

ANÁLISE COMPARATIVA DO PORTO AO NAVIO DE COMBUSTÍVEIS
ALTERNATIVOS PARA TRANSPORTE MARÍTIMO

Huang Ken Wei

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

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Rio de Janeiro

Abril de 2021

ANÁLISE COMPARATIVA DO PORTO AO NAVIO DE COMBUSTÍVEIS
ALTERNATIVOS PARA TRANSPORTE MARÍTIMO

Huang Ken Wei

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 PLANEJAMENTO
ENERGÉTICO.

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Aprovada por: Prof. Alexandre Salem Szklo

Prof. Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Prof. Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Prof. Jean David Job Emmanuel Marie Caprac

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2021

Wei, Huang Ken

Análise comparativa do porto ao navio de combustíveis alternativos para transporte marítimo / Huang Ken Wei. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XV, 113 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 99-113.

1. Combustíveis alternativos marítimos. 2. Adaptação de embarcações e portos. 3. Prontidão Tecnológica. I. Szklo, Alexandre Salem *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Planejamento Energético. III. Título.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha família, que sempre esteve do meu lado e me apoiou durante toda a minha trajetória acadêmica. À minha namorada, Thatyane, pelo carinho e companheirismo. Aos meus amigos, pela ajuda e pelos momentos de diversão.

Toda a equipe do PPE também foi fundamental para a minha trajetória, principalmente os meus orientadores Alexandre Szklo e Carlos Rodrigues Belchior, do PENO. Agradeço também à Sandrinha e ao Paulo pelo auxílio sempre que surgia um problema, e ao Pedro Rochedo pela orientação como coordenador do mestrado. A todos do LEDAV e do Cenergia, pelos grandes ensinamentos durante o curso.

Agradeço também ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de estudos.

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

ANÁLISE COMPARATIVA DO PORTO AO NAVIO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS PARA TRANSPORTE MARÍTIMO

Huang Ken Wei

Abril/2021

Orientadores: Alexandre Salem Szklo

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Programa: Planejamento Energético

O aumento da emissão de poluentes faz com que a comunidade naval se esforce para reduzi-los. Dentre as opções, a utilização de combustíveis marítimos alternativos surge como uma das mais promissoras. A comunidade científica e técnica tem feito esforços para avaliar o emprego destes combustíveis, com diversos trabalhos voltados para a produção, porém poucos visando a utilização em embarcações e as adaptações em portos, muito por conta da necessidade de uma maior maturidade tecnológica das alternativas. Neste trabalho, os seguintes combustíveis são analisados: gás natural liquefeito, metanol, amônia, biodiesel, SVO, HVO e HPO. Com base nas referências disponíveis, é feita uma análise das características físico-químicas, opções de motorização, alimentação, armazenamento, abastecimento, avanços acerca do uso do combustível em navios e emissões de poluentes na fase do porto ao navio. A partir desta análise, é feita a comparação entre as opções de combustíveis estudadas e define-se a maturidade e a prontidão tecnológica para o caso do setor marítimo brasileiro, prevendo a época em que a inserção do combustível pode começar a ocorrer. Por fim, é realizada uma síntese de cada caso de aplicação dos combustíveis através de uma avaliação dos aspectos analisados neste trabalho, trazendo um olhar dos combustíveis com maior potencial de uso com relação a adaptabilidade no conjunto porto-navio.

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

COMPARATIVE ANALYSIS FROM PORT TO HULL OF ALTERNATIVE FUELS
FOR MARITIME TRANSPORT

Huang Ken Wei

April/2021

Advisors: Alexandre Salem Szklo

Carlos Rodrigues Pereira Belchior

Department: Energy Planning

The increasing emission of pollutants has driven the naval community to search ways to reduce them. Among the options, the use of alternative maritime fuels has emerged as one of the most promising. The scientific and technical community has made efforts to evaluate the use of these fuels, with several works focusing on the production, but few study the usage on vessels and adaptations in ports, mostly because of the demand for greater technological maturity of the alternatives. In this work, the following fuels are chosen: liquefied natural gas, methanol, ammonia, biodiesel, SVO, HVO and HPO. Based on the available references, these fuels are analyzed according to the physical-chemical characteristics, options for motorization, supply, storage, bunkering, advances regarding the use of fuel in ships and emitted pollutants in the port to hull phase. From this analysis, a comparison is made between the options studied and the maturity and technological readiness for the Brazilian maritime sector is defined, predicting the time when the fuel insertion may begin to occur. Finally, each fuel application case is evaluated through an assessment of the analyzed aspects in this work and the selected fuels with the best potentials regarding adaptability from port to hull are showcased.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação	2
1.2. Objetivo	3
2. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO	5
2.1. Características Físico-Químicas	6
2.2. Motorização	7
2.2.1. Motor Diesel	7
2.2.2. Motor <i>Dual-Fuel</i>	8
2.2.3. Pilha a Combustível	9
2.3. Armazenamento e alimentação do motor	12
2.4. Abastecimento	13
2.5. Maturidade Tecnológica	13
2.6. Emissão de gases poluentes	15
2.7. Análise dos combustíveis e prontidão tecnológica	16
3. COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS ANALISADOS	18
3.1. Gás Natural Liquefeito (GNL)	18
3.1.1. Características Físico-químicas	18
3.1.2. Motorização	19
3.1.3. Armazenamento e alimentação do motor	20
3.1.5. Maturidade tecnológica	24
3.1.6. Emissões de gases poluentes	24
3.2. Metanol	25
3.2.1. Características Físico-químicas	25
3.2.2. Motorização	27
3.2.3. Armazenamento e alimentação do motor	28
3.2.4. Abastecimento	30

3.2.5.	Maturidade tecnológica.....	31
3.2.6.	Emissão de gases poluentes	32
3.3.	Amônia	33
3.3.1.	Características Físico-químicas.....	33
3.3.2.	Motorização.....	35
3.3.3.	Armazenamento e alimentação do motor.....	37
3.3.4.	Abastecimento.....	38
3.3.5.	Maturidade tecnológica.....	39
3.3.6.	Emissão de gases poluentes	40
3.4.	Biodiesel.....	41
3.4.1.	Características Físico-químicas.....	41
3.4.2.	Motorização.....	42
3.4.3.	Armazenamento e alimentação do motor.....	43
3.4.4.	Abastecimento.....	44
3.4.5.	Maturidade tecnológica.....	45
3.4.6.	Emissão de gases poluentes	47
3.5.	<i>Straight Vegetable Oil (SVO)</i>	47
3.5.1.	Características Físico-químicas.....	48
3.5.2.	Motorização.....	49
3.5.3.	Armazenamento e alimentação do motor.....	50
3.5.4.	Abastecimento.....	51
3.5.5.	Maturidade tecnológica.....	52
3.5.6.	Emissão de gases poluentes	54
3.6.	<i>Hydrotreated vegetable oil (HVO)</i>	55
3.6.1.	Características Físico-químicas.....	55
3.6.2.	Motorização.....	57
3.6.3.	Armazenamento e alimentação do motor.....	58

3.6.4.	Abastecimento.....	58
3.6.5.	Maturidade tecnológica.....	59
3.6.6.	Emissão de gases poluentes	60
3.7.	<i>Hydrotreated pyrolysis oil (HPO)</i>	61
3.7.1.	Características Físico-químicas.....	61
3.7.2.	Motorização.....	63
3.7.3.	Armazenamento e alimentação do motor.....	64
3.7.4.	Abastecimento.....	65
3.7.5.	Maturidade tecnológica.....	65
3.7.6.	Emissão de gases poluentes	66
4.	DISCUSSÃO.....	68
4.1.	Normas dos combustíveis.....	68
4.2.	Nível de Maturidade Tecnológica	69
4.2.1.	GNL.....	69
4.2.2.	Metanol	70
4.2.3.	Amônia.....	70
4.2.4.	Biodiesel.....	70
4.2.5.	SVO.....	70
4.2.6.	HVO	71
4.2.7.	HPO.....	71
4.3.	Comparação entre os combustíveis analisados.....	71
4.4.	Prontidão tecnológica para o caso brasileiro	76
4.4.1.	GNL.....	77
4.4.2.	Metanol	78
4.4.3.	Amônia.....	79
4.4.4.	Biodiesel.....	79
4.4.5.	SVO.....	80

4.4.6.	HVO	81
4.4.7.	HPO	81
4.5.	Síntese da análise comparativa	82
4.5.1.	GNL	83
4.5.2.	Metanol	85
4.5.3.	Amônia	86
4.5.4.	Biodiesel	88
4.5.5.	SVO	90
4.5.6.	HVO	91
4.5.7.	HPO	93
4.5.8.	Comparação entre os combustíveis analisados	95
5.	CONCLUSÃO	96
6.	REFERÊNCIAS	99

Lista de Figuras

Figura 1: motor dual-fuel fabricado pela Wartsila. Fonte: AABO (2019).	9
Figura 2: principais formas de abastecimento do GNL. Fonte: adaptado de (BOULOUGOURIS; CHRYSINAS, 2015).	23
Figura 3: esquema de alimentação do motor. Fonte: adaptado de DNV GL (2016).	29
Figura 4: esquema de operação de uma célula combustível de óxido sólido com amônia como combustível. Fonte:(DINCER; SIDDIQUI, 2020).	36
Figura 5: síntese da avaliação dos critérios para o GNL. Fonte: elaboração própria.	85
Figura 6: síntese da avaliação dos critérios para o metanol. Fonte: elaboração própria.	86
Figura 7: síntese da avaliação dos critérios para a amônia. Fonte: elaboração própria....	88
Figura 8: síntese da avaliação dos critérios para o biodiesel. Fonte: elaboração própria.	90
Figura 9: síntese da avaliação dos critérios para o SVO. Fonte: elaboração própria.	91
Figura 10: síntese da avaliação dos critérios para o HVO. Fonte: elaboração própria....	93
Figura 11: síntese da avaliação dos critérios para o HPO. Fonte: elaboração própria.	94

Lista de Tabelas

Tabela 1: valores de GWP para o horizonte temporal de 100 anos. Fonte: (IPCC, 2014).	16
Tabela 2: propriedades físico-químicas do gás natural liquefeito.	18
Tabela 3: fatores de emissão, em g/MJ, do GNL durante a combustão. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e WHITEHOUSE e POULSEN (2019).....	25
Tabela 4: características físico-químicas do metanol.	26
Tabela 5: compatibilidade de diversos materiais com o metanol. Fonte: adaptado de ELLIS; TANNEBERGER (2015).	27
Tabela 6: emissão de gases poluentes durante a combustão do metanol em g/MJ por matéria-prima. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e BRYNOLF (2014).....	32
Tabela 7: propriedades físico-químicas da amônia e do hidrogênio. Fonte: (KIM, Kyunghwa, ROH, et al., 2020), (HANSSON, BRYNOLF, et al., 2020) e (DNV GL, 2019a).	34
Tabela 8: comparação entre o uso de óleo combustível pesado e amônia. Fonte: adaptado de (KIM, Kyunghwa, ROH, et al., 2020).	40
Tabela 9: propriedades físico-químicas do biodiesel.	41
Tabela 10: emissão de gases poluentes durante a combustão do biodiesel de canola em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e BRYNOLF (2014).	47
Tabela 11: propriedades físico-químicas do SVO. Fonte: (KESIEME, PAZOUKI, et al., 2019) e (DAN-BUNKERING, 2020).	48
Tabela 12: emissão de gases poluentes durante a combustão do SVO de soja em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e GILBERT et al. (2018).	55
Tabela 13: propriedades físico-químicas do óleo vegetal hydrogenado.....	56
Tabela 14: emissão de gases poluentes durante a combustão do HVO em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020).	61
Tabela 15: propriedades físico-químicas do óleo de pirólise hidrotratado.....	62
Tabela 16: emissão de gases poluentes durante a combustão do HPO em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e VESES et al. (2018).	67

Tabela 17: propriedades físico-químicas dos tipos de HFO estabelecidas pela ANP. Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010).	68
Tabela 18: propriedades físico-químicas do MGO e MDO estabelecidas pela ANP. Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010)	68
Tabela 19: propriedades físico-químicas do biodiesel em motores marítimos estabelecidas pela ISO 8217:2017. Fonte: (WORLD FUEL SERVICES, 2019).	69
Tabela 20: quadro síntese das informações dos combustíveis.	72
Tabela 21: continuação do quadro síntese das informações dos combustíveis.	73
Tabela 22: quantidade, tonelagem e idade média dos principais tipos de navios da frota brasileira. Fonte: adaptado de (ANTAQ, 2020) e (ANTAQ, 2021).	77
Tabela 23: Idade média da frota mundial. Fonte: adaptado de UNCTAD (2020)	77
Tabela 24: critérios de avaliação dos combustíveis analisados.	83
Tabela 25: comparação entre os graus dos combustíveis analisados.	95

Abreviações e Siglas

CH₄ - Metano

CH₃OH - Metanol

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

DF - *Dual-fuel*

EJ - Exajoule

GNL - Gás natural liquefeito

GWP - *Global Warming Potential*

H₂ - Hidrogênio

HFO - *Heavy fuel oil*

HPO - *Hydrotreated pyrolysis oil*

HVO - *Hydrotreated vegetable oil*

IMO - *International Maritime Organization*

KOH - Hidróxido de potássio

kW - Kilowatt

kWh - Kilowatt hora

MJ - Megajoule

MW - Megawatt

N₂O - Óxido nitroso

NO_x - Óxidos de nitrogênio

PM_{2,5} – Material particulado de até 2,5 micrômetros

PM₁₀ – Material particulado entre 2,5 a 10 micrômetros

ppm - Partes por milhão

P&D - Pesquisa e Desenvolvimento

SO₂ - Dióxido de enxofre

SO_x - Óxidos de enxofre

SVO - *Straight vegetable oil*

TRL - Technology Readiness Level

UNFCCC - United Nations Framework Convention on Climate Change

v/v - Volume por volume

1. INTRODUÇÃO

O transporte marítimo é um setor-chave da economia, representando 90% do trocas do comércio global em termos de volume (LONGARELA-ARES; CALVO-SILVOSA; PÉREZ-LÓPEZ, 2020, UNITED NATIONS, 2016). Além disso, é um meio fundamental para o comércio de bens no mercado internacional, pelo fato de ser um modal eficiente e que consome menos combustível do que outros modais por uma determinada massa e distância transportada (SMITH, JALKANEN, *et al.*, 2014). No início de 2020, a frota mundial total era de 98.140 navios comerciais de 100 toneladas de arqueação ou mais, equivalente a uma capacidade de 2,06 bilhões de toneladas de porte bruto (UNCTAD, 2020). Em 2019, a frota marítima global cresceu 4,1% e foi responsável pelo comércio de um volume de 11,08 bilhões de toneladas (UNCTAD, 2020).

O aumento das emissões de gases de efeito estufa têm trazido preocupação em relação ao clima mundial. A temperatura média da superfície terrestre entre os anos de 2006 a 2015 foi 1,53°C maior que no período entre 1850 a 1900 (IPCC, 2019). Esta apreensão com os danos causados pela ação humana no planeta, principalmente da emissão de gases poluentes, faz com que todos os setores industriais sofram pressões para diminuir as emissões de gases poluentes, incluindo o setor marítimo.

Em 2018, o uso energético da frota mundial de navios foi de 10,6 exajoules (EJ), o que equivale a aproximadamente 253 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (mtep)¹ (DNV GL, 2019b), e o setor foi responsável pela emissão de 1,056 bilhões de toneladas de dióxido de carbono (IMO, 2020). Portanto, o setor de transporte marítimo é responsável por cerca de 3% das emissões de gases de efeito estufa. Se não forem tomadas medidas para reduzir estas emissões, esse percentual pode sofrer um aumento de até 250% em 2050 (FUN-SANG CEPEDA, PEREIRA, *et al.*, 2019). Uma alternativa pensada foi a tentativa de formulação de regras para padronização de limites de velocidade, potência e consumo de combustível, porém em um universo de embarcações com um grande grau de variabilidade de construção e operação, a adoção de padronizações como esta pode resultar em penalizações para embarcações que adotam uma operação menos poluente: por exemplo, ao se forçar navios a navegar na mesma velocidade, parte da frota pode estar

¹ A unidade de tonelada equivalente de petróleo é usualmente utilizada para comparações de diferentes fontes de energia. O fator de conversão é computado baseando-se no poder calorífico superior de um petróleo marcador típico (10800 kcal/kg) (PATUSCO, 1998).

em uma velocidade menor que a considerada a mais eficiente para embarcações com uma tecnologia de propulsão mais eficiente, acarretando em uma operação com menor eficiência (LAGOUVARDOU, PSARAFTIS, *et al.*, 2020). Diversos estudos mostram que a implementação de medidas e de tecnologias, sejam estas existentes ou novas, permitem uma redução de emissão de gases de efeito estufa em mais de 75% (MARITIME KNOWLEDGE CENTRE, 2017, BOUMAN *et al.*, 2017, SERRA; FANCELLO, 2020).

Com este cenário de necessidade de redução de emissão de gases poluentes, a Organização Marítima Internacional (*International Maritime Organization*, sigla IMO) estabeleceu a meta de reduzir a intensidade de carbono do transporte marítimo² em 40%, em relação aos níveis de 2008, até 2030 e 70% em 2050. Além disso, a IMO também tem a meta de reduzir a emissão dos gases de efeito estufa (em relação ao ano de 2008) em, no mínimo 50%, até o ano 2050 (IMO, 2018). No ano de 2008, foram emitidas 1,02 bilhão de toneladas de CO₂ (SMITH, JALKANEN, *et al.*, 2014) e a emissão de gases de efeito estufa foi de aproximadamente 1,15 bilhão de toneladas de CO₂ equivalente (IMO, 2018). Além disso, a partir do ano de 2020, a IMO estipulou que o limite de enxofre nos combustíveis marítimos passou de 3,5% para 0,5% da massa total do combustível (IMO, 2016), redução que tem afetado mais de 70.000 navios da frota mundial (FUN-SANG CEPEDA, PEREIRA, *et al.*, 2019). Visando a redução de emissão dos gases de efeito estufa, cujos principais são o dióxido de carbono, metano e óxido nitroso (IPCC, 2014), podem ser utilizadas estratégias como uma troca para combustíveis com menor emissão de gases ou neutros de emissão, além de trocas da tecnologia dos motores e de fim de tubo (BENGTSSON, ANDERSSON, *et al.*, 2011).

1.1. Motivação

Dentre as opções para reduzir a emissão de gases, o uso de combustíveis alternativos tem atraído grande interesse da comunidade naval. Segundo a DNV GL (2019a), cerca de 40% da energia total fornecida ao transporte marítimo deve ser de combustíveis neutros em carbono para que as metas de 2050 da IMO sejam cumpridas. Apesar da pressão da IMO por uma navegação mais limpa, o setor marítimo não foi incluído no protocolo de Kyoto ou no acordo de Paris, fazendo com que a transição para

² Gramas de CO₂ equivalente por kilowatt hora.

o uso de combustíveis não tradicionais da indústria naval esteja apenas começando e em uma escala muito pequena (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019).

Para a utilização de combustíveis alternativos, pode ser necessária a adaptação dos navios, alterando o espaço destinado aos tanques de combustível e os motores, troca de materiais e outras alterações como tubulações mais robustas e espaço para ventilação de gases (DENIZ, ZINCIR, 2016), além de alterações nos portos.

Diversos trabalhos com o tema de combustíveis marítimos têm sido publicados, tanto pela comunidade acadêmica quanto por empresas. Exemplos incluem estudos com biocombustíveis - como os trabalhos de FLORENTINUS *et al.* (2012), IEA (2017), WINNES, FRIDELL e HANSSON (2019) e NESTE (2020)-, hidrogênio e amônia - EARL *et al.* (2018), ASH e SCARBROUGH (2019) e HANSSON, FRIDELL e BRYNOLF (2020) -, gás natural liquefeito - BOULOU GOURIS e CHRYSINAS (2015), GE e WANG (2017) - e metanol, com trabalhos de autores como MAN DIESEL & TURBO (2014) e ELLIS e TANNEBERGER (2015). Muitos destes trabalhos visam explicar a viabilidade do combustível tendo em vista aspectos técnicos da produção, da redução de emissão e de teste em motores marítimos, porém poucos englobam a questão de adaptações gerais que devem ser feitas nos navios e portos para a utilização destes combustíveis.

