jretconser.2016.01.013. .

CAPUNITAN, J. A., CAPAREDA, S. C. "Hydrotreatment of corn stover bio-oil using noble metal catalysts", **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 190–199, 2014. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.03.029. .

CEPEA. **Center for Advanced Studies on Applied Economics - CEPEA**. 2020a. Agricultural prices. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/trigo.aspx>. Acesso em: 12 ago. 2020.

CEPEA. **Indicador da soja ESALQ/BM&FBOVESPA**. 2020b. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/soja.aspx>. Acesso em: 8 maio 2020.

- CHEN, L., ZHU, Y., ZHENG, H., *et al.* "Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 351, p. 217–227, 1 dez. 2011. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.10.015. .
- CHEN, R. X., WANG, W. C. "The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part I: Bio-alkane conversion through hydro-processing of oil", **Renewable Energy**, v. 135, p. 819–835, 2019. DOI: 10.1016/j.renene.2018.12.048. .
- CHEN, X., LI, R., YAN, H., *et al.* "A dft study for catalytic deoxygenation of methyl butyrate on a lewis acid site of zsm-5 zeolite", **Catalysts**, v. 10, n. 11, p. 1–14, 2020. DOI: 10.3390/catal10111233. .
- CHENG, M. H., ROSENTRATER, K. A. "Techno-economic analysis of extruding-exPELLING of soybeans to produce oil and meal", **Agriculture MDPI**, v. 9, n. 5, p. 18, 2019. DOI: 10.3390/agriculture9050087. .
- CHOO, M. Y., OI, L. E., LING, T. C., *et al.* "Deoxygenation of triolein to green diesel in the H<sub>2</sub>-free condition: Effect of transition metal oxide supported on zeolite Y", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 147, p. 104797, 2020. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104797. .
- COIMBRA, M. C., JORGE, N. "Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*)", **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 3, p. 679–684, 2012. DOI: 10.1002/jsfa.4630. .
- COLOMBO, C. A., BERTON, L. H. C., DIAZ, B. G., *et al.* "Macauba: a promising tropical palm for the production of vegetable oil", **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 25, n. 1, 2018. DOI: 10.1051/ocl/2018007. .
- CROCKER, M. **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**. 1. ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/9781849732260>. (Energy and Environment Series).
- DE LIMA, N. E., CARVALHO, A. A., MEEROW, A. W., *et al.* "A review of the palm genus *Acrocomia*: Neotropical green gold", **Organisms Diversity and Evolution**, v. 18, n. 2, p. 151–161, 2018. DOI: 10.1007/s13127-018-0362-x. .
- DE SOUZA, L. M., MENDES, P., ARANDA, D. "Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 426–438, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.09.039. .
- DIEDERICH, G. W., ALI MANDEGARI, M., FARZAD, S., *et al.* "Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice", **Bioresource Technology**, v. 216, p. 331–339, 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.090. .
- DONATO, D. B., MAGALHÃES, M. A., CARNEIRO, A. de C. O., *et al.* "Viabilidade econômica de diferentes sistemas de produção de carvão vegetal em escala industrial", **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 8, n. 3, p. 143–149, 2017. DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v8n3p143-149. .

ECB. **Agroenergy company**. 2020. Omega Green Project. Disponível em: <https://www.ecbgroup.com.br/pt/grupo/ecb-paraguay/omega-green>. Acesso em: 10 ago. 2020.

ECIRTEC. **Equipamentos e acessórios industriais LTDA**. 2020. Disponível em: <https://www.ecirtec.com.br/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

EMATER. **Côco macaúba garante renda a mais de 400 famílias no norte do estado**. 2017. Disponível em: [https://www.emater.mg.gov.br/portal.do/site-noticias/coco-macaua-garante-renda-a-mais-de-400-familias-no-norte-do-estado/?flagweb=novosite\\_pagina\\_interna&id=20530](https://www.emater.mg.gov.br/portal.do/site-noticias/coco-macaua-garante-renda-a-mais-de-400-familias-no-norte-do-estado/?flagweb=novosite_pagina_interna&id=20530). Acesso em: 12 abr. 2021.

ENI. **Energy company**. 2020. Gela biorefinery. Disponível em: <https://www.eni.com/en-IT/operations/biorefineries.html>. Acesso em: 3 dez. 2020.

EPBR. **ANP aprova especificação para o diesel verde**. 2021. Disponível em: <https://epbr.com.br/anp-aprova-especificacao-para-o-diesel-verde/>. Acesso em: 15 maio 2021.

EPBR. "É preciso separar regulação da ANP e política para o diesel verde, defende José Mauro", 2020. Disponível em: <https://epbr.com.br/e-preciso-separar-regulacao-da-anp-e-politica-para-o-diesel-verde-defende-jose-mauro/>.