1.2. Objetivo

Tendo em vista a questão da adaptabilidade do conjunto navio e porto para que combustíveis com menores índices de emissão de gases poluentes sejam utilizados, este trabalho realiza uma análise abrangente e compreensiva da literatura técnica a respeito dos diferentes aspectos para que esta adaptação aos diferentes combustíveis alternativos seja realizada de forma bem sucedida. A partir desta análise, uma comparação entre os combustíveis é feita, enfatizando a discussão sobre a maturidade tecnológica e, por fim, a prontidão tecnológica para o caso de navios e portos brasileiros, considerando a meta da IMO para 2050.

No capítulo 2, são apresentados os combustíveis a serem estudados e a metodologia utilizada para a pesquisa de referências, caracterizando os critérios empregados na dissertação. O capítulo 3 apresenta a uma síntese da literatura acerca dos combustíveis escolhidos. No capítulo 4, além do levantamento das normas atuais para o uso de combustíveis marítimos, é feita a quantificação do grau de maturidade tecnológica

dos combustíveis, a análise sistematizada da literatura encontrada, com um quadro síntese com as informações principais, e uma avaliação com indicadores de performance da adaptação do uso dos combustíveis em relação aos combustíveis tradicionais. Além disso, é feito um estudo de caso para o setor marítimo brasileiro. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

2. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

Neste capítulo os critérios utilizados na pesquisa dos combustíveis são apresentados, expondo as principais características físico-químicas, questões de adaptabilidade para o uso e manuseio e particularidades dos combustíveis marítimos alternativos. Como o objetivo dessa dissertação é analisar as adaptações necessárias para o uso dos combustíveis alternativos, os combustíveis cujo emprego não implica em necessidade de alterações na estrutura marítima não serão considerados. Assim, baseado na literatura (CARVALHO, MÜLLER-CASSERES, *et al.* (2020), FLORENTINUS, HAMELINCK, *et al.* (2012) e DNV GL (2019b)), os combustíveis a serem estudados nesta dissertação serão o gás natural liquefeito (sigla GNL), metanol, amônia, biodiesel, óleo vegetal direto (*straight vegetable oil*, sigla SVO), óleo vegetal hidrotratado (*hydrotreated vegetable oil*, sigla HVO) e óleo de pirólise hidrotratado (*hydrotreated pyrolysis oil*, sigla HPO).

A biomassa, ao passar pelo processo de gaseificação e de síntese de Fischer-Tropsch, pode gerar um combustível com características similares ao diesel, chamado de diesel sintético. Conforme TIJMENSEN *et al.* (2002), a síntese de Fischer-Tropsch produz hidrocarbonetos de tamanhos diferentes a partir de uma mistura de gás de hidrogênio e monóxido de carbono e os hidrocarbonetos de cadeia mais longa podem passar por um processo de quebra (usualmente denominado *craqueamento*) para formar um diesel de excelente qualidade. Uma alternativa que tem como produto um combustível com propriedades similares ao diesel é o eletro-combustível. Este produto é originado a partir da eletrólise, processo feito com o intuito de produzir H_2 , que ao reagir com o dióxido de carbono, forma monóxido de carbono, que é utilizado como um gás de síntese e posteriormente é transformado em um diesel sintético, conhecido como eletrodiesel, ao passar pela síntese de Fischer Tropsch (BRYNOLF *et al.*, 2018, HE *et al.*, 2019).

O etanol, biocombustível bastante difundido no setor automobilístico brasileiro, representa 22,1% do consumo energético do setor rodoviário e 20,6% da demanda energética total dos transportes no Brasil em 2019 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2020). Não obstante, este combustível não será avaliado neste trabalho devido ao seu baixo número de cetana, gerando combustões com muito atraso na ignição (RAKOPOULOS, RAKOPOULOS, *et al.*, 2015) que, portanto, inviabiliza o uso como combustível principal em motores de ignição por compressão. BADWAL *et al.* (2015),

CASAS et al. (2011) e DOGDIBEGOVIC, FUKUYAMA e TUCKER (2020) mostram a possibilidade de aproveitamento do etanol em pilhas a combustível para o setor de transportes, porém esta não é uma alternativa de curto prazo para grandes embarcações.

Para cada combustível, é feita a análise na literatura das características físico-químicas, a tecnologia de motor empregada, armazenamento e alimentação do motor, abastecimento, maturidade tecnológica, tanto da logística quanto da adaptabilidade ao combustível e a emissão de gases poluentes.

2.1. Características Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas que serão analisadas são: densidade, poder calorífico, cetanagem, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de fluidez e ponto de névoa e acidez. Cada uma das características supracitadas é descrita brevemente abaixo (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019):

- A densidade é o peso de um determinado volume do combustível em comparação ao peso do mesmo volume de água expresso como uma razão e medido a uma temperatura fixa;
- O poder calorífico é a medida da energia do combustível em relação a uma determinada massa do combustível. Quanto maior o poder calorífico, mais energia o combustível fornece;
- A viscosidade é a resistência ao escoamento. Um combustível altamente viscoso requer um aquecimento para que o mesmo flua;
- A qualidade da ignição de um combustível, indicada pela cetanagem para motores de combustão por compressão, é medida pelo atraso de tempo entre a injeção e a combustão, que deve ser curto para uma boa queima controlada. Quanto maior o valor, melhor a qualidade da ignição do combustível;
- O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual os gases do combustível inflamam quando, nas condições de teste, uma chama é aplicada;
- O ponto de névoa indica a temperatura a partir da qual a solidificação do combustível começa, geralmente visível por meio da formação de cristais;
- A acidez é a medida do teor de ácidos graxos livres no biocombustível. É geralmente referido como o peso em miligramas de hidróxido de potássio

(KOH) necessário para neutralizar 1 g de ácido graxo em uma amostra de biocombustível. Os biocombustíveis geralmente têm maior acidez do que os combustíveis marinhos convencionais. Os combustíveis altamente ácidos têm o potencial de causar corrosão nos sistemas de suprimento de combustível, especialmente nos injetores de combustível (TAYLOR, 1996).

- O coeficiente de aromaticidade de carbono calculado (*Calculated Carbon Aromaticity Index*, sigla CCAI) tem como finalidade determinar a qualidade do combustível através da indicação do atraso da ignição. O CCAI é calculado através de uma fórmula que tem como variáveis a densidade e a viscosidade do combustível, e para os motores de navios, a recomendação é que este índice não seja superior a 870 (BRITISH STANDARD, 2012).

Pode-se destacar também o teor de compostos aromáticos: quanto maior o teor, maior a instabilidade e as emissões (FU, 2019); em contrapartida, o maior teor de aromáticos aumenta o poder calorífico (VERTONHA, DELGADO, *et al.*, 2018). O GNL é utilizado na forma de gás, e, por conseguinte, não são necessárias as análises de todas as características citadas, como o ponto de névoa e de fluidez (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

2.2. Motorização

A propulsão das embarcações pode ser gerada a partir de diferentes formas. As tecnologias discutidas neste trabalho são a propulsão a partir de um motor diesel, motor *dual-fuel* e pilhas a combustível. Cada uma das opções é descrita nas próximas seções.

2.2.1. Motor Diesel

A frota mundial de navios é, em sua grande maioria, abastecida ou por óleo combustível pesado ou diesel marítimo. Segundo SMITH *et al.* (2014), no ano de 2012, toda a frota era abastecida por um desses combustíveis, sendo 77% do total utilizando o óleo combustível pesado. Para o consumo destes combustíveis, é utilizado o motor diesel (WOODYARD, 2009).

O motor diesel é motor de combustão interna que queima o combustível ao injetá-lo junto ao ar quente de alta pressão em uma câmara de combustão. Em comum com todos os motores de combustão interna, o motor diesel opera com uma sequência fixa de eventos, que pode ser alcançada em quatro ou dois tempos, no qual cada curso

compreende o movimento do pistão entre seus pontos inferior e superior (TAYLOR, 1996).

Cada tipo de motor tem uma aplicação diferente, porém para navios de grande porte o ideal é o motor de 2 tempos, visto a propulsão de baixa velocidade (entre 80 a 100 rpm³). A essa baixa velocidade, o motor de dois tempos não requer caixa de engrenagens para a redução entre ele e o propulsor. O motor de quatro tempos, ideal para velocidade média, entre 250 e 750 rpm, é usado para propulsão principal com uma caixa de engrenagens que proporciona a redução da rotação, podendo até trabalhar na faixa de baixa velocidade. Além disso, este motor pode ter seu emprego em funções auxiliares, como por exemplo no acionamento de um alternador (TAYLOR, 1996).

2.2.2. Motor *Dual-Fuel*

Há navios que devem possuir um motor para trabalhar com combustíveis de características diferentes ao HFO e ao diesel marítimo. Os motores *dual-fuel* (sigla DF) podem funcionar tanto abastecidos com gás quanto com diesel. A Figura 1 mostra um motor *dual-fuel* fabricado pela empresa Wartsila. No modo a gás, os motores funcionam com um ciclo Otto de queima de mistura pobre⁴, com uma mistura de ar e gás pré-misturada na câmara de combustão. Ao utilizar este motor, é produzido menos NO_x e a eficiência aumenta durante a queima, devido à maior taxa de compressão e ao tempo de injeção otimizado. Também é necessária uma mistura pobre para evitar autoignição. O gás entra no cilindro juntamente com o ar conforme a válvula de entrada de ar é aberta. Ao invés da vela de ignição, que normalmente é usada em motores de combustão por ignição de centelha, a mistura tem a ignição feita com a injeção de uma pequena quantidade de um combustível piloto na câmara de combustão, que geralmente é o diesel. Essa fonte de alta energia garante uma ignição confiável e poderosa da mistura, necessária ao operar com uma alta potência no cilindro e uma mistura de ar/gás pobre. No modo diesel, de acordo com o conceito normal do motor diesel, o motor usa o sistema tradicional de injeção: o combustível é injetado em alta pressão na câmara de combustão, pouco antes de atingir o ponto morto superior. A admissão de gás é desativada, mas o

³ Rpm é a sigla de rotações por minuto.

⁴ Na queima pobre, a mistura de ar e gás no cilindro tem mais ar do que o necessário para uma combustão completa, reduzindo as temperaturas de pico (WOODYARD, 2009).

combustível piloto permanece ativado para garantir uma ignição estável quando o motor é alternado para operação a gás (WOODYARD, 2009).



Figura 1: motor dual-fuel fabricado pela Wartsila. Fonte: AABO (2019).

Com respeito da modificação de motores convencionais para motores *dual-fuel*, TIWARI (2015) diz que o motor *dual-fuel* é um motor diesel que foi equipado com dispositivos adicionais que permitem a utilização de combustíveis como o gás natural. BHAVANI e MURUGESAN (2018) relatam que o processo de conversão do motor diesel para o modo *dual-fuel* envolve alterações na parte externa do motor e que nenhuma mudança é necessária para o mecanismo existente. Apenas um conjunto de componentes de *retrofit* deve ser adicionado para a conversão ser feita. Este conjunto é composto por sistemas de alimentação do combustível, controlador de entrada dos combustíveis piloto e suplementar, misturadores de ar e gás, sistemas de resfriamento de motor, kits à prova de chamas e detectores de gás.

2.2.3. Pilha a Combustível

A pilha a combustível emprega uma tecnologia que converte a energia química de certos compostos diretamente em energia elétrica. Essa transformação é feita por um processo eletroquímico, sendo assim, não é sujeita ao limite da máquina térmica de Carnot (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Pode atingir eficiências de no mínimo 50% (HASSAN, LI, *et al.*, 2016). O uso dessa opção promove condições ótimas no viés

ambiental: a operação apresenta praticamente nenhuma emissão direta de poluentes, mesmo quando são utilizados compostos à base de carbono (BALDI, MORET, *et al.*, 2020).

A tecnologia tem grande potencial no setor naval, podendo ser mais eficiente e com menor emissão se comparada aos motores de ignição interna e a gás. Apesar de ainda estar em fase de projetos para embarcações, a tecnologia já apresenta maturidade para uso em submarinos. Um reformador pode ser colocado interna ou externamente do navio para que os hidrocarbonetos possam ser utilizados como vetor energético. Mesmo que sejam produzidas emissões de dióxido de carbono, estas serão significativamente menores do que as causadas pela propulsão convencional a partir de combustíveis fósseis, com os poluentes remanescentes praticamente desaparecendo (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Um ponto negativo da célula combustível é o alto custo de operação, orçado atualmente em \$ 6000 por kW de potência (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020). Os tipos de pilhas a combustível são:

- A pilha a combustível de membrana polimérica, também chamada de membrana de troca de prótons (DNV GL, 2017), utiliza um eletrólito formado por uma matriz polimérica que se une a grupos funcionais, realizando a troca entre cátions e ânions. Em geral, o eletrólito é um ácido sulfônico incorporado à matriz, permitindo o fluxo de íons H^+ (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Essas células tem uma potência que geralmente é de até 120 kW (DNV GL, 2017), e têm a vantagem de serem mais simples e compactas do que outros tipos de células, além de não precisarem de reservas de eletrólito nem de recirculação. A temperatura operacional varia de 60 °C a 130 °C (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016);
- Na pilha a combustível alcalina, o eletrólito é um alcalino, geralmente o hidróxido de potássio (KOH) em dissolução aquosa, com concentração de 30 a 35% e temperatura entre 60 a 100° (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Dentre as células, é uma das mais antigas, sendo utilizada até em ônibus espaciais (DNV GL, 2017). A desvantagem é que o eletrólito reage com o CO_2 , fenômeno este que pode ser causado por impurezas no oxigênio ou hidrogênio. Como resultado, o ar não pode ser usado diretamente para fornecer oxigênio e o combustível não pode ser reformado para produzir H_2 (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016);

- Em pilhas a combustível de ácido fosfórico, as reações ocorrem ao longo de linhas semelhantes às de membrana, mas em temperaturas médias de 200 °C. Por usar ácido fosfórico como eletrólito, a pilha tem a vantagem de não reagir com o CO₂ (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). A grande vantagem deste tipo de pilha é ter um calor residual de alta qualidade. Um sistema de recuperação, como uma turbina a vapor, pode aproveitar este calor, aumentando a eficiência global (DNV GL, 2017);
- A pilha a combustível de carbonato fundido opera com uma mistura de carbonatos de metais alcalinos (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016), na qual geralmente o anodo é uma liga de níquel e o catodo é composto por uma estrutura de óxido de níquel e lítio. A temperatura de operação é de aproximadamente entre 600 °C e 650 °C, o que possibilita que os eletrodos sejam feitos de níquel sintetizado (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Essa pilha possibilita a recuperação de calor residual, e por conta disso a eficiência global pode chegar a 85%, além de os catalisadores e eletrólitos serem de baixo custo e com pouco potencial de contaminação (DNV GL, 2017);
- A pilha de combustível de óxido sólido utiliza estes óxidos como eletrólitos (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016), operando a altas temperaturas, que variam entre 500 a 1000°C (DNV GL, 2017). Assim como na pilha de carbonato fundido, o anodo é feito de liga de níquel. A alta temperatura de operação fornece um calor de alta qualidade, que pode ser utilizado para a produção de energia elétrica adicional ou para outros usos (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016). Esta célula pode ser utilizada em operações de larga escala, com potências de até 10 MW, e tem uma eficiência de conversão eletroquímica de até 60% (DNV GL, 2017). Existem dois tipos de células de combustível de óxido sólido: as planas e as tubulares (DE-TROYA, ÁLVAREZ, *et al.*, 2016).

Alguns dos projetos para o uso desta tecnologia em navios são:

- A guarda costeira dos Estados Unidos (*United States Coast Guard*, sigla USCG) investigou a troca de geradores de diesel por pilhas a combustível, com a manutenção do abastecimento de diesel. O navio base para este projeto era um

navio de apoio da guarda costeira, com 68,3 metros de comprimento e 4 motores com uma potência total de 2,5 MW. O projeto consistia na troca dos motores por 4 pilhas a combustível de carbonato fundido (KUMM, LISLE, 1997);

- A marinha americana patrocinou um projeto para testar pilhas a combustível em navios através do uso de células de carbonato fundido com 625 kW de potência e de membrana polimérica com 500 kW. Estes equipamentos foram projetados para usar o combustível NATO F-76 e JP-5, que têm especificações próprias da marinha americana, possuindo aproximadamente 1% de enxofre e 0,3% da sua massa de sulfeto, respectivamente (HEINZEL, CERVI, *et al.*, 2005);
- O projeto FellowSHIP, que foi patrocinado pela Eidesvik Offshore, Wartsila e DNV (GREEN CAR CONGRESS, 2012), consistiu na implementação de uma pilha combustível de carbonato fundido de 330 kW em um navio de apoio offshore, e foi demonstrado que a operação deste equipamento foi contínua, chegando a atuar por mais de 7000 horas. O combustível empregado foi o gás natural liquefeito e a célula teve uma eficiência de 52,1% (SHIP TECHNOLOGY, 2009).
- Um navio de passageiros que comporta 100 pessoas também foi convertido para o uso de pilha a combustível. O projeto ZemShips (*Zero Emission Ships*) foi cofinanciado pela União Europeia e o ministério de assuntos urbanos e meio ambiente da cidade-estado de Hamburgo. Esta embarcação funciona com um sistema de propulsão híbrido, com um motor de ignição de combustão interna de 100 kW e duas pilhas a combustível de 48 kW cada, com abastecimento de hidrogênio pressurizado a 350 bar (SCHNEIDER, DIRK, *et al.*, 2010);
- A Comissão Europeia investiu na implementação de pilhas a combustível de óxido sólido em um navio mercante de pequeno porte. As dimensões do navio são de 4,5 metros de comprimento, 1,2 metros de largura e 1,7 metros de altura, e a potência necessária de 20 kW. O combustível empregado foi o metanol (ELLIS, TANNEBERGER, 2015).

2.3. Armazenamento e alimentação do motor

Devido às diferentes características dos combustíveis analisados, a discussão dos aspectos de armazenamento e alimentação do motor é avaliada. A compatibilidade de

materiais, localização dos tanques de armazenamento e de serviço, especificações de tubulações e vedações, especificidades em relação à inflamabilidade do combustível e procedimentos de manutenção são alguns dos principais aspectos a serem verificados.

2.4. Abastecimento

Para o abastecimento do combustível alternativo, são estudados pontos como as possíveis formas de abastecimento, as características do armazenamento do combustível no ponto de fornecimento, compatibilidade de materiais e procedimentos a serem feitos durante o abastecimento.

2.5. Maturidade Tecnológica

A maturidade tecnológica é verificada a partir do estágio de utilização do combustível. É necessária uma análise na literatura da prontidão tecnológica dos sistemas de abastecimento, armazenamento, alimentação e motorização. ANDERSSON e SALAZAR (2015) fazem esta análise para o GNL e metanol a partir de aspectos como o motor, tubulação, segurança, abastecimento, distribuição, manutenção e treinamento da tripulação, mostrando em qual estágio as tecnologias de cada ponto avaliado estão.

Uma maneira amplamente difundida para análise de amadurecimento tecnológico é o nível de maturidade tecnológica (*Technology Readiness Level*, sigla TRL), escala que permite o acompanhamento do ativo tecnológico no decorrer dos processos de pesquisa, desenvolvimento e validação (EMBRAPA, 2018). Este parâmetro será utilizado para a avaliação dos combustíveis. Os diferentes níveis de TRL são descritos a seguir (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2011):

- TRL 1 – princípios básicos observados e relatados: nível mais baixo de prontidão da tecnologia. Os exemplos podem incluir estudos das propriedades básicas de uma tecnologia ou trabalho experimental que consiste principalmente em observações do mundo físico. As referências incluem pesquisas publicadas ou outras referências que identificam os princípios que fundamentam a tecnologia;
- TRL 2 – conceito tecnológico e/ou aplicação formulada: uma vez que os princípios básicos são observados, as aplicações práticas podem ser formuladas. As aplicações ainda são especulativas e pode não haver nenhuma prova ou análise detalhada para apoiar as suposições. O avanço do TRL 1 para

o TRL 2 move as ideias da pesquisa pura para a aplicada. A maior parte do trabalho é analítica ou baseada em estudos com ênfase em compreender melhor a tecnologia;

- TRL 3 – conceito crítico fundamentado analítica ou experimentalmente: a pesquisa e o desenvolvimento (P&D) ativos são iniciados. Isso inclui estudos analíticos e estudos em escala laboratorial para validar fisicamente as previsões analíticas dos elementos separados da tecnologia. As referências compreendem resultados de testes de laboratório realizados para medir parâmetros de interesse e comparação com previsões analíticas. No TRL 3, o trabalho foi além do papel para um trabalho experimental que verifica se o conceito funciona como esperado. Os componentes da tecnologia são validados, mas não há tentativa de integrar os componentes em um sistema completo.
- TRL 4 – componentes ou sistema por completo validados por testes em ambiente laboratorial: os componentes básicos são integrados para estabelecer o funcionamento integral. Para as referências podem ser utilizados os resultados dos experimentos integrados e estimativas de como os componentes e os resultados dos testes experimentais diferem dos objetivos de desempenho do sistema esperados. Os níveis TRL de 4 até 6 representam a ponte entre a pesquisa científica e a engenharia. O TRL 4 é a primeira etapa para determinar se os componentes individuais funcionarão juntos como um sistema;
- TRL 5 – sistema em escala validado por testes em no ambiente de prova: os componentes básicos são integrados de modo que a configuração do sistema é semelhante à aplicação final, porém em escala reduzida. As referências são os resultados dos testes em escala, a análise das diferenças entre o laboratório e o eventual sistema operacional e a análise dos resultados experimentais. A principal diferença entre o TRL 4 e 5 é o aumento da fidelidade do sistema e do ambiente aplicado às condições reais;
- TRL 6 – protótipo em escala de engenharia validado em condições de testes relevantes: modelos ou protótipos em escala de engenharia são testados em um ambiente relevante, representando um grande avanço na prontidão tecnológica. As referências incluem resultados de testes de escala de

engenharia e análise das diferenças entre o protótipo e os resultados experimentais. O TRL 6 dá início ao verdadeiro desenvolvimento de engenharia da tecnologia como um sistema. A principal diferença entre o TRL 5 e 6 é a passagem da escala de laboratório para a escala de engenharia e a determinação dos fatores de escala que permitirão o projeto do equipamento. O protótipo deve ser capaz de realizar todas as funções que serão exigidas do sistema. O ambiente operacional para o teste deve representar as condições do ambiente operacional real;

- TRL 7 – protótipo em escala real testado em condições reais: representa um grande avanço em relação ao TRL 6, pois demanda a demonstração do protótipo em tamanho real e em condições similares ao da aplicação. As referências podem incluir resultados de testes em escala real, análise das diferenças entre o ambiente de teste e real e do que os resultados experimentais contrastam em relação à operação real. O *design* final está virtualmente completo;
- TRL 8 – sistema completo e validado por testes e demonstrações: comprovação do funcionamento adequado da tecnologia na sua forma final e nas condições esperadas. Em quase todos os casos, este TRL representa o fim do verdadeiro desenvolvimento do sistema. As referências para embasamento são relatórios de procedimentos operacionais virtualmente completos;
- TRL 9 – sistema funcionando em todas as condições de operação esperadas: A tecnologia está em sua forma final e consegue operar em quaisquer condições esperadas.

2.6. Emissão de gases poluentes

A emissão de gases poluentes por parte dos navios, que neste trabalho será focada na análise *pump-to-hull* apenas durante o uso dos combustíveis para a propulsão (não analisando o ciclo de vida completo do combustível), é um dos quesitos a serem analisados. Os principais compostos emitidos que serão avaliados são os que compõem o índice de potencial de aquecimento global⁵- dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e o

⁵ O potencial de aquecimento global (*Global Warming Potential*, sigla GWP), mede o forçamento radiativo após a emissão de uma massa unitária das principais substâncias causadoras do efeito estufa, acumuladas durante um período de tempo escolhido, em relação ao da substância de referência, dióxido de carbono

óxido nitroso (N_2O) -, além do monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e materiais particulados de 2,5 micrômetros ($\text{PM}_{2,5}$) e entre 2,5 a 10 micrômetros (PM_{10}). Será utilizada a base de dados do software Greet® 2020 para a quantificação da emissão destes gases.

O GWP com um horizonte temporal de 100 anos foi adotado pela Convenção - Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (*United Nations Framework Convention on Climate Change* em inglês, sigla UNFCCC) e é amplamente utilizado como medida padrão (WEI, 2020). A Tabela 1 mostra os valores de GWP para o horizonte temporal de 100 anos, índice que será utilizado neste trabalho.

Tabela 1: valores de GWP para o horizonte temporal de 100 anos. Fonte: (IPCC, 2014).

Substância	Fórmula	GWP100
Dióxido de carbono	CO_2	1
Metano	CH_4	28
Óxido nitroso	N_2O	265

Para GWP de 100 anos do CO_2 , CH_4 e N_2O , 1 grama emitido de CH_4 e 1 grama de N_2O são considerados equivalentes a 28 gramas de CO_2 e 265 gramas de CO_2 , respectivamente. A unidade de medida para o GWP é em gramas de CO_2 equivalente ($\text{CO}_{2\text{-eq}}$).

2.7. Análise dos combustíveis e prontidão tecnológica

Definidos os critérios de análise de adaptabilidade e comparação dos combustíveis, assim como os combustíveis estudados, o próximo capítulo mostra as informações coletadas a respeito do GNL, metanol, amônia e os biocombustíveis. Este material serve como base para a discussão da aplicabilidade destes combustíveis, que é feita no capítulo 4.

Para a verificar prontidão tecnológica do combustível e o motor escolhido (seção 4.4), além das informações apuradas no próximo capítulo, é necessário verificar a infraestrutura para a logística de abastecimento, bem como o levantamento da idade da frota, tendo em vista uma eventual substituição da tecnologia de motor, alimentação e abastecimento na renovação das embarcações.

(CO_2). O GWP representa, assim, o efeito combinado dos diferentes tempos em que essas substâncias permanecem na atmosfera e sua eficácia em causar forçamento radiativo (IPCC, 2014).

A prontidão tecnológica é, portanto, relacionada ao momento no qual o conjunto combustível e motor escolhido poderão ser utilizados em navios e ter o abastecimento garantido.

Por fim, a síntese da análise comparativa é feita considerando os principais aspectos citados neste trabalho, com uma quantificação para cada um destes critérios sendo feita com graus que vão de 1 (muito ruim) até muito bom (nota 5).

3. COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS ANALISADOS

3.1. Gás Natural Liquefeito (GNL)

O gás natural liquefeito ganhou atenção da indústria naval por conta do seu benefício na redução de poluentes atmosféricos como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e particulados (WHITEHOUSE, POULSEN, 2019). Além disso, EL-GOHARY (2012) fez uma análise quantitativa que mostra que os custos anuais com combustível e manutenção poderiam ser diminuídos em 30 a 40%, caso fosse usado o GNL, ao invés de óleos tradicionais. O principal composto é o metano (CH_4) e outros hidrocarbonetos (etano, propano, butano), além de pequenas quantidades de outras substâncias (nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, entre outros). A composição exata varia de acordo com os locais que o gás é originado (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

3.1.1. Características Físico-químicas

Apesar de apresentar um alto poder calorífico se comparado aos combustíveis tradicionais, a densidade energética do GNL é baixa. Esta densidade seria menor ainda se o combustível fosse armazenado em condições normais, pois se exposto a temperatura e pressão ambiente, o gás natural não permaneceria no estado líquido e, por conseguinte, apresentaria densidade muito baixa. Sendo assim, o GNL é armazenado a muito baixas temperaturas mediante um processo de criogenização a -162°C , com o volume necessário para armazenamento do composto sendo reduzido cerca de 600 vezes se comparado a sua forma em vapor (AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2014). A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas do GNL.

Tabela 2: propriedades físico-químicas do gás natural liquefeito.

Característica	Unidade	LNG	Fonte
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	50	(BUREL, TACCANI, <i>et al.</i> , 2013)
Consumo específico	g/kWh	217	(GE, WANG, 2017)
Densidade volumétrica	kg/m ³	415	(BUREL, TACCANI, <i>et al.</i> , 2013)
Densidade energética	MJ/m ³	20750	(BUREL, TACCANI, <i>et al.</i> , 2013)
Ponto de fulgor	°C	-188	(BUREL, TACCANI, <i>et al.</i> , 2013)
Temperatura de armazenamento	°C	-162	(AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2014)

Considerando sua densidade mais baixa e maior poder calorífico, a AMERICAN BUREAU OF SHIPPING (2014) destaca que, em uma base volumétrica, o GNL precisa

de cerca de 1,8 vezes o espaço que o óleo combustível pesado ocuparia para atingir a mesma entrega energética. Já KIM (2017) argumenta que, considerando um navio de cem mil toneladas de porte bruto, o tanque de armazenamento do gás natural liquefeito deve comportar entre 2 a 3 mais volume que os combustíveis tradicionais. Outro efeito que gera desvantagens ambientais significativas é o *slip* de metano⁶ que ocorre no armazenamento, alimentação e combustão, porém o desenvolvimento tecnológico avança nesta área e os fabricantes de motores afirmam que o efeito do *slip* de metano deverá ser muito reduzido no futuro (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015). MOKHATAB et al. (2013) estimam que o vazamento de metano dos tanques de GNL corresponde a cerca de 0,10 a 0,15% em volume por dia.

3.1.2. Motorização

Para o caso do GNL, o motor deve ter compatibilidade com combustíveis gasosos. Sendo assim, o motor escolhido será o *dual-fuel*. Adiciona-se o fato de que o gás natural tem uma temperatura de auto ignição de 540 °C (BUREL, TACCANI, *et al.*, 2013), considerada muito alta. Por conta disso é necessário um combustível piloto, que corresponde em volume a cerca de 1% do combustível total necessário para a combustão. O motor pode trabalhar com dois tipos diferentes de injeção de gás: a baixa pressão e a alta pressão (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

A tecnologia de baixa pressão se baseia na mistura na pré-combustão: o gás é injetado no duto de admissão de ar do motor quando o pistão está na posição central do curso e no fim da compressão a mistura de ar e gás natural, feita na pré-câmara, é inflamada com a ajuda do combustível piloto, numa operação similar ao ciclo Otto (BELCHIOR, MARQUES, 2014). Para este caso, uma pressão de 16 barg para o gás já é suficiente (WARTSILA, 2014). Outras características do uso em baixa pressão são (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015):

- Alta eficiência energética quando operado em plena carga e baixa eficiência operando a carga baixa;
- Alto nível de *slip* de metano, especialmente a carga baixa;
- Limitação na variação da taxa de compressão;

⁶ *Slip* de metano é o vazamento do gás natural durante sua utilização (FEVRE, 2018). BUREL, TACCANI e ZULIANI (2013) definem o *slip* como um vazamento no motor de metano não queimado que ocorre na combustão do GNL.

- Flexibilidade na mistura do combustível.

Na operação de alta pressão, a injeção de gás ocorre quando o pistão está próximo ao ponto morto superior, sendo praticamente simultânea à injeção de combustível piloto, em um conceito semelhante ao ciclo Diesel. Neste caso, a pressão do gás deve ser de 300 barg (BELCHIOR, MARQUES, 2014). BOULOUGOURIS e CHRYSINAS (2015) destacam outras características importantes do modo de alta pressão:

- Combustão sem *slip* de metano;
- Adequado para conversão dos motores tradicionais, com adaptação mais simples;
- Melhor consumo específico se comparado ao modo de pressão baixa;
- Combustão não sensível a qualidade do gás;
- Flexibilidade na mistura do combustível.

O sistema de propulsão também deve incluir uma unidade de combustão de gás para aproveitar o excesso de metano do vazamento, evitando também o aumento de pressão nos tanques. O uso desse equipamento normalmente é necessário durante as operações de carga e descarga do navio, quando a demanda de combustível é baixa, ou durante a operação de resfriamento do navio, quando o excesso de gás fervido é gerado (MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013).

3.1.3. Armazenamento e alimentação do motor

Conforme mencionado anteriormente, o gás natural liquefeito deve ser armazenado em condições criogênicas, com temperatura de armazenamento de -162°C. Além disso, a pressão deve estar ligeiramente acima da pressão ambiente, operando em 1,3 bar. Os tanques de armazenamento devem ter parede dupla para prover o isolamento necessário (MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013).

Pelo fato de o isolamento não prevenir toda troca de calor do exterior com o GNL, parte desse líquido acaba evaporando com o tempo. Essa vaporização do gás não é homogênea, pois os componentes com o menor ponto de ebulição, como metano e nitrogênio, tendem a evaporar mais rápido que componentes mais pesados. Isto acaba fazendo com que o GNL fique com a sua composição mais pesada, e um ponto positivo disso é que o poder calorífico do combustível acaba crescendo com o tempo

(MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013). O gás vaporizado deve ser liberado do tanque para que a pressão não se altere (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015). Este gás vaporizado pode ser tanto usado nos motores *dual-fuel* quanto aproveitado nas unidades de combustão de gás (MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013). Outras opções são manter a pressão abaixo do limite para evitar a necessidade de se liberar o gás, liquefazer novamente este vapor e retorná-lo ao tanque ou usá-lo em motores auxiliares (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

Há diversas opções de tipos de tanque de GNL, que podem ser classificados pela sua forma: prismático, esférico e cilíndrico. Dentre esses, o que apresenta a maior eficiência em relação ao espaço é o prismático, porém também tem o custo alto. Os tanques prismáticos e esféricos comportam uma capacidade superior a 5000 m³, enquanto os cilíndricos comportam, no máximo, 1000 m³. Apesar de comportarem menos gás, os tanques cilíndricos apresentam o custo menor (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

Outra forma de classificar os tanques é definida pelo Código IGC (do inglês *International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk*), sendo apenas dependente do tipo de projeto de pressão. Os tanques do tipo A são os tanques com projetos similares aos de tanques de óleo padrão. Os do tipo C são projetados como vaso de pressão. Por fim, os tanques que não são nenhum dos dois primeiros tipos são classificados como tipo B (MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013).

As dificuldades existentes para armazenamento do gás natural são a baixa temperatura, a fácil ignição e menor peso em temperatura ambiente se comparado ao ar, que acaba por demandar ventilação e outras medidas de segurança, maior volume disponível e cautela na localização dos tanques. A baixa temperatura necessária para o armazenamento líquido acarreta no uso de materiais especiais para o tanque, como o alumínio e o aço inoxidável, isolamento diferenciado e cuidados com contrações do tanque (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

Os tanques podem ficar localizados tanto no convés quanto abaixo do convés, sendo a opção acima do convés a mais barata e menos complexa. Caso o armazenamento seja feito abaixo do convés, é necessária separação de outros espaços de acomodação ou de maquinários, além de aparelhagem à prova de explosão, sistema de ventilação dedicado e manutenção mais frequente. A posição do tanque não pode ser em locais geralmente usados para os combustíveis tradicionais, o que aumenta a dificuldade e

atenção na implementação do GNL. Apesar de o tanque no convés ser uma opção mais simples, se o local for afastado do centro de gravidade e de empuxo do navio, poderão ocorrer forças maiores de *sloshing*⁷ e um maior peso estrutural (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

Para os tanques que ficam no convés, opção não viável para navios porta containers e graneleiros, algumas limitações são (AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2011):

- Ter uma distância de 11,5 metros do casco. Em navios que não transportam passageiros, os tanques podem ser colocados mais próximos da borda do convés, porém a distância mínima deve ser de 800 milímetros;
- Estar localizado em um local onde haja ventilação natural adequada.

Se a localização for no interior do navio, algumas características são (AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2011):

- Pressão máxima de 10 bar;
- Estar localizado a uma distância de 11,5 metros do casco;
- Partes dos porões devem ser utilizados para alocar os tanques de GNL, o que deve reduzir a carga transportada;
- Ter uma distância de 2 metros do fundo do navio. Em navios que não transportam passageiros, os tanques podem ser colocados mais próximos da borda do convés, porém a distância mínima deve ser de 800 milímetros.

Para a alimentação do motor, algumas regras devem ser seguidas, dentre as quais se destacam (AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2011):

- Toda alimentação do combustível deve ter detecção de gás e sistemas para o desligamento instantâneo;
- Deve ser utilizada tubulação com parede dupla, que deve ser envolta por uma tubulação ou duto ventilado, que precisa de ao menos 30 renovações de ar por hora;

⁷ *Sloshing* é o movimento do navio induzido pelo movimento do mar. Este movimento pode ressoar com frequências estruturais e pode impor cargas de estresse na estrutura interna do tanque, o que pode resultar em danos à estrutura da membrana (MOKHATAB, MAK, *et al.*, 2013).

- A pressão no sistema de alimentação não deve exceder 10 bar;
- Sistema de inertização para manutenção e emergência com nitrogênio;
- As bombas e compressores utilizados na alimentação devem ser totalmente independentes de equipamentos utilizados em outros circuitos.

3.1.4. Abastecimento

No abastecimento, por conta da vaporização do líquido, algum volume deve ser reservado para esta expansão do gás. A regulação da IMO limita o tanque a ser preenchido em 98% do seu volume disponível. Este limite deve ser controlado por uma válvula de alívio (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

BOULOUGOURIS e CHRYSINAS (2015) afirmam que o abastecimento de GNL pode ser feito das seguintes formas: por meio de caminhões-tanque, direto de tanques do porto ou por barcas. A Figura 2 mostra os três meios principais de abastecimento do gás natural em navios. Há também a alternativa de abastecer através de tanques móveis de armazenamento de GNL, porém essa opção depende de fatores com proximidade de portos com gás natural liquefeito, demanda de combustível, frequência de abastecimento, segurança, trânsito e distância (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

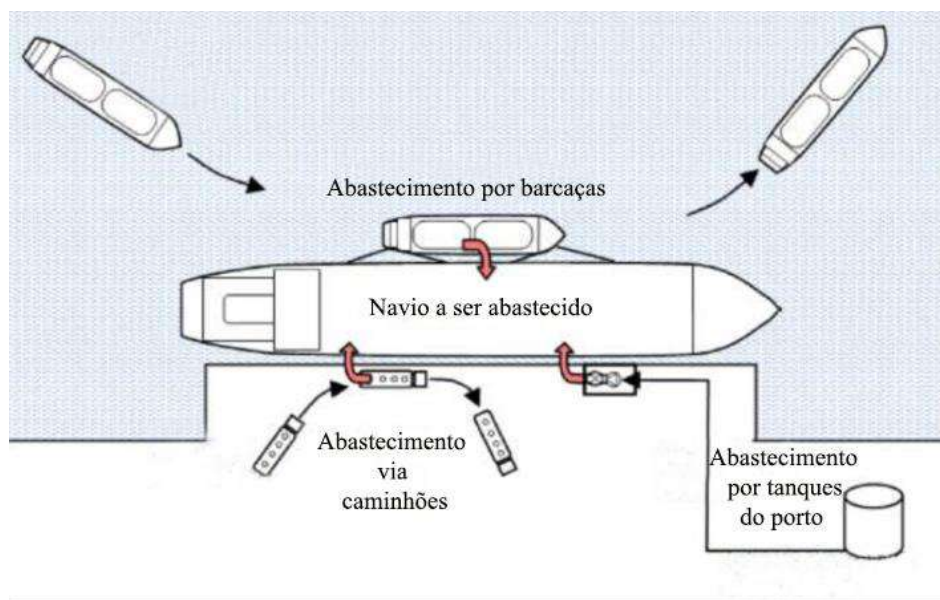


Figura 2: principais formas de abastecimento do GNL. Fonte: adaptado de (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015).

O abastecimento deve seguir um protocolo de segurança para evitar exposição do líquido em condições criogênicas. Caso materiais como aço entrem em contato com o material em baixa temperatura, o material tende a ficar frágil e pode sofrer um

trincamento. Os procedimentos para o abastecimento sem vazamento são: conexão correta da tubulação de abastecimento; inertização da tubulação com gás nitrogênio; limpeza do interior da tubulação com o vapor do gás natural liquefeito a temperatura criogênicas; abastecimento; limpeza do GNL remanescente no interior da tubulação com vapor de gás natural a temperatura criogênica; inertização da tubulação com nitrogênio; e desconexão da tubulação de abastecimento (AMERICAN BUREAU OF SHIPPING, 2014).

3.1.5. Maturidade tecnológica

Segundo OLMER et al. (2017), em 2015, 2% do consumo energético global dos navios foi proveniente de GNL. Em 2021, há 182 navios na frota mundial que são movidos por gás natural liquefeito (DNV GL, 2020a). FEVRE (2018) estima que, em 2025, o número de navios movidos a GNL possa chegar a mais de 2000 unidades.