EPE. **PDE 2029 - Ten-Year Energy Expansion Plan**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2019. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-en/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/>.

EVARISTO, A. B., MARTINO, D. C., FERRAREZ, A. H., *et al.* "Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal", **Ciencia Florestal**, v. 26, n. 2, p. 571–577, 2016. DOI: 10.5902/1980509822757. .

FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology: Principles and Practices**. 3. ed. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2008.

FU, J., MEI, D. "A theoretical study of propionic acid decarboxylation over hydroxyapatite supported platinum catalysts", **Catalysis Today**, v. 365, n. May 2020, p. 181–192, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.014>.

FURIMSKY, E. **Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds**. 1. ed. Amsterdam, Elsevier B.V, 2007. v. 169.

FURIMSKY, E. "Hydroprocessing challenges in biofuels production", **Catalysis Today**, v. 217, p. 13–56, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.008>. .

GALVAN, M. C. A., MARTIN, J. M. C., FIERRO, J. L. G. "Transition metal phosphides for the catalytic hydrodeoxygenation of waste oils into green diesel", **Catalysts**, v. 293, n. 9, p. 1–27, 2019. DOI: 10.3390/catal9030293. .

GEORGIS, T. W., GLANTZ, M. H. "Biofuels in Africa: A Pathway to Development", **SSRN**, v. 43, p. 1–23, 2013. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=1589101>.

GESTEIRO, E., GUIJARRO, L., SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J., *et al.* "Palm oil on the edge",

**Nutrients**, v. 11, n. 9, p. 1–36, 2019. DOI: 10.3390/nu11092008. .

GONG, S., SHINOZAKI, A., SHI, M., *et al.* "Hydrotreating of jatropha oil over alumina based catalysts", **Energy and Fuels**, v. 26, n. 4, p. 2394–2399, 2012. DOI: 10.1021/ef300047a. .

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. Tese de D.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, Brasil, 2018. Disponível em: [www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br).

GUILHEN, S. N., MAŠEK, O., ORTIZ, N., *et al.* "Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions", **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. February, p. 381–390, 2019. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.01.008. .

GUNDERSEN, T. **Heat Integration: Targets and Heat Exchanger Network Design**. 1. ed. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857097255.2.129>.

HE, Z., WANG, X. "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading", **Catalysis for Sustainable Energy**, v. 1, p. 28–52, 2013. DOI: 10.2478/cse-2012-0004. .

HERNÁNDEZ, B. R., HERNÁNDEZ, J. Z., G. D. VERDUZCO, J., *et al.* "Importancia agroecológica del coyul: Acrocomia mexicana Karw. ex Mart.", **Estudios Sociales: Revista de investigación científica**, v. 21, n. 41, p. 96–113, 2013. Disponível em: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-45572013000100004&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-45572013000100004&lng=es&nrm=iso).

HICKS, J. C. "Advances in C-O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production", **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 18, p. 2280–2287, 2011. DOI: 10.1021/jz2007885. .

**HIPER CENTRIFUGATION**. 2020. Disponível em: <http://hipercentrifugation.com.br/>. Acesso em: 13 jul. 2020.

HOFFMANN, B. S. **O Potencial Termelétrico a Carvão no Rio Grande do Sul diante restrições de disponibilidade de água e objetivos de redução de emissões de CO<sub>2</sub>, aplicando a queima em leito fluidizado**. 2013. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013. Disponível em: [http://www.ppe.ufrj.br/images/publicações/doutorado/Bettina\\_Susanne\\_Hoffmann.pdf](http://www.ppe.ufrj.br/images/publicações/doutorado/Bettina_Susanne_Hoffmann.pdf).

HUMBIRD, D., DAVIS, R., TAO, L., *et al.* **Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover**. National Renewable Energy Laboratory. Colorado, [s.n.], 2011. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>.

IEA. **Net Zero by 2050**. 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>. Acesso em: 19 maio 2021.

IINO, A., CHO, A., TAKAGAKI, A., *et al.* "Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-



methyltetrahydrofuran on a Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst at medium pressure", **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 17–27, 2014. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.11.002. .

INOCAS. **Innovative oil and carbon solutions**. 2021. Disponível em: <https://www.inocas.com.br/>. Acesso em: 18 fev. 2021.

IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. . Genebra, [s.n.], 2014a. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.

IPCC. **Summary for policymakers**. [S.l: s.n.], 2014b. v. 9781107025.

JALON. **Micro-Nano New Materials**. 2020. Disponível em: <https://www.molecular-sieve.cc/products/molecular-sieve/molecular-sieves-13x.html>. Acesso em: 26 ago. 2020.

JĘCZMIONEK, Ł., SEMCZUK, K. P. "Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects - Theoretical considerations", **Fuel**, v. 131, p. 1–5, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.04.055. .

JIMENEZ, E. S., CROCKER, M. "Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 8, p. 1041–1050, 2012. DOI: 10.1002/jctb.3775. .

JUIZ DE FORA, P. M. de. **Plataforma de Bioquerosene e Renováveis da Zona da Mata**. . Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Trabalho e Turismo, [s.n.], 2018. Disponível em: <https://www2.ufjf.br/critt/files/2019/09/PLATAFORMA-BIOQUEROSENE-ZONA-DA-MATA-VERSÃO-FINAL-07-05-2018-1-1.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

KIM, S., DALE, B. E., JIN, M., *et al.* "Integration in a depot-based decentralized biorefinery system: Corn stover-based cellulosic biofuel.", **GCB Bioenergy**, p. 12, 2019. DOI: 10.1111/gcbb.12613. .

KIM, S., ZHANG, X., DALE, B. E., *et al.* "EISA (Energy Independence and Security Act) compliant ethanol fuel from corn stover in a depot-based decentralized system", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 12, n. 5, p. 873–881, 2018. DOI: 10.1002/bbb.1899. .

KOCHAPUTI, N., KONGMARK, C., KHEMTHONG, P., *et al.* "Catalytic behaviors of supported cu, ni, and co phosphide catalysts for deoxygenation of oleic acid", **Catalysts**, v. 9, n. 9, 2019. DOI: 10.3390/catal9090715. .

KOLFSCHOTEN, R. C., BRUINS, M. E., SANDERS, J. P. M. "Perspective: Jatropha cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, p. 475–486, 2014. DOI: 10.1002/bbb. .

KUBIČKA, D. "Future refining Catalysis - Introduction of biomass feedstocks", **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 73, n. 8–9, p. 1015–1044, 2008. DOI: 10.1135/cccc20081015. .

LANGEVELD, H., SANDERS, J., MEEUSEN, M. **The Biobased Economy: Biofuels, Materials and Chemicals in the Post-oil Era**. 1. ed. Londres, Earthscan, 2010.

LI, Q., HU, G. "Supply chain design under uncertainty for advanced biofuel production based on bio-oil gasification", **Energy**, v. 74, n. C, p. 576–584, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.07.023. .

LI, Y., LIU, T., ZHANG, S., *et al.* "Catalyst-free vitrimer elastomers based on a dimeric acid: Robust mechanical performance, adaptability and hydrothermal recyclability", **Green Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 870–881, 2020. DOI: 10.1039/c9gc04080c. .

LIN, L., LIN, W., X. ZHU, Y., *et al.* "Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics", **Langmuir**, v. 21, n. 11, p. 5040–5046, 2005. DOI: 10.1021/la047097d. .

LOE, R., HUFF, K., WALLI, M., *et al.* "Effect of Pt promotion on the Ni-catalyzed deoxygenation of tristearin to fuel-like hydrocarbons", **Catalysts**, v. 9, n. 2, 2019. DOI: 10.3390/catal9020200. .

MACAUBA BRASIL. **Macaúba Brasil Cosméticos Ltda**. 2020. Disponível em: <https://www.macaubabrasil.com.br/>. Acesso em: 14 abr. 2020.

MAGALHÃES, K. T., TAVARES, T. S., NUNES, C. A. "The chemical, thermal and textural characterization of fractions from Macauba kernel oil", **Food Research International**, v. 130, n. October 2019, p. 108925, 2020. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108925. .

MAPA. **Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply**. 2019. Portaria nº 141, de 8 de janeiro de 2019. Disponível em: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/58547627](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/58547627).

MARCOSSI, G., ORTIZ, D., MORENO, O. "Effects of the Brazilian biodiesel certification in the relationship between the biodiesel industry and small-scale farmers", **Ecosystems and Sustainable Development**, v. 192, p. 285–295, 2015. DOI: 10.2495/eco150261. .

MARKER, T., PETRI, J., KALNES, T., *et al.* **Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries**. . Des Plaines, [s.n.], 19 dez. 2005. Disponível em: <http://www.osti.gov/servlets/purl/861458-Wv5uum/>.

MATSUURA, M. I. S. F., SCACHETTI, M. T., CHAGAS, M. F., *et al.* **RenovaCalcMD: Método e ferramenta para a contabilidade da Intensidade de Carbono de Biocombustíveis no Programa RenovaBio**. . Brasília, [s.n.], 2018. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/images/Consultas\\_publicas/2018/n10/CP10-2018\\_Nota-Tecnica-Renova-Calc.pdf](http://www.anp.gov.br/images/Consultas_publicas/2018/n10/CP10-2018_Nota-Tecnica-Renova-Calc.pdf) (in Portuguese) (accessed November 30, 2019).