A frota atual é diversificada, e o tipo de navio em maior quantidade é a barca, tanto para o transporte de pessoas quanto de carros, com 43 unidades. Destacam-se também navios tanqueiros (tanto de óleos quanto de gás), químicos e suporte offshore (DNV GL, 2020a). Há navios de todos os portes, desde navios como o Hypatia de Alejandria, barca com capacidade de 7000 toneladas de porte bruto, até o cargueiro Sea Guaiba, com capacidade para 371.000 toneladas de porte bruto (ROYAL INSTITUTION OF NAVAL ARCHITECTS, 2019).

O abastecimento também já apresenta estrutura global, com 117 pontos de oferta de gás natural liquefeito. Apesar disso, grande parte dessa oferta se encontra na Europa, Ásia e costa leste dos Estados Unidos. Na América do Sul há apenas um ponto de abastecimento, situado no porto de Buenos Aires e com capacidade de abastecimento de 100 m³ por hora (DNV GL, 2020a).

3.1.6. Emissões de gases poluentes

WHITEHOUSE e POULSEN (2019) destacam que o uso do GNL frente aos atuais combustíveis tradicionais do setor marítimo acaba por trazer o benefício de menores índices de emissão, com uma redução entre 4 a 22%, fator este dependente do tipo de motor utilizado. O grande contraponto do uso deste combustível é a emissão de metano, devido ao vazamento, que é comentado na seção 3.1.1. Os fatores de emissão durante a combustão, em gramas por megajoules, podem ser vistas na Tabela 3. O motor

considerado para a quantificação de emissões trabalha com baixas pressões (WHITEHOUSE, POULSEN, 2019) e, por conseguinte, apresenta vazamento de metano durante a combustão.

Tabela 3: fatores de emissão, em g/MJ, do GNL durante a combustão. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e WHITEHOUSE e POULSEN (2019).

Composto	GNL
CO ₂	52,59
CH ₄	0,583
N ₂ O	0,002
NO _x	0,25
SO _x	0
CO	0,179
PM _{2,5}	0,0051
PM ₁₀	0,0056

3.2. Metanol

O metanol, também conhecido como álcool metílico e com fórmula química CH₃OH, é um composto com vasta aplicação na indústria petroquímica (ELLIS, TANNEBERGER, 2015). O metanol é o álcool mais simples, e é líquido a temperatura ambiente, leve, volátil, incolor e inflamável com um cheiro único muito semelhante ao do etanol. Como contraponto, o composto é altamente tóxico e não é adequado para consumo humano (HUANG, Youmin, 2015).

3.2.1. Características Físico-químicas

As características físico-químicas do metanol podem ser vistas na Tabela 4. O composto é caracterizado pela densidade volumétrica, densidade energética e poder calorífico menores que os combustíveis tradicionais, o que acarreta em uma necessidade de maior espaço e tonelagem necessária para armazenamento e uma maior quantidade de combustível a ser injetada no cilindro para a combustão. O metanol apresenta baixa viscosidade provoca combustão ruim, sendo necessárias adaptações para manter a qualidade da queima. O ponto de fulgor baixo também é um problema, e medidas de proteção devem ser tomadas para se evitar exposição do combustível ao ar ou a fontes de ignição. A baixa lubricidade do combustível também é outro fator a ser destacado, sendo indispensável o uso de óleos lubrificantes ou a adaptação no sistema de injeção (ELLIS,

TANNEBERGER, 2015). Quanto ao CCAI, o metanol apresenta um valor dentro do limite especificado, e com isso tende a ter boa qualidade de combustão.

Tabela 4: características físico-químicas do metanol.

Característica	Unidade	Metanol	Fonte
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	20,1	(AMMAR, 2019)
Consumo específico	g/kWh	260,9	(RACHOW; LOEST; BRAMASTHA, 2018)
Densidade volumétrica	kg/m ³	798	(AMMAR, 2019)
Densidade energética	MJ/m ³	16039,8	(AMMAR, 2019)
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	0,58	(ELLIS; TANNEBERGER, 2015)
Ponto de fulgor	°C	12	(AMMAR, 2019)
Grau de lubrificidade	µm	1100	(ELLIS; TANNEBERGER, 2015)
CCAI	-	837,6	(DAN-BUNKERING, 2020)

O metanol é um solvente polar condutor, e a corrosão galvânica e de metais diferentes com o uso do combustível pode ser alta, se materiais incompatíveis forem colocados em contato. As diretrizes para um manuseio seguro do metanol estabelecem que, ao selecionar os materiais apropriados para serem usados com o metanol, considerações como o tipo de equipamento (por exemplo, bomba, motor, tubulação, tanque de armazenamento), condições do processo (normal, anormal ou emergência), inspeção antecipada e programa de manutenção, condições de serviço, vazão, temperatura, entre outros, devem ser levados em consideração (ELLIS, TANNEBERGER, 2015). As informações sobre a compatibilidade de alguns materiais selecionados com metanol são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: compatibilidade de diversos materiais com o metanol. Fonte: adaptado de ELLIS; TANNEBERGER (2015).

Material	Compatibilidade
Liga de Alumínio	O metanol anidro puro é moderadamente corrosivo - recomenda-se inspeção periódica e testes não destrutivos. As soluções de metanol-água podem ser corrosivas dependendo da aplicação e das circunstâncias ambientais.
Chumbo	Levemente corrosivo
Aço suave (baixo teor de carbono)	Normalmente usado como material de construção em casos em que a umidade pode ser excluída do sistema. Na presença de umidade e sais inorgânicos, tem potencial para corrosão nas zonas afetadas pelo calor da solda. A integridade da solda pode se tornar um problema.
Aço Inox 316L, titânio ou molibdênio	Recomendado em vez de aço suave nos casos em que podem existir umidade e sais inorgânicos
grau estabilizado	
Aço inox série 300	Mais recomendado
Nitrilo	Adequado. Serviço em metanol escoando não recomendado, não recomendado para juntas.
Borracha	Borracha natural pode ser considerada boa para uso, já borracha butílica não é recomendada.
Nylon	Adequado
Neoprene	Adequado
Etileno propileno	Adequado
Teflon	Boa estabilidade dimensional e é resistente ao ataque e degradação

Os efeitos tóxicos agudos do metanol podem resultar da ingestão, inalação de altas concentrações de vapor de metanol e absorção pela pele de líquidos de metanol. Embora tóxico em níveis mais elevados para os humanos, o metanol flui naturalmente em humanos, animais e plantas em quantidades baixas. Exemplos de fontes naturais de metanol incluem frutas e vegetais frescos, sucos de frutas (média de 140 mg/L, faixa de 12 a 640 mg/L), e bebidas fermentadas (até 1,5 g/L). O metanol é totalmente miscível com água, se misturando rapidamente na coluna de água, com alguma fração evaporando dependendo da temperatura. Embora o metanol seja tóxico para os humanos, ele não é classificado como tóxico para os organismos aquáticos, pois apresenta baixa toxicidade para o meio marinho (ELLIS, TANNEBERGER, 2015).

3.2.2. Motorização

Um ponto negativo do metanol é ter, assim como o gás natural liquefeito, a baixa cetanagem (menor que 5) (MAN DIESEL & TURBO, 2014). Por conta disso, é necessário um intensificador de cetana ou a utilização de um combustível piloto para se

ter a ignição (ANDERSSON, SALAZAR, 2015), sendo a segunda opção a ser analisada neste trabalho. O emprego do combustível piloto requer um motor *dual-fuel*, com o uso do diesel para se fazer a ignição (SVANBERG, ELLIS, *et al.*, 2018). No estudo de caso feito por RACHOW; LOEST; BRAMASTHA (2018) foi estimado que o consumo específico do combustível piloto foi de 8,95 g/kWh. O motor *dual-fuel*, que tradicionalmente é abastecido com gás, é adaptado e, ao invés de ter na alimentação compressores de gás, tem bombas que fornecem alta pressão ao metanol para fornecer a alimentação apropriada (ANDERSSON, SALAZAR, 2015).

3.2.3. Armazenamento e alimentação do motor

O uso do metanol também acarreta em modificações nos tanques de armazenamento, tubulação e sistemas de segurança (SVANBERG, ELLIS, *et al.*, 2018). As tubulações devem ser projetadas com parede dupla e para se fazer a limpeza de eventuais impurezas no combustível, pode-se usar o gás nitrogênio no sistema de tubulação, de maneira a evitar que os operadores entrem em contato com o composto (ANDERSSON, SALAZAR, 2015).

Em relação ao armazenamento do combustível, a DNV GL estabelece que, para combustíveis com baixo ponto de fulgor, os tanques e a tubulação não devem estar situados em locais que comportem maquinários ou acomodações (DNV GL, 2016). A DNV GL também estabelece outras diretrizes importantes em relação ao armazenamento (DNV GL, 2020b), dentre algumas:

- A distância mínima entre o tanque e as tubulações por onde passa o combustível é de 800 milímetros;
- Os espaços da antepara de colisão de vante ou de ré não devem ser utilizados para armazenamento de combustível;
- O tanque de serviço deve ter a capacidade de abastecer continuamente o navio a uma carga operacional normal do mar por, no mínimo, 8 horas;
- Para navios que não sejam tanqueiros, o tanque de metanol deve ser cercado por uma proteção, que deve estar disposta de maneira a permitir a detecção de vazamento de vapor ou líquido do tanque, além da possibilidade de se ter o preenchimento de água em caso de vazamento;

- Os tanques devem ter um dispositivo para se purgar o gás inerte e para uma eventual liberação de gás;
- Se o tanque não tiver acesso direto ao convés, deve ter, no mínimo, duas entradas e duas saídas de ventilação para garantir a não concentração de gás no local.

Já para a tubulação, a distância em relação à extremidade dos navios não deve ser menor que 800 milímetros, e o sistema de alimentação do combustível deve ser separado das demais tubulações a bordo. Além disso, a pressão mínima para o bombeamento do combustível deve ser de 10 bar (DNV GL, 2020b). A Figura 3 mostra uma possível configuração do sistema de alimentação do motor, na qual o tanque de serviço está acima do convés, o que não é uma condição mandatória (DNV GL, 2016).

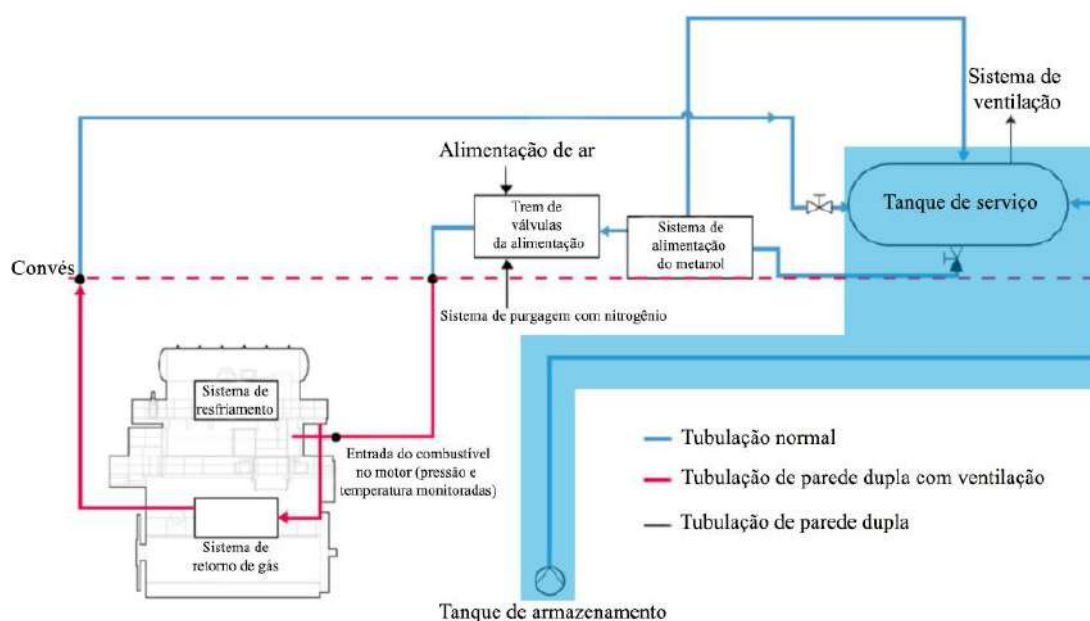


Figura 3: esquema de alimentação do motor. Fonte: adaptado de DNV GL (2016).

Outras orientações a se destacar são (DNV GL, 2020b):

- O sistema de alimentação do motor deve ter uma válvula *shut off* para o caso de vazamentos;
- O sistema deve ter uma válvula para desligamento manual na linha de tubulação de cada motor para garantir o isolamento durante a manutenção do motor;

- Qualquer casa de bombas deve estar localizada fora da praça de máquinas e ser vedada à entrada de gases e água caso esteja em espaços fechados circundantes e ventilados ao ar livre;
- Uma proteção dupla deve ser disposta para detecção e drenagem de possíveis vazamentos de combustível;
- Deve haver um sistema de controle de temperatura, que opere independente dos outros serviços, com válvulas para isolar o sistema de cada linha de alimentação ou tanque;
- Medidas devem ser tomadas para garantir uma vedação efetiva no sistema de injeção, evitando assim um vazamento para a praça de máquinas;
- Se a ignição não for detectada pelo sistema de monitoração do motor dentro do tempo esperado, quando se há a injeção do combustível, a alimentação do metanol deve ser parada instantaneamente;

No estudo de caso feito por RACHOW et al (2018), os autores salientam a recomendação de usar aço inoxidável conforme ELLIS e TANNEBERGER (2015), ou aço manganês austenítico nas tubulações do sistema de alimentação do motor. Também recomendam que a renovação de ar nos locais onde há passagem do combustível deve ser de, no mínimo, 15 renovações de ar por hora, e, para locais com maior propensão de vazamento do combustível, 30 renovações por hora. Por fim, o local idealizado do tanque de combustível piloto foi na praça de máquinas e o do tanque de serviço foi convés (RACHOW, LOEST, *et al.*, 2018).

3.2.4. Abastecimento

O armazenamento de metanol em docas e terminais marítimos é normalmente feito dentro de tanques de teto flutuante que são dedicados ao manuseio de metanol. Os telhados flutuantes internos são considerados preferidos para evitar contaminação. O equipamento de segurança geralmente inclui detecção de vazamento e alarmes. Os regulamentos locais e nacionais, conforme observado acima, incluirão requisitos relativos à contenção no caso de falha do tanque (ELLIS, TANNEBERGER, 2015).

Os cenários de abastecimento potencial para metanol incluem as seguintes alternativas: barcas, caminhão e tanques de armazenamento no porto (ELLIS, TANNEBERGER, 2015).

A maioria das barcaças são classificadas como navios-tanque de produtos e podem ser usadas para transportar o metanol. O custo de conversão de uma barcaça de abastecimento de metanol foi estimado em um custo relativamente baixo de 1,5 milhões de euros (ELLIS, TANNEBERGER, 2015).

A DNV GL (2020b) estabelece algumas diretrizes para os locais de abastecimento:

- A estação de abastecimento deve estar localizada de modo que haja ventilação natural suficiente. O local de abastecimento deverá ser separado das demais áreas do navio por paredes que sejam estanques a gases, exceto quando localizado na área de carga dos navios tanque. Estações de abastecimento fechadas ou que não estejam totalmente ao ar livre devem estar sujeitas à necessidade de ventilação mecânica;
- Conexões na tubulação de abastecimento devem ser reforçadas com braçadeiras;
- O controle do abastecimento deve ser possível a partir de um local, geralmente não próximo ao abastecimento. Neste local, o nível do tanque deve ser monitorado constantemente, com alarme para o caso de transbordamento e com desligamento automático do abastecimento;
- Uma válvula de desligamento operada manualmente e outra operada remotamente em série ou uma válvula combinada operada manual e remotamente devem ser instaladas na tubulação de abastecimento próximo ao ponto de conexão;
- A tubulação deve ser auto drenável, inerte, permitir a liberação do gás caso necessário e ter parede dupla;
- O acoplamento de conexão da tubulação deve ser de um tipo que fecha automaticamente ao se desconectar.

3.2.5. Maturidade tecnológica

No setor de transportes, o metanol é utilizado como combustível em larga escala apenas na China, onde seu emprego é feito em motores de carros de passeio (DNV GL, 2016). No setor marítimo, em 2021, há 10 navios na frota mundial utilizando o composto como combustível (DNV GL, 2020a), o que mostra que seu uso ainda é limitado. Há

terminais de abastecimento em diversos locais, principalmente na Europa, costa Leste da América do Norte e China. No Brasil, há dois terminais de pequena escala: um está localizado no porto de Santos e o outro em Paranaguá (DNV GL, 2020a).

Com relação ao abastecimento do metanol, as tecnologias de segurança, ventilação, tubulação devidamente inerte, monitoração e controle já estão maduras. Já o armazenamento possui procedimentos e equipamentos maduros, excetuando-se os recursos para detecção de incêndio: apesar de a aplicação já ser usada em outras indústrias, a utilização no setor marítimo é nova e pouco usada em navios. A tecnologia de alimentação já apresenta maturação em componentes de detecção de vapor ou líquido, tubulação dupla, ventilação, válvulas de desligamento e com operação remota, controle de temperatura, bombas e inertização. Por fim, os procedimentos na combustão ainda carecem de um maior amadurecimento no sistema de monitoramento para detectar a não ignição e parar a alimentação, no sistema de injeção com combustível piloto, no sistema de vedação e refrigeração por conta da baixa lubrificidade do metanol, no sistema de limpeza do motor e, por conta de a chama do metanol ser invisível, no sistema de detecção de incêndio na praça de máquinas (DNV GL, 2016).

3.2.6. Emissão de gases poluentes

A origem do metanol afeta diretamente a emissão durante a combustão. O metanol oriundo de combustíveis fósseis produz emissão de CO₂ na atmosfera, ao passo que o metanol de biomassa é considerado com emissão neutra de carbono, pois a combustão emite uma quantidade de CO₂ similar a captura de carbono durante o crescimento da biomassa (BRYNOLF, 2014). A Tabela 6 exibe os coeficientes de emissão, em gramas por megajoules, durante a queima do metanol.

Tabela 6: emissão de gases poluentes durante a combustão do metanol em g/MJ por matéria-prima. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e BRYNOLF (2014).

Composto	Fóssil	Biomassa
CO ₂	67,893	0
CH ₄	0,002	0,002
N ₂ O	0,004	0,004
NO _x	0,28	0,28
SO _x	0	0
CO	0	0
PM _{2,5}	0,0180	0,0180
PM ₁₀	0,0195	0,0195

3.3. Amônia

A amônia é um composto químico cujo emprego na indústria química é vasto⁸. Seu uso energético é cada vez mais debatido por conta de ser um potencial vetor energético sustentável (LEWIS, 2018). A substância também é conhecida por ser uma alternativa energética mais prática se comparada ao hidrogênio, considerado um dos principais combustíveis que podem conduzir à economia de baixo carbono (SHERIFF, TALL, 2019). A INTERNATIONAL TRANSPORT FORUM - OECD (2018) prevê que para o cenário de 80% de redução de carbono, o hidrogênio e a amônia serão responsáveis por 70% da demanda de combustíveis. Já LEWIS (2018) sugere que estes dois combustíveis são as opções mais promissoras para descarbonização do setor de transportes.

3.3.1. Características Físico-químicas

A tendência de escolha da amônia em comparação com o hidrogênio se dá pelo fato de o composto ter densidade energética maior e não necessitar de condições criogênicas rígidas para o armazenamento na forma líquida. O hidrogênio necessita de uma temperatura de -253°C para se liquefazer, ao passo que a amônia consegue ser líquida à temperatura ambiente (25°C), se pressurizada a 10 bar, ou a -33.4°C caso esteja a pressão atmosférica (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020). Além disso, cada molécula da amônia contém 3 átomos de hidrogênio, o que possibilita seu uso como uma forma de armazenamento de hidrogênio (DINCER, SIDDIQUI, 2020). A partir da Tabela 7 é possível identificar que a amônia possui um teor energético em volume cerca de 1,7 vezes maior que o hidrogênio (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020) e 50% a mais de conteúdo de hidrogênio em volume (EARL, AMBEL, *et al.*, 2018), o que acarreta em um menor volume requerido para armazenamento do combustível. Outra característica positiva da amônia é o ponto de fulgor, que é maior que o de combustíveis tradicionais (DNV GL, 2019a). A velocidade da queima da amônia é bem inferior se comparada à do hidrogênio, e menor do que a de combustíveis tradicionais (HANSSON, BRYNOLF, *et al.*, 2020).