MAWHOOD, R., GAZIS, E., DE JONG, S., *et al.* "Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects", **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, p. 462–484, 2016. DOI: 10.1002/bbb.1644. .

MAYER, F. D., BRONDANI, M., HOFFMANN, R., *et al.* "Small-scale production of hydrous ethanol fuel: Economic and environmental assessment", **Biomass and**

**Bioenergy**, v. 93, p. 168–179, 2016. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.07.011. .

MAYER, F. D., HOFFMANN, R., BRONDANI, M., *et al.* "Food and Energy Production from Small-Scale Sugar Cane Industry as an Option for Sustainable Development: A Case Study in Southern Brazil", **Environmental Engineering Science**, v. 37, n. 1, p. 53–63, 2020. DOI: 10.1089/ees.2019.0216. .

MCGARVEY, G. B., KASZTELAN, S. "An investigation of the reduction behavior of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the subsequent detection of hydrogen on the surface", **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p. 149–156, 1994. DOI: 10.1006/jcat.1994.1196. .

MDIC. **Brazilian Ministry of Industry, Foreign Trade and Services**. 2020. Foreign Trade Statistics System - Comex Stat. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acesso em: 19 maio 2020.

MEKONNEN, M. M., HOEKSTRA, A. Y. **The green, blue and grey water footprint of crops and derived crop products. Value of Water Research Report Series**. Delft, NL, [s.n.], 2010. Disponível em: <http://www.waterfootprintnetwork.org/Reports/Report47-WaterFootprintCrops-Vol1.pdf>.

MENDES, F. L., DA SILVA, V. T., PACHECO, M. E., *et al.* "Bio-oil hydrotreating using nickel phosphides supported on carbon-covered alumina", **Fuel**, v. 241, n. December 2018, p. 686–694, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.12.063. .

MINAS GERAIS. **Lei n° 19.485/2011**. 2011. Institui a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e demais palmeiras oleaginosas - Pró-Macaúba. Disponível em: <https://leisestaduais.com.br/mg/lei-ordinaria-n-19485-2011-minas-gerais-institui-a-politica-estadual-de-incentivo-ao-cultivo-a-extracao-a-comercializacao-ao-consumo-e-a-transformacao-da-macaua-e-das-demas-palmeiras-oleaginosas-pro-macaua>. Acesso em: 12 abr. 2021.

MONTOYA, S. G., MOTOIKE, S. Y., KUKI, K. N., *et al.* "Fruit development, growth, and stored reserves in macauba palm (*Acrocomia aculeata*), an alternative bioenergy crop", **Planta**, v. 244, n. 4, p. 927–938, 2016. DOI: 10.1007/s00425-016-2558-7. .

MORCOTE-RIOS, G., BERNAL, R. "Remains of Palms (Palmae) at Archaeological Sites in the New World: A Review", **The Botanical Review**, v. 67, p. 309–350, 2001. DOI: 10.1007/BF02858098. .

MOREIRA, J. B. D., REZENDE, D. B., PASA, V. M. D. "Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production", **Fuel**, v. 269, n. September 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117253. .

MOREIRA, S. L. S., PIRES, C. V., MARCATTI, G. E., *et al.* "Intercropping of coffee with the palm tree, macauba, can mitigate climate change effects", **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 256–257, n. March, p. 379–390, 2018. DOI: 10.1016/j.agrformet.2018.03.026. .

MORGAN, T., GRUBB, D., JIMENEZ, E. S., *et al.* "Conversion of triglycerides to

hydrocarbons over supported metal catalysts", **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 820–829, 2010. DOI: 10.1007/s11244-010-9456-1. .

MORTENSEN, P. M., GARDINI, D., DAMSGAARD, C. D., *et al.* "Deactivation of Ni-MoS<sub>2</sub> by bio-oil impurities during hydrodeoxygenation of phenol and octanol", **Applied Catalysis A: General**, v. 523, p. 159–170, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.002>. .

MOTA, C. S.; CORREIA, T. R. ; GROSSI, J. A. S.; CASTRICINI, A. ; RIBEIRO, A. S. "Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos.", **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 265, p. 41–51, 2011. .

MOTOIKE, S. Y., CARVALHO, M., PIMENTEL, L. D., *et al.* "A cultura da macaúba: implantação e manejo de cultivos racionais", **Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa**, 2013. .

NANOSHEL. **Nanoscience & Nanotechnology**. 2020. Disponível em: <https://www.nanoshel.com/>. Acesso em: 30 jun. 2020.