⁸ A produção global de amônia foi de aproximadamente 180 milhões de toneladas no ano de 2016, com 80% deste montante destinado à produção de fertilizantes e o restante utilizado para fins industriais (HANSSON, FRIDELL, *et al.*, 2020)

Tabela 7: propriedades físico-químicas da amônia e do hidrogênio. Fonte: (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020), (HANSSON, BRYNOLF, *et al.*, 2020) e (DNV GL, 2019a).

Característica	Unidade	Amônia	Hidrogênio
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	18,6	120
Densidade volumétrica	kg/m ³	758,1	70,8
Densidade energética	MJ/m ³	14100,7	8500
Ponto de fulgor	°C	132	-
Pressão de armazenamento	MPa	1	3,6
Temperatura de armazenamento	°C	25	-253
Velocidade de queima	m/s	0,015	3,5
Nível de toxicidade	-	Alto	-

A alta toxicidade da amônia também é um problema: em concentrações no ar de 20 a 50 ppm (partes por milhão), o composto já é detectável; até 100 ppm, não é prejudicial com exposição prolongada; entre 400 a 700 ppm, já pode causar irritações no olho, nariz, orelha e garganta com exposição rápida; com concentração entre 2000 a 3000 ppm, pode causar a morte com 30 minutos de exposição; e entre 5000 a 10000 ppm, a rápida exposição pode causar edemas sérios, asfixia, estrangulação e levar a até a morte (WAN, TAO, *et al.*, 2021). KIM *et al.* (2020) relatam que o composto apresenta cheiro forte e é de fácil detecção, além de as medidas de segurança serem comumente praticadas.

A amônia também é tóxica para organismos marinhos com efeitos potenciais a longo prazo, principalmente no caso de exposição direta. Caso a amônia entre em contato com a água, será convertida em íons de amônio. O vazamento e a exposição a humanos e ao meio ambiente, incluindo a vida aquática, representam questões chave de segurança relacionadas à amônia usada como combustível naval e serão necessários regulamentos de segurança específicos (HANSSON, BRYNOLF, *et al.*, 2020). A amônia é corrosiva e este fator precisa ser considerado no projeto de sistemas de combustível (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019).

Além disso, a amônia é pouco inflamável, com um limite de inflamabilidade relativamente estreito, entre 16 a 25% no ar. A chance de a amônia causar combustão ou explosão é considerada menor do que a de outros gases e combustíveis (WAN, TAO, *et al.*, 2021).

3.3.2. Motorização

A amônia pode ser utilizada nos motores de ignição tradicionais caso sejam feitas alterações na alimentação. Apesar disso, as razões de compressão requeridas para a combustão da amônia seriam diferentes das dos combustíveis atuais e, por conta da estreita faixa do limite de inflamabilidade do composto, é necessária a mistura com combustíveis como gasolina, diesel, etanol, metanol e hidrogênio para que a queima seja adequada (DINCER, SIDDIQUI, 2020). A queima deste combustível também gera a emissão de altas taxas de NO_x (KOBAYASHI, HAYAKAWA, *et al.*, 2019).

ERDEMIR e DINCER (2021) ressaltam que um outro ponto negativo da combustão da amônia é a alta temperatura de ignição, cerca de 200°C a mais que o diesel, o que causa redução na potência entregue pelo motor. Os autores também destacam que a velocidade de queima também é um fator negativo: a menor velocidade restringe a difusão da temperatura no cilindro durante o curso da combustão, sendo outro causador de redução da potência. Por fim, os autores também recomendam a mistura com combustíveis tradicionais para solucionar o problema, além de a amônia passar por processos de redução catalítica para redução de emissão de NO_x .

DINCER e SIDDIQUI (2020) relatam que a amônia também pode ser usada em motores eletroquímicos com diferentes tipos de tecnologias de pilha a combustível, na qual a reação eletroquímica entre a amônia e o oxigênio ocorre. KIM *et al.* (2020) fazem um estudo comparativo entre as diferentes formas disponíveis para o emprego da amônia como combustível, e comparam o seu uso em motores de ignição com o seu uso em pilhas a combustível, incluindo 2 opções: membrana polimérica e óxido de sólido. Também há a opção de um sistema de propulsão alimentada por geradores elétricos. Neste caso, o uso da pilha a combustível de óxido sólido é o que apresenta maior eficiência e menor consumo, utilizando 12% de combustível a menos em base volumétrica. HANSSON *et al.* (2020) citam outras vantagens do uso de pilhas a combustível: menos ruído proveniente do motor e emissões de gases poluentes.

Nas pilhas a combustível de óxido sólido, que usam a amônia diretamente como combustível (sem transformá-la em H_2), o composto é alimentado no lado anódico da célula, que é mantida a temperaturas entre 500 a 1000°C . A alta temperatura faz com que as moléculas de hidrogênio e nitrogênio se dissociem. Na alimentação do catodo, há geralmente oxigênio puro ou ar. As moléculas de oxigênio interagem eletroquimicamente

através da presença de um catalisador e com isso absorvem elétrons para formar ânions de oxigênio carregados negativamente. À medida que as moléculas de oxigênio no cátodo e na interface do eletrólito continuam se convertendo em íons O^{2-} , os íons carregados negativamente continuam migrando através do eletrólito de cerâmica para alcançar as interfaces do ânodo e do eletrólito, ocorrendo assim a reação anódica (DINCER, SIDDIQUI, 2020). A transformação da amônia, oxigênio e a reação anódica são expressas pelas equações (1, (2 e (3.



A Figura 4 mostra a operação da célula combustível.

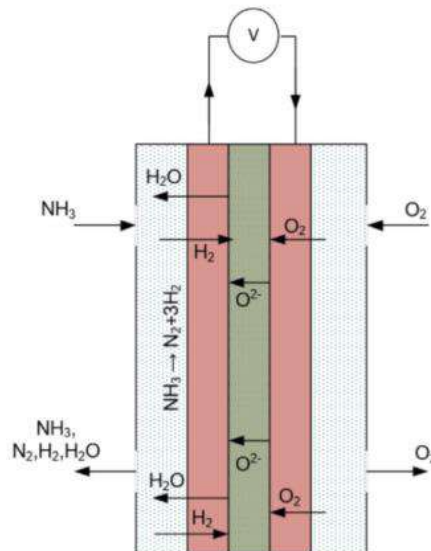


Figura 4: esquema de operação de uma célula combustível de óxido sólido com amônia como combustível. Fonte:(DINCER, SIDDIQUI, 2020).

MA et al. (2006) desenvolvem um estudo na qual as pilhas a combustível de óxido sólido chegam a ter potências de 168 mW/cm^2 , se forem usados eletrólitos com espessura de $50 \text{ }\mu\text{m}$. A célula desenvolvida neste estudo utilizou material de níquel de baixo custo para o anodo e catodo a base de óxido de samário, estrôncio e cobalto. A temperatura de operação foi de 660°C .

Para evitar a corrosão no equipamento, é desejável que as placas da célula sejam feitas de aço inoxidável. Além disso, o aço inoxidável também auxilia na aplicação de forças de compressão mais altas na célula, o que é essencial para evitar qualquer vazamento de gases da célula durante a operação (DINCER, SIDDIQUI, 2020).

A desvantagem da pilha a combustível de óxido sólido é a limitação na agilidade para se ajustar a taxa de alimentação de combustível conforme a demanda energética. Com isso, é necessário um sistema de armazenamento (bateria) para compensar a lenta dinâmica da pilha durante operações transitórias. Além disso, a bateria também pode ser usada como uma fonte de energia para a partida do sistema. Sendo assim, o sistema de armazenamento de energia é carregado conforme há excesso de oferta de energia da pilha em relação à demanda da propulsão e dos sistemas elétricos do navio (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020).

A DNV GL (2020b) dá algumas diretrizes sobre a utilização de pilhas a combustível nos navios. O local em que a pilha a combustível for colocada deve ser projetado para conter eventuais vazamentos de combustível com segurança. Além disso, a localização do equipamento deve ser fora dos espaços de acomodação, máquinas e estações de controle, bem como ser equipado com um sistema de ventilação mecânica, proporcionando ventilação eficaz de todo o compartimento, levando também em consideração a densidade de gases combustíveis com potencial de vazamento.

3.3.3. Armazenamento e alimentação do motor

O armazenamento da amônia em embarcações pode ser baseado em projetos de combustíveis como o GLP (gás liquefeito de petróleo), sendo adaptado para as características do combustível (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019). No estudo feito por ALFA LAVAL *et al.* (2020), o tanque de melhor custo benefício é o do tipo C, conforme classificação de (BOULOUGOURIS, CHRYSINAS, 2015). Este tanque pode armazenar o produto em temperatura ambiente e pressão de 8,6 bar (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019), dispensando sistema de reliquefação. Além disso, o tanque tipo C é de instalação flexível no convés e pode ser facilmente integrado, para a maioria das embarcações, em um projeto consolidado de um navio já existente (ALFA LAVAL, HAFNIA, *et al.*, 2020). Deve ser ressaltado que a amônia é comumente armazenada a aproximadamente 17 bar para mantê-la na fase líquida quando a temperatura ambiente aumenta (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019).

Como a amônia é corrosiva para materiais como o cobre, ligas de cobre, ligas com concentração de níquel maior que 6% e plástico, e esses materiais devem ser evitados no sistema de alimentação (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019). Os anéis de vedação para o motor de amônia devem ser do tipo teflon, pois a amônia corrói materiais como a borracha natural e alguns plásticos (ASH, SCARBROUGH, 2019). A concentração de níquel deve ser mantida abaixo de 6% para evitar o fenômeno da corrosão cristalina do níquel, e a resistência do material da liga de níquel deve ser melhorada através de meios como o tratamento térmico. Os tanques usados para armazenamento de GNL que apresentam os requisitos semelhantes podem ser usados para armazenamento de amônia (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019). A amônia é compatível com materiais como o aço carbono e aço inoxidável (ASH, SCARBROUGH, 2019).

Um sistema para ventilação de emergência deve ser instalado e operar por um dos seguintes princípios: diluir a concentração de amônia para menos de 10 ppm ou coletar amônia em excesso (MAN ENERGY SOLUTIONS, 2019). Para minimizar o risco de possíveis vazamentos de amônia na praça de máquinas, o tanque e sistema de alimentação pode ser instalado no convés e conectado ao motor por uma tubulação de parede dupla. A instalação na praça de máquinas também é possível, sendo tomado o devido cuidado como a instalação do sistema de bloqueio de ar evitando qualquer disseminação de amônia no local (ALFA LAVAL, HAFNIA, *et al.*, 2020).

A DNV GL (2020b) sugere que todas as tubulações de combustível devem ser equipadas com um invólucro secundário capaz de conter com segurança qualquer vazamento. Além disso, um arranjo onde o invólucro secundário é preenchido com nitrogênio e monitorado quanto à pressão tende a ser uma solução aceitável.

3.3.4. Abastecimento

A infraestrutura atual para o abastecimento de amônia é bem estabelecida mundialmente: em 2021 há 196 portos com suporte para estocagem e fornecimento de amônia. Grande parte destes portos se localizam na América do Norte, Europa e Ásia (DNV GL, 2020a). A infraestrutura existente se deve ao fato de a amônia já ser produzida e transportada em grandes quantidades mundialmente, sendo assim a infraestrutura existente da indústria poderia ser usada para abastecimento de navios movidos a amônia no futuro (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020).

O abastecimento, assim como os combustíveis citados anteriormente, pode ser feito diretamente em portos, por barcaças ou por caminhões. O abastecimento por barcaça, onde a amônia é entregue por uma embarcação atracada ao lado do navio receptor é uma solução para o rápido crescimento da disponibilidade de amônia. Esta solução também se aplica ao GNL: minimiza o investimento em instalações e é flexível no fornecimento do combustível onde e quando é necessário (ALFA LAVAL, HAFNIA, *et al.*, 2020).

3.3.5. Maturidade tecnológica

O uso da amônia no setor naval é novo. Apesar disso, não é um produto novo a bordo, portanto tecnologias, materiais e procedimentos já existem, precisando apenas ser adaptados e desenvolvidos para a nova aplicação, tendo em vista a experiência que a indústria teve com outros combustíveis alternativos como GNL e metanol (ALFA LAVAL, HAFNIA, *et al.*, 2020). O próprio uso do composto como combustível de motores de ignição é de longa data, porém limitado e com poucos testes e estudos publicados a respeito (HANSSON, BRYNOLF, *et al.*, 2020).

Apesar do uso de pilhas a combustível ser promissor, seu uso comercial ainda está longe de ser alcançado (AFIF, RADENAHMAD, *et al.*, 2016). KIM *et al.* (2020) mostram que o uso da pilha a combustível, por mais que seja o que apresenta menores emissões de gases poluentes, tem um custo muito alto, chegando a ser 5,5 vezes maior que o caso de se usar combustíveis e motores tradicionais. Além disso, os autores relatam que é necessário maior desenvolvimento em relação ao armazenamento por conta do alto volume e massa requeridos para a amônia. No estudo de caso feito pelos autores, para um navio contêiner de 30.000 toneladas de porte bruto e potência desejada de 18 MW, os dados em relação a consumo de combustível, massa e volume necessários para o armazenamento do combustível e custo se comparado o uso do óleo combustível pesado e a amônia estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8: comparação entre o uso de óleo combustível pesado e amônia. Fonte: adaptado de (KIM, Kyunghwa, ROH, *et al.*, 2020).

Item	Unidade	HFO	Amônia	Variação
Consumo de combustível por ano	T/ano	13507	22447,3	66%
	m³/ano	14289	29611,4	107%
Massa do sistema de abastecimento e motor/ célula combustível	Tonelada	1310	2066	58%
Volume do sistema de abastecimento e motor/ célula combustível	m³	2518	5866	133%
Custo acumulado na vida útil do navio	\$/ano	108,0	564,6	423%

3.3.6. Emissão de gases poluentes

Segundo UMAS (2020), a amônia, tanto sendo produzida através de gás natural quanto por fontes renováveis, apresenta emissão nula de carbono durante o aproveitamento energético para realizar a propulsão. HANSSON et al. (2020) afirmam que as emissões associadas às pilhas a combustível de amônia precisam ser confirmadas. Existe, por exemplo, um risco de emissão de NO_x. Um relatório da DNV GL (2019) também mostra que não há dados suficientes para uma quantificação de emissões de gases como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, particulados e do potencial de aquecimento global da amônia no seu uso energético.

Em contrapartida, ASH e SCARBROUGH (2019) afirmam que, como o combustível não contém carbono, não há emissões de gases como CO₂ e CH₄, além da emissão de óxido nitroso (N₂O) detectada não ser maior que a dos combustíveis convencionais. BRYNOLF (2014) mostra que a emissão de N₂O durante a combustão do HFO é de 0,0016 gramas por megajoule, sendo assim, a emissão de óxido de nitrogênio durante o uso energético da amônia em pilhas a combustível pode ser considerada ser de, no máximo, 0,0016 g/MJ. ASH e SCARBROUGH (2019) também afirmam que, ao se usar a pilha a combustível com amônia, emissões de óxidos de enxofre e monóxido de carbono devem ser zeradas, porém há risco de vazamento da amônia, que pode contribuir para aumentar a concentração de material particulado.

3.4. Biodiesel

O termo biodiesel geralmente indica ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais (FLORENTINUS, HAMELINCK, *et al.*, 2012). O biodiesel é tido como um dos principais biocombustível, e tem sido considerado o substituto do óleo diesel no setor de transportes rodoviário (LIN, 2013b). O biocombustível pode ser produzido a partir de diversas matérias primas como óleos vegetais comestíveis ou não comestíveis, como soja, canola e óleo de palma, óleos vegetais reciclados, gorduras animais e outras fontes oleaginosas, como microalgas e leveduras, por meio de reações de transesterificação (LIN, 2013b).

3.4.1. Características Físico-químicas

A Tabela 9 mostra algumas das características físico-químicas principais do biodiesel. Alguns valores apresentados na tabela são valores médios, visto que as características irão variar conforme a matéria prima utilizada para a fabricação do biodiesel (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

Tabela 9: propriedades físico-químicas do biodiesel.

Característica	Unidade	Biodiesel	Fonte
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	37-40,5	(KESIEME, PAZOUKI, <i>et al.</i> , 2019)
Densidade volumétrica	kg/m ³	860-900	(MOHD NOOR, NOOR, <i>et al.</i> , 2018)
Densidade energética	MJ/m ³	31992-33480	(CARVALHO <i>et al.</i> , 2020)
Cetana	-	45-65,5	(KESIEME, PAZOUKI, <i>et al.</i> , 2019)
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	1,9-6	(MOHD NOOR; NOOR; MAMAT, 2018)
Acidez	mgKOH/g	<0,5	(MOHD NOOR; NOOR; MAMAT, 2018)
Ponto de fulgor	°C	120	(KESIEME <i>et al.</i> , 2019)
Grau de aromatização (CCAI)	-	769,6-876	(DAN-BUNKERING, 2020)

A densidade energética do biodiesel é levemente inferior se comparada aos combustíveis tradicionais, com isso o consumo específico será maior. A empresa Wärtsilä é uma das que tem testado biodiesel como combustível *drop-in* nos motores marítimos tradicionais. Usando o motor 6L20, que possui uma faixa de rotação entre 900 a 1000 rpm, o consumo específico médio do biocombustível é de 187 g/kWh (GREEN CAR CONGRESS, 2011). O combustível possui viscosidade próxima do diesel marítimo

(CARVALHO, MÜLLER-CASSERES, *et al.*, 2020), o que faz com que não seja necessário um pré-aquecimento como no uso do óleo combustível pesado.

O biodiesel é caracterizado pelo ponto de fulgor alto, boa lubrificação nos motores de combustão interna, boa biodegradação e baixa toxicidade. O biodiesel tem um conteúdo mínimo de enxofre e de compostos aromáticos, assim os produtos da combustão são mais limpos que combustíveis fósseis. Além disso, o biodiesel possui de 10 a 11% de oxigênio e é solúvel no diesel (PAULAUSKIENE, BUCAS, *et al.*, 2019).

O alto teor de oxigênio tem suas vantagens, como a redução de particulados e de monóxido de carbono na combustão, porém também pode vir a ser um problema: quanto mais oxigênio, menor a estabilidade à oxidação. Assim, para evitar oxidação, devem ser adicionados antioxidantes. A adição do antioxidante também reduz o risco de corrosão, diminui o consumo de combustível a emissão de hidrocarbonetos, fumaça e NO_x, além de aumentar o nível de cetana. Os autores recomendam utilizar uma concentração de 1000ppm. Para diminuir o risco de corrosão, os autores recomendam um inibidor de corrosão chamado terc-butilamina, com uma concentração de 250 ppm (PAULAUSKIENE, BUCAS, *et al.*, 2019).

O baixo ponto de fluidez do biodiesel, em comparação ao óleo combustível derivado do petróleo, restringe seu amplo uso em regiões de baixa temperatura ou estações frias (MOHD NOOR, NOOR, *et al.*, 2018). O contato frequente entre biocombustíveis e elastômeros, borrachas ou materiais plásticos em sistemas de alimentação de combustível, como mangueiras, válvulas, filtros e vedações, pode causar vazamento, amolecimento ou degradação do material. Materiais como o polipropileno, compostos de borracha nitrílica e polivinil são os mais suscetíveis ao biodiesel e SVO. As taxas de degradação dos materiais expostos ao biocombustível dependem da composição química dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

3.4.2. Motorização

O biodiesel pode ser aplicado em motores a diesel, seja integralmente ou em misturas, sem a necessidade de alterações no motor, pois suas características de combustão são quase semelhantes às do diesel convencional (MOHD NOOR, NOOR, *et al.*, 2018).

A alta lubricidade do biodiesel acaba sendo um fator positivo, pois ajuda a reduzir o desgaste do motor e aumentar sua vida útil. Já a alta viscosidade e densidade do biodiesel podem, às vezes, criar problemas para o sistema de injeção de combustível, afetando o funcionamento dos filtros de combustível por ser detergente e reduzindo o desempenho da bomba de combustível em motores de ignição por compressão (MOHD NOOR, NOOR, *et al.*, 2018).

3.4.3. Armazenamento e alimentação do motor

O sistema de alimentação para biocombustíveis deve ter os seguintes equipamentos: tanque, filtro grosso primário, filtro fino secundário, bomba de alimentação, bomba de injeção, injetores e tubos de retorno de combustível (MATHEW, THANGARAJA, 2018).