NEVES, T. A., PROTÁSIO, T. de P., COUTO, A. M., *et al.* "Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal", **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319–330, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.68.319. .

NG, C., MARSHALL, W. E., RAO, R. M., *et al.* "Activated carbon from pecan shell: Process description and economic analysis", **Industrial Crops and Products**, v. 17, n. 3, p. 209–217, 2003. DOI: 10.1016/S0926-6690(03)00002-5. .

NREL. **Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment**. . São Francisco, [s.n.], 2006.

OECD. **Organisation for Economic Co-operation and Development**. 2020. Producer price index. DOI: 10.1787/a24f6fa9-en. Disponível em: <https://data.oecd.org/price/producer-price-indices-ppi.htm#indicator-chart>. Acesso em: 16 jul. 2020.

OYAMA, S. T., GOTT, T., ZHAO, H., *et al.* "Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review", **Catalysis Today**, v. 143, n. 1–2, p. 94–107, 2009. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.09.019. .

PACHECO, M. E., MARTINS SALIM, V. M., PINTO, J. C. "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by coke deposition", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 10, p. 5975–5981, 2011. DOI: 10.1021/ie1023595. .

PARKER, K., WERAGODA, G. K., PHO, V., *et al.* "Gas-Phase Models for the Nickel- and Palladium-Catalyzed Deoxygenation of Fatty Acids", **ChemCatChem**, v. 12, n. 21, p. 5476–5485, 2020. DOI: 10.1002/cctc.202000908. .

PATTANAIK, B. P., MISRA, R. D. "Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. November 2016, p.

545–557, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.01.018. .

PENG, B., ZHAO, C., MEJÍA-CENTENO, I., *et al.* "Comparison of kinetics and reaction pathways for hydrodeoxygenation of C 3 alcohols on Pt/Al 2O 3", **Catalysis Today**, v. 183, n. 1, p. 3–9, 20 mar. 2012. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.10.022. .

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

PETROBRAS. **Diesel renovável traz mais qualidade, competição e sustentabilidade para o segmento de biocombustíveis no Brasil**. 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/diesel-renovavel-traz-mais-qualidade-competicao-e-sustentabilidade-para-o-segmento-de-biocombustiveis-no-brasil.htm>. Acesso em: 15 maio 2021.

PETROBRAS. **Petrobras realiza no Paraná teste industrial para produção do H-BIO Diesel**. 2006. Disponível em: [https://www.agenciapetrobras.com.br/Materia/ExibirMateria?p\\_materia=1641](https://www.agenciapetrobras.com.br/Materia/ExibirMateria?p_materia=1641). Acesso em: 15 maio 2021.

PIMENTA, T. V. **Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização**. 2010. 114 f. UFMG, 2010.

QGIS.ORG. **QGIS Geographic Information System**. . Hannover, QGIS Association. , 2021

RAMOS, M. I. L., RAMOS FILHO, M. M., HIANE, P. A., *et al.* "Qualidade nutricional da polpa de bocaiúva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd.", **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 90–94, 2008. DOI: 10.1590/s0101-20612008000500015. .

RICHARDS, P. D., WALKER, R. T., ARIMA, E. Y. "Spatially complex land change: The indirect effect of Brazil's agricultural sector on land use in Amazonia", **Global Environmental Change**, v. 29, p. 1–9, 2014. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2014.06.011. .

ROMANO, P. A. "Integração Lavoura-Pecuária-Floresta: uma estratégia para a sustentabilidade", **Informe Agropecuário EPAMIG**, v. 31, n. 257, p. 7–15, 2010. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004. .

SAFRAS&MERCADO. **Consultoria do Agronegócio Brasileiro**. 2020. Disponível em: <http://www2.safras.com.br>. Acesso em: 6 maio 2020.

SANGNIKUL, P., PHANPA, C., XIAO, R., *et al.* "Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil", **Applied Catalysis A: General**, v. 574, n. January, p. 151–160, 2019. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.02.004. .

SANTOS, A. C. R., AZEVEDO, R. A., VIRGINIO JÚNIOR, G. F., *et al.* "Effects of macauba cake on profile of rumen protozoa of lambs", **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 46, n. 3, p. 251–256, 2017. DOI: 10.1590/s1806-92902017000300010. .

SAWHILL, S. J., LAYMAN, K. A., VAN WYK, D. R., *et al.* "Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition

and support", **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 2, p. 300–313, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.020>. .

SCOTTECH. **Plantas de Extração de óleos**. 2020. Disponível em: <https://www.scottech.com.br>. Acesso em: 3 ago. 2020.

SHARIFZADEH, M., SADEQZADEH, M., GUO, M., *et al.* "The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 71, p. 1–80, 2019. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.10.006. .