Para o tanque, metais como ferro, cobre, bronze, latão, estanho e zinco irão influenciar o processo de degradação do biodiesel para formar sedimentos e, portanto, esses materiais não são recomendados. Além disso, o crescimento de micróbios dentro dos tanques de combustível pode levar ao entupimento do filtro e, portanto, afetar a operação do motor. A propriedade de solvência do biodiesel pode quebrar os depósitos de verniz na superfície dos sistemas de combustível, especialmente nas paredes do tanque de combustível. Para misturas inferiores de biodiesel (com teor de biodiesel menor que 20% do volume), o tanque de combustível pode ser revestido com zinco ou aço inoxidável. No entanto, o aço inoxidável é o material preferido com misturas superiores (MATHEW; THANGARAJA, 2018).

O contato frequente entre biocombustíveis e elastômeros, borrachas ou materiais plásticos em sistemas de alimentação de combustível, como mangueiras, válvulas, filtros e vedações, pode causar vazamento, amolecimento ou degradação do material. Assim como no tanque de combustível, ferro, cobre, bronze, latão, estanho e zinco devem ser evitados nos componentes da alimentação pois podem gerar oxidação ao ter contato com os compostos químicos do biodiesel e gerar sedimentos com pesos moleculares mais altos, o que resultaria em filtros de combustível entupidos, mudanças na cor do combustível e corrosão do tanque de armazenamento. Portanto, tubos de combustível, acessórios, reguladores e revestimentos não devem ser feitos com os materiais citados para evitar possíveis vazamentos, infiltração ou quebras (LIN, 2013b).

A FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (2015) estabelece diretrizes para o armazenamento e manuseio de óleos vegetais comestíveis em navios, e por conta das propriedades do biodiesel, algumas dessas diretrizes são desejáveis:

- Os tanques nos quais o óleo está sendo armazenado ou transportado devem estar sempre limpos e secos antes do uso;
- Para os tanques, necessita-se da segregação completa em relação aos demais equipamentos, obtida a partir do uso de bombas e sistemas de linha individuais, com cada tanque tendo sua própria bomba e sistema de linha dedicados;
- Os tanques de aço macio devem ser preferencialmente revestidos para evitar o ataque ou corrosão do aço macio pela carga. O uso do aço inoxidável na construção de tanques eliminará a necessidade de revestimentos de tanque;
- Para a tubulação, o aço suave (baixo teor de carbono) é aceitável, embora o aço inoxidável seja preferível;
- Devem ser feitas verificações regulares de manutenção, de preferência como parte de um programa de manutenção devidamente planejado. As manutenções devem incluir a verificação do funcionamento das válvulas reguladoras da pressão do vapor; de todas as válvulas de fornecimento de vapor e purgadores de vapor para vazamento; de termômetros, termostatos, termômetros de registro, equipamento de pesagem e quaisquer medidores de função e precisão; de todas as bombas reguladas por termostato para vazamento; e da integridade dos revestimentos de tanques; mangueiras (internas e externas) e estado dos tanques e equipamentos auxiliares.

3.4.4. Abastecimento

O abastecimento de biodiesel pode ser feito das 3 maneiras tradicionalmente utilizadas para abastecimento de combustíveis marítimos: diretamente em portos, por barcas ou por caminhões. Para os 3 casos, é necessário o uso de tanques adaptados para as propriedades do biodiesel (FLORENTINUS, HAMELINCK, *et al.*, 2012). Os tanques utilizados devem seguir diretrizes similares aos tanques de armazenamento dos navios. Para os tanques em portos, a forma mais adequada é o tanque vertical de seção transversal circular com teto fixo autoportante, de preferência cônico. Sempre que possível, tanques

altos e estreitos são preferidos para minimizar as áreas de superfície do conteúdo e, portanto, para minimizar o contato dos óleos ou gorduras com o ar e o oxigênio contido nele. O fundo do tanque deve ser cônico para facilitar a drenagem. Já para barcaças, as propriedades devem ser similares ao de tanques das embarcações. Para os tanques de caminhões, o tanque deve ser construído com aço inoxidável ou aço macio revestido com resina epóxi (FAO, 2015).

3.4.5. Maturidade tecnológica

A aplicação de combustíveis alternativos limpos, como o biodiesel, em embarcações marítimas, ainda é muito limitada em comparação com suas aplicações terrestres generalizadas (LIN, 2013a). O biodiesel é o único biocombustível que apresenta normas em relação ao seu uso no setor marítimo. Não há normas que permitam o uso integral do combustível, apenas é permitido o seu uso misturado a combustíveis tradicionais. A ISO 8217:2017 permite o uso de 7% v/v de biodiesel no *blend* de combustíveis marítimos (WORLD FUEL SERVICES, 2019). Já a EN590 permite o uso de 30% v/v de biodiesel na composição de combustíveis utilizando o motor Diesel, porém esta regulação é aplicada apenas na Europa (OGUNKUNLE, AHMED, 2020).

O uso integral do biodiesel, além de não ser permitido, pode comprometer a performance e os componentes do sistema de alimentação: a potência do motor tem uma diminuição em comparação ao uso de combustíveis tradicionais em até 7%, o consumo específico cresce e a eficiência do motor é menor. Ademais, a alta densidade e viscosidade do biocombustível podem resultar em uma atomização ruim, diminuindo a performance da combustão, especialmente para torques mais altos (MOHD NOOR, NOOR, *et al.*, 2018). Sendo assim, diversos trabalhos estão sendo feitos para verificar o percentual de biodiesel adequado em misturas.

OGUNKUNLE e AHMED (2020) fazem um estudo sobre o uso de biodiesel feito a partir da planta *Parinari polyandra*. A utilização de *Parinari polyandra* como cultura industrial para a produção de biocombustíveis limpos renováveis e aplicações em motores ainda está em desenvolvimento. Ao se testar 10%, 20% e 30% de biodiesel na mistura com diesel, os autores relatam que a mistura B10 (10% de biodiesel) se mostrou como sendo a melhor em termos de torque, potência e eficiência térmica. O B30 (30% de biodiesel) mostrou performance estável sem nenhuma modificação do motor, mas ao mesmo tempo, esta mistura se mostrou como a que apresenta maior consumo específico.

Quanto mais biodiesel haver na mistura, maior o consumo específico. Já as emissões de dióxido de carbono são menores em todos os casos que foram analisados, porém a maior redução se dá com 10% de biodiesel. Em relação às emissões de CO e SO₂, quanto maior o percentual de biodiesel, maior a redução, que pode chegar a 82% no caso do CO e 54% no caso do SO₂. Entretanto, as emissões de NO_x aumentam com o uso integral ou com grande parcela de biodiesel no *blend*, sendo este o impacto negativo do uso do biodiesel.

PAULAUSKIENE, BUCAS e LAUKINAITE (2019) estudam a mistura de biodiesel, metanol e diesel como combustível marítimo. Os autores analisam as características físico-químicas de 16 opções diferentes de misturas com relação à norma ISO 8217:2017 e verificam que a mistura de combustível diesel marítimo com 10% de metanol e 20% de biodiesel é o que mais se aproxima das especificações na norma.

LIN (2013b) faz um estudo no qual testa misturas de biodiesel de até 25% com óleo combustível pesado. As conclusões do estudo são que a mistura de 20% de biodiesel aumenta em 20% o ponto de fulgor, reduz a viscosidade em 12,9% e o poder calorífico em 0,1%; a adição de 23% de biodiesel na mistura com o óleo combustível pesado contendo 4,5% de enxofre faz com que a mistura tenha um total de 3,5% de enxofre; a mistura de 20 % de biodiesel no combustível marítimo pode reduzir sua viscosidade cinemática em 12,9%; o *blend* de 25% de biodiesel faz com que os resíduos de carbono diminuam em até 23,6%; a adição de 20% do biocombustível na mistura eleva o ponto de fulgor em 20%, aumentando assim a segurança durante a operação e armazenamento; e o poder calorífico inferior da mistura de 20% de biodiesel com óleo combustível pesado e diesel marítimo é reduzido em 0,1 e 1,9%, respectivamente.

A pesquisa do emprego de biodiesel no setor marítimo começou em 1998, quando um estudo de viabilidade de biodiesel de óleo de soja para pequenos barcos foi feito na região de *Great Lakes*, nos Estados Unidos. Desde então, foram feitos diversos testes por empresas como MAN, Wärtsilä e Caterpillar, cuja maioria dos motores diesel marítimos novos e existentes é capaz de usar até 30% v/v de biodiesel sem modificações (MOHD NOOR, NOOR, *et al.*, 2018).

Por fim, LIN (2013a) traça algumas estratégias para expandir o uso de biodiesel no setor marítimo: maior realização de testes em vários tipos de embarcações e com diferentes porcentagens de biodiesel; redução dos custos de produção, isenção de impostos e subsídios; exigência de mistura com biodiesel em combustíveis marinhos;

adoção de materiais metálicos compatíveis com biodiesel; e pesquisa para melhorar a fluidez a baixa temperatura do biodiesel.

3.4.6. Emissão de gases poluentes

O biodiesel tem uma queima mais limpa do que os combustíveis marítimos tradicionais e reduz a maioria das emissões regulamentadas. Comparado ao diesel convencional, o biodiesel reduz o material particulado em 47%, o monóxido de carbono em 48% e os hidrocarbonetos não queimados em 67% (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019). Além disso, assim como os demais biocombustíveis, apresenta emissões neutras de CO₂, pois a combustão emite uma quantidade de CO₂ similar a captura de carbono durante o crescimento da biomassa (BRYNOLF, 2014). A Tabela 10 apresenta os fatores de emissão, em gramas por megajoules, dos gases durante a combustão do biodiesel.

Tabela 10: emissão de gases poluentes durante a combustão do biodiesel de canola em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e BRYNOLF (2014).

Composto	Biodiesel
CO ₂	0
CH ₄	0,002
N ₂ O	0,004
NO _x	0,00026
SO _x	0,073
CO	0,177
PM _{2,5}	0,0234
PM ₁₀	0,0254

3.5. *Straight Vegetable Oil* (SVO)

O uso do óleo vegetal direto como fonte energética é antigo, sendo empregado em motores diesel desde sua criação. Os óleos vegetais são biodegradáveis e não tóxicos. Além disso, têm apresentam baixo fator de emissão por serem feitos de recursos renováveis e, portanto, são benéficos ao meio ambiente (SOCOLOW, DESMOND, *et al.*, 2011). Também são chamados de óleos vegetais puros (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009). Sua produção é originada de sementes oleaginosas de safras dedicadas, como girassol, colza, dendê, *jatropha curcas*, entre outras, ou subprodutos de safra, como algodão, linho, entre outros (BLIN, BRUNSCHWIG, *et al.*, 2013). A produção é relativamente simples para a maioria dos óleos combustíveis, exigindo a coleta e prensagem das sementes em baixa temperatura e filtração para

eliminar o lodo. O combustível pode ser produzido praticamente em qualquer escala (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

3.5.1. Características Físico-químicas

O SVO tem uma composição química que corresponde na maioria dos casos a uma mistura de 95% de triglicerídeos e 5% de ácidos graxos livres, esteróis, ceras e várias impurezas. A qualidade do biocombustível é fortemente influenciada tanto pela qualidade da matéria-prima quanto pelas condições de processamento, que precisam ser cuidadosamente gerenciadas para obter um combustível de alta qualidade (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

As propriedades do SVO são similares ao HFO. A Tabela 11 mostra as propriedades físico-químicas principais do SVO.

Tabela 11: propriedades físico-químicas do SVO. Fonte: (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019) e (DAN-BUNKERING, 2020).

Característica	Unidade	SVO
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	36,0-39,6
Densidade volumétrica	kg/m ³	900-930
Densidade energética	MJ/m ³	32400-39060
Cetana	-	36-42
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	39,2-39,6
Ponto de fulgor	°C	220-330
Grau de aromatização (CCAI)	-	796,8-826,8

O poder calorífico do SVO é inferior ao do HFO devido a maior quantidade de átomos de oxigênio. Assim, para o SVO, é gerada uma menor energia específica, se comparado ao HFO, até pelo fato de a densidade do óleo vegetal geralmente ser menor que a do óleo combustível. O SVO pode possuir alta cetanagem, produzindo assim um menor atraso de ignição (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

A viscosidade é um problema para a maioria dos SVOs, pois a grande maioria deles tem viscosidade acima das permitidas pela ISO, que é de 10 mm²/s (algumas chegam a 40 mm²/s). Assim, é necessário um pré-aquecimento do SVO para diminuir a viscosidade. O ponto de fulgor do SVO varia entre 220 a 330°C graus, bem maior que o do óleo combustível pesado. A acidez do SVO, que é a medida do teor de ácidos graxos livres no biocombustível, é maior que a dos combustíveis tradicionais. Para uso em embarcações, o SVO não deve ter acidez maior que 2,5 mg de hidróxido de potássio por

grama de combustível. A acidez alta pode gerar corrosão nos circuitos de alimentação do motor (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

3.5.2. Motorização

O SVO pode ser usado em grandes navios impulsionados por motores a dois tempos de baixa velocidade, pois as propriedades do combustível são semelhantes ao HFO e os métodos atuais de armazenamento e distribuição são compatíveis. No entanto, são necessárias pequenas adaptações do motor e precauções operacionais específicas precisam ser observadas. Por exemplo, a temperatura do SVO deve ser monitorada de perto para manter os níveis de viscosidade corretos (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

O biocombustível pode conter impurezas que levarão a falhas ou danos ao motor quando usados como combustível marítimo. As impurezas mais prejudiciais para os motores a diesel são fosfolipídios, sedimentos, alto teor de ácidos graxos livres e água. A presença de água, por exemplo, pode vir a deteriorar os cartuchos de filtro de combustível, além de poder causar cavitação (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019). É importante ressaltar que os navios que são abastecidos com HFO devem possuir centrifugas para remoção de impurezas e água do combustível (GEA, 2012).

A operação em locais com baixa temperatura podem produzir bloqueio de filtros por conta da formação de cristais no combustível. O combustível possui baixa volatilidade, por conta do um alto valor de ponto de fulgor. Embora o atraso na ignição seja menor, o que facilita a partida e reduz as emissões, a redução da volatilidade dificulta a vaporização do combustível, aumentando a duração da combustão e aumentando a diluição do óleo lubrificante. Em qualquer caso, nos atuais motores para navios de grande porte, a partida é feita com diesel marítimo, o que pode ser replicado para o SVO (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

O desgaste de anéis e pistões pode ser causado por corrosão, abrasão ou ambos ao mesmo tempo, dependendo das condições de operação do motor. No caso do SVO, nenhum efeito corrosivo ou abrasivo é esperado devido à ausência de enxofre, que tem o potencial de formar ácidos que podem condensar nas proximidades paredes do cilindro, que estão a menor temperatura em relação aos demais espaços do cilindro. A presença de sais e óxidos de sódio e vanádio também causa um desgaste corrosivo. A adição de aditivos à base de magnésio ao combustível ajuda a controlar esse tipo de corrosão (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

A temperatura do motor na qual é possível injetar óleos vegetais é definida pela medição da temperatura dos gases de escape. No entanto, como os motores a diesel variam em projeto, é preferível, quando possível, testar o motor com SVO para definir de antemão a temperatura mais baixa em que a combustão do óleo é feita. Para isso, a recomendação é analisar os gases de escape do motor em várias taxas de operação. À medida que a carga do motor aumenta, a temperatura dos gases de escapamento aumenta, assim como o combustível não queimado, e o teor de monóxido de carbono nos gases de escapamento diminui. A temperatura na qual a combustão SVO se torna aceitável é atingida quando o combustível não queimado e os teores de monóxido de carbono são próximos aos obtidos ao operar com óleo diesel na mesma operação do motor. Em média, essa temperatura é atingida em 70% da carga máxima do motor (BLIN, BRUNSCHWIG, *et al.*, 2013).

3.5.3. Armazenamento e alimentação do motor

Em relação a compatibilidade de materiais, o SVO pode causar oxidação em tanques e equipamentos que tenham como materiais o estanho, latão, cobre, bronze e zinco, por exemplo (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

Os fabricantes de motores recomendam uma viscosidade cinemática ideal do combustível antes de entrar na bomba, entre 13 e 17 mm²/s. Se for muito reduzida, a lubrificação dos elementos da bomba é insuficiente, encurtando a vida útil da bomba, bem como aumentando os vazamentos de combustível e diminuindo a eficácia da bomba de injeção. Uma viscosidade muito alta, no entanto, eleva o trabalho de bombeamento e aumenta o tamanho das gotículas que são formadas pelo jato injetor, resultando em uma mistura defeituosa, uma redução da eficiência termodinâmica e um aumento das emissões de fuligem e partículas (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

Na operação em navios, é necessário aquecer o HFO entre 114 ° C e 125 ° C para atingir a viscosidade adequada. Porém, os SVOs requerem aquecimento entre 67 ° C e 78 ° C para obter a mesma viscosidade, e assim seu uso diminui a demanda de aquecimento, facilitando o pré-tratamento do combustível (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

Enquanto a dependência da viscosidade dos óleos vegetais na temperatura é positiva para a combustão do SVO em comparação com HFO, as ligações duplas que o óleo vegetal tem apresentam uma tendência a formar polímeros quando uma temperatura

limite é excedida. Essas temperaturas podem ocasionar a polimerização do combustível, o que acarreta na transformação do combustível com o aparecimento de coágulos que podem bloquear a tubulação de alimentação, especialmente na linha de retorno. Neste caso, é necessário identificar os pontos quentes de toda a linha e modificar o projeto se necessário. Outro problema é a acidez do SVO, que pode atacar o sistema de abastecimento de combustível, tubulações, vedações, bomba de injeção e tanques de armazenamento (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

As diretrizes da FAO (2015) apresentadas na seção 3.4.3 também valem para o uso de SVO. Outros pontos importantes devem ser atentados (FAO, 2015):

- Danos aos revestimentos podem ser causados por abrasão ou pelo uso de métodos de limpeza inadequados, levando à corrosão local. Sendo assim, os tanques devem ser sempre inspecionados antes do carregamento de uma carga de óleo e, se necessário, devem ser realizados reparos nos revestimentos;
- Todos os materiais usados na construção de tanques e equipamentos auxiliares (incluindo instalações de aquecimento) devem ser inertes a óleos vegetais;
- O aço inoxidável é o metal preferido para a construção de tanques. Tanques de aço macio devem ser revestidos de preferência com um material inerte por dentro, por exemplo, resinas epóxi fenólicas. Os revestimentos de silicato de zinco para tanques de aço macio também são adequados, mas deve-se observar que a deterioração do óleo pode ocorrer se usado com óleos crus e gorduras com altos valores de ácido;
- O cobre e suas ligas, como latão, bronze ou metal armado, não devem ser usados em componentes que estarão em contato com o combustível;
- As instalações de aquecimento devem ser equipadas com sensores de temperatura e dispositivos de controle para evitar o superaquecimento do óleo no tanque e nas tubulações associadas. Os termômetros devem ser colocados cuidadosamente e longe de serpentinas de aquecimento;

3.5.4. Abastecimento

Como o SVO tem aplicabilidade similar ao óleo combustível pesado, os procedimentos de abastecimento de ambos são similares (KESIEME, PAZOUKI, *et al.*, 2019).

FORD (2012) estabelece que o abastecimento de HFO pode ocorrer via caminhão-tanque, barcaça, diretamente nos portos ou por outro navio. Seja qual for o provedor, os procedimentos seguidos são semelhantes. BIMCO & IBIA (2018) mostram as principais precauções e procedimentos necessários, como: o controle das propriedades físico-químicas do óleo que será inserido no navio deve ser acompanhado antes do abastecimento; o escoamento do combustível ser iniciado com baixa vazão para que seja certificado que não há vazamentos; e quando o abastecimento for terminado, o nível do tanque deve ser verificado para garantir que a entrada de combustível foi interrompida.

3.5.5. Maturidade tecnológica

Os óleos vegetais puros já são utilizados comercialmente na indústria como vetores energéticos, porém para o setor marítimo ainda não é um uso difundido, sendo necessária uma maior pesquisa para aprofundar a aplicabilidade do combustível (KASS, ABDULLAH, *et al.*, 2018).

KESIEME *et al.* (2019) afirmam que, apesar da similaridade, é pouco provável que uma mistura de HFO e SVO seja compatível, e por isso a alternativa mais conveniente seria a substituição integral do combustível. Os óleos vegetais apresentam várias desvantagens devido às suas propriedades físico-químicas. Para evitar esses efeitos negativos, uma mistura de combustível entre o SVO e o diesel é uma das soluções potenciais (VAN UY, THE NAM, 2018).