SICHELERO. **Plantas para processamento e prensagem de oleaginosas**. 2020. Disponível em: <https://www.sichelero.com.br/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

SILVA, G. C. R., ANDRADE, M. H. C. "Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree", **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, p. 134–145, 2013. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2011.00657.x. .

SILVA, L. N., FORTES, I. C. P., DE SOUSA, F. P., *et al.* "Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C", **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.09.081. .

SONTHALIA, A., KUMAR, N. "Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review", **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 1–17, 2019. DOI: 10.1016/j.joei.2017.10.008. .

SRIFA, A., FAUNGNAWAKIJ, K., ITTHIBENCHAPONG, V., *et al.* "Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", **Bioresource Technology**, v. 158, p. 81–90, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.100. .

STUMBORG, M., WONG, A., HOGAN, E. "Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement", **Bioresource Technology**, v. 56, n. 1, p. 13–18, 1996. DOI: 10.1016/0960-8524(95)00181-6. .

TILAHUN, W. W., GROSSI, J. A. S., FAVARO, S. P., *et al.* "Increase in oil content and changes in quality of macauba mesocarp oil along storage", **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 26, n. 2, 2019. DOI: 10.1051/ocl/2019014. .

TOWLER, G., SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design: principles, practice and economics of plant and process design**. 1. ed. Burlington, Elsevier Inc., 2008.

TRENTINI, C. P., OLIVEIRA, D. M., ZANETTE, C. M., *et al.* "Low-pressure solvent extraction of oil from macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp: Characterization of oil and defatted meal", **Ciencia Rural**, v. 46, n. 4, p. 725–731, 2016. DOI: 10.1590/0103-8478cr20150740. .

TURPEINEN, E.-M., SAPEI, E., UUSI-KYYNY, P., *et al.* "Finding a suitable thermodynamic model and phase equilibria for hydrodeoxygenation reactions of methyl heptanoate", **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3315–3322, nov. 2011. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.06.050. .

TURTON, R., BAILIE, R., WHITING, W., *et al.* **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 4. ed. Nova Jersey, Prentice Hall, 2012.

VALENCIA, D., GARCÍA-CRUZ, I., UC, V. H., *et al.* "Unravelling the chemical reactions of fatty acids and triacylglycerides under hydrodeoxygenation conditions based on a comprehensive thermodynamic analysis", **Biomass and Bioenergy**, v. 112, n. February, p. 37–44, 2018. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.02.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.014>.

VALÉRIO, P. P., CELAYETA, J. M. F., CREN, E. C. "Quality Parameters of Mechanically Extracted Edible Macauba Oils (*Acrocomia aculeata*) for Potential Food and Alternative Industrial Feedstock Application", **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, n. 5, p. 1–8, 2019. DOI: 10.1002/ejlt.201800329. .

VERIANSYAH, B., HAN, J. Y., KIM, S. K., *et al.* "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts", **Fuel**, v. 94, p. 578–585, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.10.057. .

WANG, W. C. "Techno-economic analysis of a bio-refinery process for producing Hydro-processed Renewable Jet fuel from *Jatropha*", **Renewable Energy**, v. 95, p. 63–73, 2016. DOI: 10.1016/j.renene.2016.03.107. .

WANG, Z., KAMALI, F. P., OSSEWEIJER, P., *et al.* "Socioeconomic effects of aviation biofuel production in Brazil: A scenarios-based Input-Output analysis", **Journal of Cleaner Production**, v. 230, n. 2019, p. 1036–1050, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.145. .

WERNET, G., BAUER, C., STEUBING, B., *et al.* "The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology", **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 21, n. 9, p. 1218–1230, 2016. DOI: 10.1007/s11367-016-1087-8. .

XIN, H., GUO, K., LI, D., *et al.* "Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbon-supported nickel phosphide catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 375–385, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.051. .

ZAINAL, N. A., ZULKIFLI, N. W. M., GULZAR, M., *et al.* "A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. June 2016, p. 80–102, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.004. .

ZARCHIN, R., RABAEV, M., VIDRUK-NEHEMYA, R., *et al.* "Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts", **Fuel**, v. 139, p. 684–691, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.053. .

ZECH, K. M., DIETRICH, S., REICHMUTH, M., *et al.* "Techno-economic assessment of a renewable bio-jet-fuel production using power-to-gas", **Applied Energy**, v. 231, n. May, p. 997–1006, 2018. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.09.169. .

ZHANG, C., GARRISON, T. F., MADBOULY, S. A., *et al.* "Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites", **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 91–143, 2017. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009. .