NAZZAL (2011) faz um estudo da performance dos motores ao se empregar uma mistura de SVO e diesel como combustível. O autor utiliza uma mistura com 10% de óleo, testando 3 fontes diferentes: milho, girassol e oliva. É verificado que o uso da mistura faz com que não sejam necessárias adaptações no motor, porém há uma diminuição na eficiência, além de um aumento no consumo de combustível. Dentre os óleos do estudo, o que apresenta melhor performance é o óleo de milho: o decréscimo de eficiência do óleo vegetal de milho é de 5,8%, enquanto o do óleo de oliva e girassol é de, respectivamente, 10,9% e 7,5%. A mesma tendência é percebida para a cetanagem e o consumo de combustível. A vantagem técnica da mistura se dá pela redução na emissão de gases poluentes.

NO (2017) faz uma revisão sobre o uso de óleos vegetais em motores diesel, e constata que há duas alternativas: mistura direta do SVO (sem pré-aquecimento) e mistura após o aquecimento do óleo vegetal. Para o primeiro caso, um percentual de até 20% v/v

de SVO misturado com o diesel tende a ser uma alternativa promissora de mistura para que não sejam necessárias alterações no arranjo do motor. Já com o pré-aquecimento do óleo, cuja temperatura de aquecimento varia entre 55 a 85°C, o volume de SVO que pode ser acrescentado a mistura sem necessidade de alterações no motor aumenta para uma faixa de 30 a 60% v/v.

LABECKI et al. (2012) apresentam um estudo no qual o óleo vegetal originado da canola é misturado ao diesel, sendo testadas misturas com 10%, 20%, 30% e 50% de SVO na mistura. O trabalho é focado em redução de emissões de gases. Para a mistura com 50% de SVO, há aumento de 355% de fuligem se comparado ao uso do diesel. Já na mistura de 30% de SVO, há redução em 22% na emissão de NO_x, emissões de fuligem pouco maiores se comparadas a utilização do diesel puro.

BLIN et al. (2013) ressaltam que há duas alternativas gerais práticas para o uso do SVO em motores diesel: uma é fazer o *blend* com diesel e a outra é se adaptar o motor. Para se fazer o *blend*, é necessário se pensar no problema da alta viscosidade do SVO e na injeção do combustível, que pode gerar problemas na combustão. Os autores reiteram, então, que para a mistura ter propriedades próximas aos combustíveis tradicionais, é necessário que o SVO seja usado em até no máximo 30% v/v da mistura.

Já a adaptação envolveria a instalação de um sistema de injeção duplo que pode ser usado para operar o motor, uma vez quente, com 100% SVO. O sistema de alimentação teria um tanque de combustível extra para o diesel, assim como o motor *dual-fuel*, e um sistema de válvulas que possibilita a troca da alimentação de um combustível para o outro. As condições de comutação entre o diesel e o SVO seriam controladas da seguinte forma: enquanto a câmara de combustão não atinge a temperatura necessária para uma boa combustão do óleo vegetal, o motor deve ser alimentado com diesel; assim que a temperatura ideal é alcançada, a válvula é trocada para que o SVO passe a alimentar o motor; e por fim, antes da parada do motor, o mesmo deve ser alimentado por alguns minutos com óleo diesel para que o circuito de alimentação seja limpo e facilite uma partida fria na próxima vez que o motor for utilizado (BLIN, BRUNSCHWIG, et al., 2013).

Por fim, TRAN, DANG e NGUYEN (2019) fazem um estudo para desvendar o percentual adequado de SVO em misturas com o diesel. Os resultados mostram que os combustíveis 10 e 15% v/v de SVO atendem aos critérios de avaliação apenas em termos de eficiência, mas não diminuem significativamente a emissão de gases poluentes. Já a

mistura com 30% v/v de SVO pode reduzir significativamente a emissão de NO_x emitidos pela combustão, porém gera uma quantidade muito grande de hidrocarbonetos não queimados. O combustível com 20% v/v de SVO satisfaz com os critérios de avaliação exigidos, emitindo 50% menos de hidrocarbonetos não queimados do que a mistura com 30% de óleo vegetal, se comparado ao uso integral de diesel marítimo. Finalmente, os autores concluem que a proporção razoável de óleo vegetal em mistura com o diesel deve ser em torno de 20% v/v, no que diz respeito a manter o funcionamento normal dos motores diesel marítimos.

3.5.6. Emissão de gases poluentes

A emissão de dióxido de carbono do SVO é maior do que do óleo diesel devido à combustão deficiente do óleo vegetal. No entanto, a emissão de dióxido de carbono do óleo vegetal não é agregada à emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, pois considera-se o gás absorvido durante o crescimento das plantas de óleos vegetais (PATEL, SHRIVASTAVA, 2017).

A formação de monóxido de carbono é relacionada à proporção de excesso de ar. A mistura de ar e combustível eficiente e o excesso de ar são a base para uma emissão menor do poluente. Pelo fato de o SVO possuir uma quantidade maior de oxigênio em sua composição, a emissão de monóxido de carbono é reduzida (TORRES-GARCÍA, GARCÍA-MARTÍN, *et al.*, 2019).

Óxidos de nitrogênio são criados principalmente pela reação do nitrogênio presente no ar. As menores emissões de NO_x do SVO em relação ao diesel se devem ao baixo valor calorífico líquido dos óleos vegetais, com picos de temperatura mais baixos na câmara de combustão (PATEL, SHRIVASTAVA, 2017).

A emissão de hidrocarboneto não queimado está relacionada à qualidade de combustão e à presença de oxigênio disponível para a mistura do combustível com o ar. O SVO apresenta emissões menores que o HFO e diesel quando o motor está numa operação de cargas baixas. Em cargas do motor próximas de 100%, a emissão de hidrocarbonetos não queimados do SVO é maior que a dos combustíveis fósseis (WANG, AL-SHEMMERI, *et al.*, 2006). A maioria dos óleos vegetais não têm enxofre em sua composição, e, portanto, não emitem óxidos de enxofre durante a combustão e tem a formação de particulados limitada durante a combustão (JIMÉNEZ ESPADAFOR, TORRES GARCÍA, *et al.*, 2009).

Por fim, GILBERT et al. (2018) apresentam as emissões dos gases de efeito estufa, em gramas por megajoules, para a utilização do SVO originado da soja. Os autores também mostram, para o SVO, as emissões de óxidos de enxofre durante a combustão são aproximadamente 3% maiores que as emissões utilizando o biodiesel. A Tabela 12 mostra os índices de emissão dos gases analisados. Assim como os outros combustíveis originados de biomassa, as emissões de CO₂ são consideradas neutras, pois a combustão emite uma quantidade de CO₂ similar a captura de carbono durante o crescimento da biomassa (BRYNOLF, 2014).

Tabela 12: emissão de gases poluentes durante a combustão do SVO de soja em g/MJ.
Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e GILBERT et al. (2018).

Composto	SVO de soja
CO ₂	0
CH ₄	0,0018
N ₂ O	0,0036
NO _x	0,429
SO _x	0,0052
CO	0,18
PM _{2,5}	0,0183
PM ₁₀	0,0199

3.6. *Hydrotreated vegetable oil (HVO)*

O óleo vegetal hidrotratado, também chamado de óleo vegetal hidrogenado, diesel renovável e diesel verde (NESTE, 2020), tem sua produção geralmente incluindo quatro etapas: saturação catalítica (hidrogenação), hidrodesoxigenação, hidrodecarboxilação e isomerização. É um combustível de hidrocarboneto parafínico de cadeia linear (USHAKOV, LEFEBVRE, 2019), e é produzido a partir de resíduos e frações de gordura residual provenientes da indústria alimentícia, bem como de frações de óleo vegetal de grau não alimentício (NESTE, 2020). O HVO pode ser fabricado em refinarias de petróleo, pois já estão equipadas com hidrotratamento (IEA, 2017).

3.6.1. Características Físico-químicas

O óleo vegetal hidrotratado é caracterizado, principalmente, pelo teor de enxofre quase nulo, alto índice de cetana e alto teor de energia (com base na massa), ao mesmo tempo que oferece excelentes propriedades de emissão (USHAKOV, LEFEBVRE, 2019). A Tabela 13 mostra as propriedades físico-químicas do combustível.

Tabela 13: propriedades físico-químicas do óleo vegetal hidrogenado.

Característica	Unidade	HVO	Fonte
Poder Calorífico inferior	MJ/kg	44,1	(USHAKOV, LEFEBVRE, 2019)
Consumo específico	g/kWh	191,86	(USHAKOV, LEFEBVRE, 2019)
Densidade volumétrica	kg/m ³	780	(NESTE, 2020)
Densidade energética	MJ/m ³	34398	(USHAKOV, LEFEBVRE, 2019)
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	3	(NESTE, 2020)
Cetanagem	-	75-95	(NESTE, 2020)
Ponto de fulgor	°C	99	(USHAKOV, LEFEBVRE, 2019)
Grau de aromatização (CCAI)	-	738,4	(DAN-BUNKERING, 2020)

Quando comparado ao combustível diesel padrão, que tem aproximadamente 13,5% da sua composição de hidrogênio, o HVO tem maior poder calorífico por massa devido ao maior conteúdo de hidrogênio, sendo aproximadamente 15,2% do peso total. O conteúdo energético do HVO também é maior que os demais biocombustíveis, inclusive o biodiesel (NESTE, 2020).

A densidade mais baixa do HVO resulta da natureza parafínica e do baixo ponto de ebulição, que é em 370°C. A densidade mais baixa geralmente oferece benefícios adicionais quando o HVO é usado como uma parte da mistura para formar um combustível, pois pode permitir o uso de compostos com frações mais pesadas para completar a mistura (NESTE, 2020).

As propriedades a frio do HVO, como o ponto de névoa, podem ser produzidas pela severidade da isomerização até -40° C. A viscosidade também pode afetar a operabilidade a frio em alguns casos. A viscosidade do óleo vegetal hidrotratado é quase a mesma que os combustíveis diesel fósseis e 50% da viscosidade do biodiesel. A cetanagem do HVO, por ser um composto parafínico, é alta, variando entre 75 a 95, e o ponto de fulgor é superior ao dos combustíveis tradicionais (ENGMAN, HARTIKKA, *et al.*, 2014).

O teor de enxofre do HVO é menor do que 1 miligrama por quilo. Mas, uma vez que o HVO é usado no sistema de logística normal de combustível diesel, pode-se estipular um teor igual ou menor que 5 mg de enxofre devido a possíveis contaminantes (ENGMAN, HARTIKKA, *et al.*, 2014).

O HVO é não polar, como os combustíveis fósseis. Sendo assim, a solubilidade da água em HVO é semelhante aos combustíveis tradicionais ou até menor. Isso significa

que potenciais problemas com água não exigem quaisquer medidas adicionais na logística de combustível em comparação com os combustíveis tradicionais (ENGMAN, HARTIKKA, *et al.*, 2014).

A lubricidade do HVO é similar ao diesel fóssil com baixa concentração de enxofre. Por ter propriedades parecidas com a do diesel, o HVO pode ser considerado como tendo a mesma compatibilidade que o diesel em relação a peças e materiais, como vedações, mangueiras, diafragmas, acopladores, juntas e vedações mecânicas de bombas. Da mesma forma, materiais usados comumente nos equipamentos que contém carbono e aço inoxidável e que são utilizados geralmente quando se abastece o motor com combustíveis tradicionais podem ser usados (NESTE, 2020).

3.6.2. Motorização

Segundo WINNES, FRIDELL e HANSSON (2019), não há efeitos negativos relacionados ao uso de HVO em motores marítimos. As propriedades de ignição e combustão são ligeiramente diferentes em comparação com os combustíveis fósseis e, dependendo do tipo de motor, um pequeno ajuste pode ser necessário para atingir o desempenho ideal do motor em termos de consumo de combustível e emissões. Os autores também ressaltam que HVO é considerado similar ao diesel e, por esse motivo, não há limitação para o uso integral do combustível ou de porcentagem para mistura. Do ponto de vista de motores, o HVO tem funcionamento estável e apresenta um desempenho totalmente comparável ao do diesel.

Em relação à performance da combustão, o ângulo de pulverização do HVO é ligeiramente maior do que o do diesel. Isso será devido à menor viscosidade do combustível. As características macroscópicas da pulverização do HVO são muito semelhantes às dos combustíveis liquefeitos por conta da estrutura com os mesmos hidrocarbonetos parafínicos (NO, 2014).

Diferentemente do biodiesel, o HVO não tem os mesmos efeitos prejudiciais, como o aumento da emissão de NO_x , formação de depósitos, o problema de estabilidade de armazenamento, envelhecimento mais rápido e propriedades deficientes a baixas temperaturas (NO, 2014). Por conta de a densidade energética do HVO ser menor, uma injeção de combustível mais longa é esperada, pois mais combustível deve ser fornecido para fornecer a mesma quantidade de energia. Afim de otimizar o funcionamento do motor, os efeitos negativos da utilização deste combustível podem ser eliminados pela

instalação de um sistema de injeção especialmente projetado para operação com HVO. O projeto deve considerar as propriedades físicas do biocombustível, na qual a otimização do controle do processo de injeção pode trazer benefícios ainda maiores em termos de emissões mais baixas e melhor utilização do combustível (USHAKOV, LEFEBVRE, 2019).

3.6.3. Armazenamento e alimentação do motor

A Neste armazenou o SVO dos primeiros lotes de produção por mais de 15 anos e monitorou a qualidade regularmente, com o produto mantendo sua qualidade ao longo dos anos. A utilização em testes não revelou quaisquer diferenças em comparação com o uso de combustível diesel em relação à água, crescimento microbiológico, estabilidade de armazenamento e questões materiais. Os tanques de armazenamento podem ter tetos flutuantes internos feitos de alumínio, e uma manta de nitrogênio pode ser usada (NESTE, 2020).

A experiência mostra que o SVO tem se comportado de maneira semelhante aos combustíveis fósseis em termos de corrosão, estabilidade de armazenamento, crescimento microbiológico, separação de água, materiais elastoméricos, filtros de bomba de entrega, entre outros. Nenhuma precaução extra em relação ao crescimento microbiológico ou estabilidade de armazenamento é necessária em comparação com o diesel fóssil. No entanto, recomenda-se uma boa manutenção e limpeza geral do tanque de armazenamento. Os tanques de armazenamento devem ser mantidos livres de água, e os tanques devem ter provisões para drenagem de água em uma base programada. Há duas razões para isso: a água promove a corrosão e o crescimento microbiológico pode ocorrer na interface combustível e água (NESTE, 2020).

Por fim, a NESTE (2020) relata boa resistência do HVO a corrosão caso sejam utilizados aditivos similares aos utilizados em combustíveis tradicionais do setor marítimo.

3.6.4. Abastecimento

Durante testes realizados em estações de abastecimento, o HVO foi deixado em um tanque de por 8 meses e após o tempo de armazenamento, o combustível permaneceu conservado e livre de crescimento microbiológico (NESTE, 2020).

A NESTE (2020) relata que o óleo vegetal hidrotratado pode utilizar a mesma logística já empregada para o diesel em relação ao abastecimento, destacando apenas a necessidade de manutenção constante evitar a contaminação de componentes como o tanque e a tubulação com água.

3.6.5. Maturidade tecnológica

Embora ainda não comprovado amplamente, espera-se que o HVO substitua diretamente ou se misture em qualquer proporção com o diesel, sem a necessidade de modificação nos motores. O HVO não está amplamente disponível no momento, mas é provável que se torne totalmente comercializado em um futuro próximo (NO, 2014).

Apesar de aparentemente o combustível apresentar boa performance, mais pesquisas são necessárias para o verificar o efeito do HVO nas características de pulverização em motores diesel. O combustível tem vantagens potenciais com relação ao diesel e ao biodiesel em termos de custos de produção, emissões de escapamento e adaptabilidade aos projetos atuais dos motores (NO, 2014).

LAPUERTA et al. (2011) relatam que existem algumas propriedades do HVO que podem limitar sua capacidade de substituir o diesel, como a cetanagem muito alta, que acaba por exigir ajustes no controle eletrônico do motor, baixa lubricidade e escoamento em baixas temperaturas. Os autores destacam que a mistura de HVO com diesel deverá diminuir a cetanagem e melhorar as propriedades de fluidez a baixas temperaturas, bem como aumentar a lubricidade do HVO o suficiente para que possa ser usado sem modificações no motor. Para estabelecer um meio termo entre a lubricidade e cetanagem, os autores sugerem que a mistura em proporções baixas ou médias do HVO para formar combustíveis são preferíveis e misturas maiores que 50% não seriam recomendadas.

O uso do HVO já vem sendo testado no setor de transportes. Diversos testes foram feitos com caminhões e carros utilizando ou integralmente ou parte do combustível contendo HVO. Os testes foram feitos em países como Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Finlândia e Suécia. O teste feito na cidade de Alberta, no Canadá, mostrou que o óleo vegetal hidrotratado consegue operar normalmente em locais em que a temperatura chega a -44°C , mostrando a sua boa performance a frio. Apesar dos estudos na área de transportes, não há registro de testes do HVO em embarcações (NESTE, 2020).

Já WINNES, FRIDELL e HANSSON (2019) destacam que o HVO pode ser usado sem problemas nos motores principais e auxiliares que já utilizam o diesel marítimo,

sendo o preço e a disponibilidade os fatores que limitam o uso marítimo de combustível. Os autores frisam que por conta das características do HVO, é provável que haja uma forte concorrência dos setores de transporte rodoviário e de aviação. Isso poderia limitar o combustível disponível para o setor de transporte marítimo, especialmente porque o preço mais alto no setor rodoviário e de aviação é mais viável.

Em 2020, a produção mundial de HVO chegou a 666000 toneladas, e as plantas tem uma capacidade operacional de 2618000 toneladas de combustível (RUTZ, JANSSEN, *et al.*, 2020). RUTZ et al. (2020) mostram que essa produção é dividida por empresas como Neste, Galp, BP, Repsol, UPM, Cepsa e Total. A Petrobras tem a pretensão de iniciar a produção do combustível em breve, com a tecnologia de tratamento já podendo ser implantada nas refinarias (PETROBRAS, 2020).

3.6.6. Emissão de gases poluentes

Do ponto de vista geral, há uma diminuição da emissão de gases poluentes na combustão do HVO em relação aos combustíveis tradicionais. A maior redução é nos hidrocarbonetos não queimados, que, em média, tem uma diminuição de 50 a 55% em sua emissão se comparado ao diesel marítimo. A maior cetanagem do HVO resulta em um atraso de ignição mais curto, proporcionando menores temperaturas e pressões de combustão de pico que, por sua vez, resultarão em níveis mais baixos de NO_x . Este efeito pode ser maior para cargas mais baixas do motor devido a temperaturas mais baixas no início da combustão (USHAKOV, LEFEBVRE, 2019).

USHAKOV e LEFEBVRE (2019) também relatam pouca variação de emissão de monóxido de carbono em relação ao diesel. Apesar disso, os autores destacam que a emissão de monóxido de carbono para motores semelhantes foram de 20 a 30% menores, conforme ERKKILÄ et al. (2011) mostram. Esta diferença pode ser explicada por um melhor processo de combustão com combustível aplicado no estudo de ERKKILÄ et al. (2011).

Um desempenho ligeiramente melhor também é observado para HVO em termos de emissões de CO_2 , o que está relacionado à melhor eficiência do combustível no motor e à razão hidrogênio/carbono levemente mais alta. Já a emissão de particulados é, em média, 30% menor em relação ao uso de diesel, e este fato é devido a maior razão de ar/combustível, que causa um aumento na temperatura de combustão, proporcionando assim condições mais favoráveis para a queima mais completa do combustível

(USHAKOV, LEFEBVRE, 2019). KASS et al. (2018) reportam que o HVO possui conteúdo de enxofre menor que o biodiesel, e que por conta disso apresenta emissões de óxidos de enxofre menores que o biodiesel. A Tabela 14 mostra os fatores de emissão, em gramas por megajoules, dos gases durante a combustão do HVO.

Tabela 14: emissão de gases poluentes durante a combustão do HVO em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020).