ZHANG, Z., LIN, W., LI, Y., *et al.* "Heterogeneous Non-noble Catalyst for Highly Selective Production of Linear  $\alpha$ -Olefins from Fatty Acids: A Discovery of NiFe/C", **ChemSusChem**, v. 13, n. 18, p. 4922–4928, 2020. DOI: 10.1002/cssc.202001356. .

ZHONG, J., DENG, Q., CAI, T., *et al.* "Graphitic carbon embedded FeNi nanoparticles for efficient deoxygenation of stearic acid without using hydrogen and solvent", **Fuel**, v. 292, n. January, p. 120248, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120248. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120248>.

ZHOU, W., XIN, H., YANG, H., *et al.* "The deoxygenation pathways of palmitic acid into hydrocarbons on silica-supported Ni12P5 and Ni2P catalysts", **Catalysts**, v. 8, n. 4, p. 15–18, 2018. DOI: 10.3390/catal8040153. .

ZHU, F. X. X., HOEHN, R., THAKKAR, V., *et al.* **Hydroprocessing for Clean Energy**. 1. ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2017.



# APÊNDICE

A Tabela S1 apresenta o detalhamento dos custos de produção do catalisador  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizando a metodologia proposta por Baddour et al. (2018), e com valores de materiais conforme cotações do mercado brasileiro.

**Tabela S1.** Detalhamento do custo de produção de catalisadores de  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ .

<b><math>\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2</math> (25%)</b>			
<b>Custo de materiais</b>			
<b>Materiais</b>	<b>US\$/kg</b>	<b>kg/kg<sub>cat.</sub></b>	<b>US\$/kg<sub>cat.</sub></b>
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,51	1,24	6,83
$(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$	0,28	0,46	0,13
Suporte de $\text{SiO}_2$	0,83	0,63	0,52
NaOH 50%	0,44	0,28	0,12
$\text{H}_2\text{O}_2$ 50%	0,75	0,12	0,09
$\text{NaNO}_3$ (resíduo)	1,10	0,02	0,02
$\text{H}_2$ de reforma	2,42	0,45	1,09
<b>Total</b>			<b>8,81</b>
<b>Custos de processamento</b>			
Tamanho do pedido	20 t	200 t	
Escala de produção	10 t/dia	150 t/dia	
	<b>US\$/dia</b>	<b>US\$/dia</b>	
Impregnação úmida	2.400	4.800	
Secador rotativo (40-100 °C) 2x	4.800	9.600	
Forno contínuo (300-1290 °C) 3x	12.600	23.400	
Lavador de $\text{NO}_x$	1.800	4.800	
Cristalizador	4.800	7.200	
Filtro rotativo à vácuo	2.400	7.200	
<b>Subtotal</b>	<b>28.800</b>	<b>56.600</b>	
Duração da campanha	3 dias	4 dias	
Custo da campanha	US\$86.400	US\$226.400	
Custos de processamento	US\$4,32/kg <sub>cat.</sub>	US\$1,13/kg <sub>cat.</sub>	
<b>Custos antes de despesas gerais e margem de lucro</b>			
	(US\$/kg <sub>cat.</sub> )	(US\$/kg <sub>cat.</sub> )	
Custo com materiais	8,81	8,81	
Custo de processamento	4,32	1,13	
<b>Subtotal</b>	<b>13,13</b>	<b>9,94</b>	
Custos gerais e de administração <sup>a</sup>	0,66	0,50	
Custos de venda, pesquisa e distribuição <sup>b</sup>	0,69	0,52	
Margem de lucro <sup>c</sup>	4,78	1,20	
<b>Preço final estimado</b>	<b>19,25</b>	<b>12,15</b>	

Fonte: (BADDOUR, SNOWDEN-SWAN, *et al.*, 2018, MDIC, 2020)

<sup>a</sup> 5% sobre subtotal. <sup>b</sup> 5% sobre subtotal + a. <sup>c</sup> 33% sobre subtotal + a + b. <sup>d</sup> 11% sobre subtotal + a + b.

A partir dos índices econômicos de uma produção de carvão de eucalipto analisada por DONATO, MAGALHÃES, *et al.* (2017), e dispostos na Tabela S5 da seção ANEXO, calculam-se os índices para as escalas de produção de endocarpo de macaúba nas escalas propostas nesse trabalho, de 4 kt, 40 kt e 400 kt de óleo processado anualmente. A Tabela S2 apresenta os índices econômicos estimados para as escalas de produção de carvão de endocarpo deste trabalho.

**Tabela S2.** Índices econômicos estimados de uma planta de produção de carvão vegetal de endocarpo de macaúba.

<b>Escala</b> <b>(kt<sub>óleo</sub>/ano)</b>	<b>Produção de</b> <b>endocarpo (t/mês)*</b>	<b>Produção de</b> <b>carvão (m<sup>3</sup>/mês)</b>	<b>Equipamentos</b> <b>(US\$)</b>	<b>Mão-de-obra</b> <b>(US\$/mês)</b>
4	361	97	18.000	1.263,48
40	3.610	970	25.700	2.163,28
400	36.100	9700	102.700	11.161,29

\* Considerando que o endocarpo compõe 31,35% da macaúba em base seca, e que o seu rendimento em massa para carvão vegetal é de 27%. Além disso, o carvão proveniente da macaúba tem densidade de 1007 kg/m<sup>3</sup> (BERTON, 2013, EVARISTO, MARTINO, *et al.*, 2016).

A Tabela S3 mostra os blocos usados no Aspen Plus<sup>®</sup> para simular os principais equipamentos da biorrefinaria.

**Tabela S3.** Descrição dos blocos simulados no Aspen Plus<sup>®</sup> referente a cada equipamento da biorrefinaria.

<b>Equipamentos</b>	<b>Bloco do Aspen Plus<sup>®</sup> correspondente</b>
<i>Reatores</i>	
HDT	RYield
Reformador	RGibbs
WGS	RYield
<i>Trocadores de calor</i>	
Trocador (1-5)	HeatX (casca e tubo)
Aquecedor	Heater
Resfriador (1-2)	Heater
<i>Trocadores de pressão</i>	
Bomba óleo de macaúba	Pump
Bomba (1-2)	Pump
Compressor	Compr
<i>Separadores</i>	
Separador	Sep (gás-líquido-líquido)
PSA (1-2)	Sep (gás-gás)

# ANEXO

A Tabela S4 descreve o balanço de massa e as composições de cada parte do fruto.

**Tabela S4.** Dados de balanço de massa e as composições para a simulação dos componentes do fruto de macaúba no Aspen Plus<sup>®</sup>.

Componentes do fruto	% em base seca	Composição Elementar			Análise Química Imediata		
		C	H	N	MV	CF	CZ
Torta de polpa	37,10	43,84	7,42	0,88	84,88	11,64	3,47
Torta de amêndoa	2,63	45,00	7,41	0,56	82,46	13,27	4,25
Endocarpo	31,35	48,00	6,19	6,35	76,00	22,45	1,54
Óleo de polpa	24,75						
Óleo de amêndoa	4,17						

Onde: MV = Materiais Voláteis; CF = Carbono Fixo; CZ = Cinzas; C = Carbono; H = Hidrogênio; N = Nitrogênio. Fonte: (BERTON, 2013)

Composição dos óleos			
	Nomenclatura	Sigla	% mássica
Óleo da polpa	Trioleína	C18:1	59,46
	Tripalmitina	C16:0	20,01
	Trilinoleína	C18:2	17,12
	Tripalmitoleína	C16:1	3,41
Óleo da amêndoa	Trilaurina	C12:0	46,73
	Trioleína	C18:1	25,49
	Trimiristina	C14:0	11,43
	Tripalmitina	C16:0	10,44
	Tricaprilina	C8:0	5,91

Fonte: (SILVA, L.N., FORTES, *et al.*, 2016)

Adaptou-se uma análise técnico-econômica de uma planta de produção de carvão vegetal do trabalho de DONATO, MAGALHÃES, *et al.* (2017) para estimar índices econômicos de uma planta de produção de carvão de endocarpo de um a partir do endocarpo da macaúba. A Tabela S5 apresenta os índices econômicos bem como as equações de escalonamento, a qual apresenta uma tendência linear, visto que a planta é constituída de módulos escalonáveis.

**Tabela S5.** Índices econômicos de uma planta de produção de carvão vegetal.

Capacidade (m <sup>3</sup> <sub>carvão</sub> /mês)	Custo de equipamentos FOB (US\$)	Mão-de-obra (US\$/mês)
2.500	34.300	3.500
5.000	68.600	6.677
10.000	102.900	11.350
Equações de regressão	$y = 8,82x + 17150$ $r^2 = 0,9643$	$y = 1,0307x + 1163,5$ $r^2 = 0,9935$
x = capacidade em m <sup>3</sup> <sub>carvão</sub> /mês		

A Tabela S6 apresenta os índices de inflação estimados pela OCDE, e aplicados para normalizar os custos industriais deste trabalho para um ano de referência.

**Tabela S6.** Índice de Preços ao Produtor da OCDE, com 2015 = 100.

<b>Ano</b>	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	
<b>Índice</b>	75,4	76,8	79,6	82,8	85,9	88,6	94,6	90,8	94,1	
<b>Ano</b>	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
<b>Índice</b>	100,1	101,8	102,1	102,9	100,0	99,0	103,0	107,6	108,9	108,7