Composto	HVO
CO ₂	0
CH ₄	0,0015
N ₂ O	0,0039
NO _x	0,429
SO _x	0,0000133
CO	0,18
PM _{2,5}	0,0180
PM ₁₀	0,0195

3.7. *Hydrotreated pyrolysis oil (HPO)*

O óleo de pirólise, também chamado de bio-óleo (CHONG, BRIDGWATER, 2014), é feito a partir de biomassa, que é submetida a uma alta temperatura sem a presença de oxigênio na reação. A biomassa é colocada a 500 °C por alguns segundos, sendo, então, convertida em uma fração em estado gasoso e outra fração em óleo de pirólise, que é um líquido marrom escuro com densidade de energia mais alta do que o material de partida original (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019). A etapa final de produção é a hidrogenação, que converte o óleo de pirólise em óleo de pirólise hidrotratado (HPO) (IEA, 2017). O óleo de pirólise bruto pode passar por um processo de desoxigenação, tendo suas propriedades básicas melhoradas substancialmente (VESES, A., LÓPEZ, *et al.*, 2018). Esta etapa é necessária para remover o oxigênio no óleo de pirólise e aumentar sua estabilidade de armazenamento, a fim de atender às especificações de um combustível (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019). Também aumenta o poder calorífico do óleo.

3.7.1. Características Físico-químicas

A Tabela 15 mostra algumas propriedades físico-químicas do óleo de pirólise após passar por processos catalíticos. Em relação ao bio-óleo bruto, o poder calorífico do óleo de pirólise muda significativamente após a catálise, aumentando de 55 a 60% (MENDES,

DA SILVA, *et al.*, 2019). Apesar do aumento no poder calorífico, o óleo de pirólise hidrotratado apresenta densidade energética menor que os combustíveis tradicionais.

Tabela 15: propriedades físico-químicas do óleo de pirólise hidrotratado.

Característica	Unidade	HPO	Fonte
Poder Calorífico superior	MJ/kg	32,5	(VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Conteúdo de água	% massa total	4,7	(VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Densidade volumétrica	kg/m ³	1150	(VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Densidade energética	MJ/m ³	33235	(MENDES, DA SILVA, <i>et al.</i> , 2019) e (VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	9,4	(VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Acidez	mgKOH/g	21,3	(VESES, Alberto, MARTÍNEZ, <i>et al.</i> , 2020)
Ponto de fulgor	°C	53-101	(SI, ZHANG, <i>et al.</i> , 2017)
Grau de aromatização (CCAI)	-	1076	(DAN-BUNKERING, 2020)

O óleo de pirólise bruto é muito sujeito à oxidação e ainda contém um nível de oxigênio alto demais para ser considerado um combustível adequado. O alto teor de oxigênio também dá ao óleo de pirólise uma validade de armazenamento curta e a densidade energética é baixa em comparação com a dos combustíveis tradicionais. Dependendo dos parâmetros de pirólise, o teor final de água pode chegar a 30%, o suficiente para promover a separação de fases durante períodos de armazenamento inferiores a 6 meses à temperatura ambiente (IEA, 2017). Após o tratamento do bio-óleo, é possível obter um composto com redução significativa de oxigênio e rico em compostos aromáticos leves. A acidez tem uma grande queda, diminuindo em cerca de 70% (VESES, Alberto, MARTÍNEZ, *et al.*, 2020), porém o produto continua com altos níveis de acidez se comparado aos combustíveis tradicionais.

O conteúdo de água também diminui significativamente com os processos de melhora do óleo de pirólise, o que é benéfico para o aumento do poder calorífico mas diminui a viscosidade (CHONG, BRIDGWATER, 2014).

A instabilidade do óleo de pirólise bruto pode ser observada com aumento da viscosidade ao longo do tempo, ou seja, um “envelhecimento”, principalmente quando aquecido. As reações de envelhecimento são mais rápidas nas primeiras semanas após a produção do líquido e diminuem com o tempo. As taxas de reação aumentam com o

aumento da temperatura. A empresa VTT armazenou o composto a temperaturas entre -5 e -10°C, e não constatou nenhuma mudança significativa na composição ou propriedades do líquido (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

Por fim, ao contrário da maioria dos combustíveis fósseis, os óleos de pirólise não são inflamáveis, não destiláveis, possuem volatilidade limitada e queimam apenas em altas temperaturas (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

3.7.2. Motorização

Devido às suas propriedades e composição química, o HPO pode ser considerado um biocombustível com potencial de ser utilizado em motores com a infraestrutura atual (VESES, Alberto, MARTÍNEZ, *et al.*, 2020). Ao se comparar o óleo de pirólise com os combustíveis tradicionais, as distinções nas propriedades de ignição e combustão devem-se principalmente às diferenças na composição química e nas propriedades físicas desses combustíveis (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

A presença de água no óleo de pirólise causa problemas de ignição e afeta as propriedades de combustão (CHONG, BRIDGWATER, 2014). A água nos combustíveis originados petróleo é regulada pelo fato de poder formar uma separação que pode causar corrosão, formação de emulsão e problemas nos queimadores. O alto teor de água contribui para uma baixa densidade de energia, reduz a temperatura adiabática de chama e as temperaturas de combustão local, bem como diminui as taxas de reação de combustão devido à sua temperatura de vaporização relativamente alta e alto calor específico na fase de vapor. Além disso, a água causa aumento no atraso de ignição, reduzindo a taxa de vaporização do combustível, o que pode ser um problema na utilização de motores. Um pré-aquecimento a temperaturas muito altas também pode levar a evaporação prematura da água e de outros componentes com baixo ponto de ebulição, resultando em problemas na tubulação de alimentação (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

As propriedades físicas do bio-óleo, como densidade, viscosidade e tensão superficial, são parâmetros importantes na combustão, pois afetam, por exemplo, o projeto da bomba e da tubulação. Mormente, essas propriedades têm um efeito significativo na qualidade da atomização da injeção, com impactos subsequentes na eficiência da combustão e nas emissões. Isso ocorre porque esses parâmetros determinam principalmente o diâmetro das gotículas que saem do bico injetor e, portanto, afetam a vaporização, a ignição e a combustão das gotículas. O tamanho da gotícula aumenta com

a viscosidade, tensão superficial e densidade do líquido (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

Um combustível com alta viscosidade aumenta os depósitos do motor, requer mais energia para o bombeamento e aumenta o desgaste dos elementos da bomba de combustível e injetores. Dessa maneira, é necessário um pré-aquecimento do combustível para diminuição da viscosidade (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

3.7.3. Armazenamento e alimentação do motor

Os ácidos contendo água são a principal razão para a corrosividade do óleo de pirólise, especialmente em temperaturas mais elevadas. Aços inoxidáveis, a maioria dos plásticos (politetrafluoroetileno, polietileno de alta densidade e polipropileno) e cobre são adequados para o uso com o combustível. Para gaxetas, silício, EPDM (borracha etileno-propileno-dieno) e borracha viton são bastante resistentes. Os materiais não recomendados incluem, por exemplo, aço macio, alumínio e níquel (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013). WINNES, FRIDELL e HANSSON (2019) destacam que por conta da alta acidez do óleo de pirólise, é desejável o uso de tubos e tanques de aço inoxidável.

O pré-aquecimento a temperaturas muito altas pode levar a evaporação prematura da água e de outros componentes com baixo ponto de ebulição, resultando em problemas na tubulação de alimentação. A faixa de temperatura ideal para o pré-aquecimento é de 40 a 80°C. Ao contrário do óleo combustível pesado, que normalmente é pré-aquecido em um tanque, o óleo de pirólise deve ser pré-aquecido na linha de combustível um pouco antes da combustão, devido à sua tendência para polimerizar. O sistema de alimentação de combustível deve ser construído com materiais resistentes à corrosão, a fim de lidar com a alta acidez do óleo. Devido à alta acidez do óleo de pirólise, nenhum aço carbono pode ser usado em bombas, linhas de combustível ou queimadores (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

O bio-óleo contém uma quantidade de partículas na fase sólida com grande densidade energética, portanto filtrá-las não é o objetivo principal. No entanto, a tubulação de alimentação de combustível deve ser projetada de forma que não haja bloqueios por causa do material de partículas sólidas. Além disso, os processos de bombeamento e atomização requerem filtração (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

3.7.4. Abastecimento

O óleo de pirólise não apresenta uma infraestrutura pronta para o abastecimento. Isso significa que toda a cadeia do combustível, desde o transporte, armazenamento e abastecimento, deve ser projetada para atender às suas características (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

O bio-óleo apresenta uma toxicidade oral aguda de uma dose única alta (superior a 2 500 mg/kg), o que faz o combustível ser considerado levemente tóxico. Assim, a proteção da pele e dos olhos será necessária para o corpo técnico que opera a logística de abastecimento (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

3.7.5. Maturidade tecnológica

Quimicamente, a diferença entre HVO e HPO é que HPO contém um pequeno número de compostos aromáticos, o que é benéfico para combustível de aviação, mas não necessariamente para combustível marítimo (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019). LEHTO *et al.* (2013) afirmam que a expectativa é que o óleo de pirólise seja um combustível que substituirá o uso do óleo combustível pesado. Para aplicações de combustível marítimo, o óleo de pirólise também pode ser usado como um componente em emulsões para aumentar sua eficiência e reduzir as emissões de partículas quando empregado em motores tradicionais (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019).

Outra maneira de melhorar as propriedades do óleo de pirólise na combustão é misturá-lo com combustíveis mais leves, como etanol e metanol. A mistura com um combustível mais leve diminui a tensão superficial e a densidade do bio-óleo e aumenta a volatilidade geral, o poder calorífico e a proporção ar/combustível. Álcoois, como metanol e etanol, são miscíveis com o óleo de pirólise (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013).

CHONG e BRIDGWATER (2014) analisam misturas de óleo de pirólise, biodiesel, butanol e diesel marítimo em diferentes proporções. As características principais analisadas foram: conteúdo de água, viscosidade, ponto de fulgor, pH e acidez. Os autores relatam que foi possível misturar até 70% bio-óleo com biodiesel, mas apenas 40% de óleo de pirólise com diesel marítimo (em base mássica). Isso pode ser parcialmente explicado pelas diferenças de polaridade entre esses líquidos. O diesel pode ser considerado um líquido apolar, enquanto o bio-óleo, o diesel e o butanol contêm oxigênio, ocasionando níveis variados de polaridade. Apesar de várias misturas de três e quatro componentes contendo menos 40% em base mássica de óleo de pirólise atenderem

à especificação de viscosidade do diesel marítimo, as propriedades das misturas ainda ficam distantes das demais especificações, principalmente em termos de acidez, conteúdo de água e ponto de fulgor, pois o butanol tem ponto de fulgor baixo. Os autores recomendam estudos futuros utilizando álcoois superiores, como o etilenoglicol e 1-hexanol.

GALINDO, BARBOSA CORTEZ e TEIXEIRA FRANCO (2020) fazem um estudo com misturas de óleo de pirólise, etanol e diesel. A matéria-prima do óleo de pirólise para o estudo é a cana de açúcar e o eucalipto. Os autores destacam que apesar de o bio-óleo conter níveis altos de água, alguns fabricantes de motor aceitam concentrações de água em combustíveis marítimos. Uma das conclusões dos autores foi que a mistura de 10% com óleo de pirólise, 60% de etanol e 30% de diesel atingiu as propriedades mais próximas ao diesel marítimo, porém o ponto de fulgor ficou baixo. Já a mistura com 65% de óleo de pirólise, 10% de etanol e 25% de diesel apresentou melhor ponto de fulgor, porém é instável e apresentou separação de fases.

Já HUANG et al. (2020) analisam, a partir da mistura de óleo de pirólise com biodiesel, extrair a parte leve da mistura para se fazer um combustível alternativo e testar o uso em motores. Os autores relatam que com 47,5% de óleo de pirólise, 47,5% de biodiesel na e 5% de n-octanol como solvente na mistura, é possível obter 21% como a parte leve da mistura, formando o combustível. O resultado é um combustível com maior densidade, menor viscosidade e poder calorífico, se comparado ao biodiesel, além do desempenho de atomização e evaporação também ser superior. Além disso, o resultado mostra menores emissões de NO_x, hidrocarbonetos não queimados, CO e fuligem se comparado ao biodiesel. Sendo assim, os autores concluem que as propriedades do combustível e o desempenho do motor são próximos ou até melhores do que os do biodiesel.

Em relação à produção do óleo de pirólise, empresas como a BTG-BTL, Technip-FMC, Fortum, Valmet e Honeywell têm plantas de pequeno porte em países como Holanda, Finlândia, Estados Unidos e Canadá (RUTZ, JANSSEN, *et al.*, 2020).

3.7.6. Emissão de gases poluentes

O bio-óleo tem baixos níveis de enxofre, o que é uma vantagem em comparação com os combustíveis de petróleo. Por outro lado, o combustível pode conter uma quantidade significativa de nitrogênio ligado ao combustível, o que pode levar a altas

emissões de NO_x (LEHTO, OASMAA, *et al.*, 2013). Apesar disso, a combustão dos óleos de pirólise produz menos emissões de SO_x e NO_x , embora o material particulado seja bastante elevado (IEA, 2017).

LEHTO *et al.* (2013) relatam que a presença de água no óleo de pirólise reduz as emissões térmicas de NO_x , diminuindo a chama e as temperaturas locais dentro do cilindro. Além disso, em certas condições, a água pode reduzir a quantidade de emissões de partículas não queimadas. Os autores também destacam que as emissões de monóxido de carbono e de hidrocarboneto são muito baixas. KASS *et al.* (2018) reportam que o HPO possui conteúdo de enxofre menor que o biodiesel, e que por conta disso apresenta emissões de óxidos de enxofre menores que o biodiesel. A Tabela 16 apresenta os fatores de emissão, em gramas por megajoules, dos gases durante a combustão do HPO.

Tabela 16: emissão de gases poluentes durante a combustão do HPO em g/MJ. Fonte: ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020) e VESES *et al.* (2018).

Composto	HPO
CO_2	0
CH_4	0,0015
N_2O	0,0039
NO_x	0,429
SO_x	0,000013
CO	0,18
$\text{PM}_{2,5}$	0,0202
PM_{10}	0,0219

4. DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente é feita a análise das atuais normas a respeito da utilização de combustíveis no setor marítimo. Em seguida, é feita a comparação dos combustíveis analisados neste estudo, através dos critérios apresentados no capítulo 2.

4.1. Normas dos combustíveis

Atualmente, a regulação brasileira apresenta normas para o uso dos combustíveis tradicionais do setor marítimo: óleo combustível pesado (*heavy fuel oil*, sigla HFO), diesel marinho (*marine diesel oil*, sigla MDO) e gasóleo marítimo (*marine gas oil*, sigla MGO). Para o caso brasileiro, a ANP (Agência Nacional do Petróleo) estipula normas para HFO conforme a viscosidade (120, 180 e 380 mm²/s) e para os combustíveis derivados do diesel: MGO e MDO. A Tabela 17 e Tabela 18 mostram as principais propriedades físico-químicas nas normas brasileiras:

Tabela 17: propriedades físico-químicas dos tipos de HFO estabelecidas pela ANP.
Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010).

Característica	Unidade	Min./Máx.	HFO 120	HFO 180	HFO 380
Densidade a 20°C	kg/m ³	Máximo	981,8	987,8	987,8
Viscosidade cinemática a 50°C	mm ² /s	Máximo	120	180	380
Ponto de Fulgor	°C	Mínimo	60	60	60
Ponto de Fluidez	°C	Máximo	30	30	30
Acidez	mg KOH/g	Máximo	2,5	2,5	2,5
Teor de cinzas	%	Máximo	0,10	0,10	0,15

Tabela 18: propriedades físico-químicas do MGO e MDO estabelecidas pela ANP.
Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010)

Característica	Unidade	Min./Máx.	MGO	MDO
Densidade a 20°C	kg/m ³	Máximo	876,8	896,8
Cetanagem	-	Mínimo	40	35
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	-	2,0-6,0	2,0-11,0
Ponto de Fulgor	°C	Mínimo	60	60
Ponto de Fluidez (inverno)	°C	Máximo	-6	0
Ponto de Fluidez (verão)	°C	Máximo	0	6
Acidez	mg KOH/g	Máximo	0,5	0,5
Teor de cinzas	%	Máximo	0,01	0,01

Em relação aos combustíveis alternativos, o único citado em normas é o biodiesel. Segundo a (PETROBRÁS, 2019), admite-se um teor máximo de 0,1% em volume de biodiesel na mistura com o diesel marítimo. Não obstante, conforme citado na seção 3.4.5, há uma norma internacional que estabelece o limite de biodiesel em volume na mistura em, no máximo, 7% v/v (WORLD FUEL SERVICES, 2019). A Tabela 19 mostra os valores mínimos ou máximos das principais características físico-químicas do biodiesel que deve ser utilizado.

Tabela 19: propriedades físico-químicas do biodiesel em motores marítimos estabelecidas pela ISO 8217:2017. Fonte: (WORLD FUEL SERVICES, 2019).

Característica	Unidade	Min./Máx.	Biodiesel
Densidade volumétrica	kg/m ³	Máximo	890
Viscosidade cinemática a 40°C	mm/s ²	Máximo	6
		Mínimo	2
Acidez	mg KOH/g	Máximo	0,5
Ponto de fulgor	°C	Mínimo	60
Concentração de biodiesel no combustível	%	Máximo	7
Cetanagem	-	Mínimo	40

Os demais combustíveis alternativos ainda não possuem normas para o uso em navios. A DNV GL, que é uma sociedade classificadora, apresenta regras para o uso de combustíveis de baixo ponto de fulgor, como o GNL e metanol, e para o emprego de pilhas a combustível em navios (DNV GL, 2020b).

4.2. Nível de Maturidade Tecnológica

Conforme mencionado na seção 2.5, o *status* da tecnologia pode ser determinada através do nível de maturidade tecnológica (TRL). Sendo assim, nesta seção, através das informações do capítulo 0, é determinado o TRL para a inserção dos combustíveis analisados no sistema porto/navio.

4.2.1. GNL

O GNL, por ser o combustível principal de 182 navios em 2021, ter a alternativa de motor *dual-fuel* já operacional e possuir uma estrutura de abastecimento em diversos locais, com procedimentos estabelecidos e documentados por sociedades classificadoras, pode ser vista como uma tecnologia que está na sua forma final. Portanto, o uso de GNL em navios e portos pode ser considerado uma tecnologia com TRL 9.

4.2.2. Metanol

O uso do metanol em motores *dual-fuel* nos navios já contempla 10 navios no mundo em 2021, com a alimentação e combustão no motor já maduras no geral. O abastecimento também apresenta maturidade de uso e há terminais de metanol na costa de diversos países, com as técnicas de abastecimento disponíveis em documentos de sociedades reguladoras. Desta forma, o metanol como combustível marítimo pode ser considerado uma tecnologia validada em testes e demonstrações em condições reais, porém não testada em larga escala, com uma estimativa de ser um sistema de TRL 8.

4.2.3. Amônia

A amônia já tem uma rede de abastecimento bem estabelecida por conta de seu uso na indústria química. Apesar disso, o uso da amônia em pilhas a combustível ainda está em fase de testes para a indústria de transportes e em fase de pesquisas para o setor marítimo. Enquanto o conceito da tecnologia de pilha a combustível de óxido sólido com a amônia ter, em estudos e testes em pequena escala, a base fundamentada, o uso em motores de combustão interna já tem seu uso em fase de testes. Sendo assim, o nível tecnológico pode ser avaliado como TRL 4.

4.2.4. Biodiesel

O biodiesel é o único dos combustíveis analisados que tem o seu uso no *blend* regulamentado em normas. O uso integral do combustível requer adaptações que ainda estão em fase de estudos, porém um volume de até 20% de biodiesel na mistura do combustível não acarreta em problemas na alimentação e combustão do motor. Diversos fabricantes de motores marítimos já fazem pesquisas e testes para o uso do combustível em embarcações. O abastecimento ainda carece de desenvolvimento para o uso do biocombustível, apesar de poucas alterações serem necessárias. Portanto, o uso do biodiesel em navios pode ser considerado como sendo validado em testes com condições similares as reais e em pequena escala, ou seja, um TRL 5.

4.2.5. SVO

O óleo vegetal tem seu uso em navios ainda em fase de pesquisas, focadas na viabilidade de uso integral ou como parte do *blend*, cuja escolha de um volume de até 20% do total não acarreta em mudanças no sistema de alimentação e na combustão do motor. Assim como o biodiesel, o SVO, apesar de já ser transportado em embarcações,

demanda um desenvolvimento da infraestrutura de abastecimento para se adaptar a questões de compatibilidade de materiais. Sendo assim, pelo estágio atual do emprego combustível estar em testes e pesquisas laboratoriais, a tecnologia pode ser definida como TRL 4.

4.2.6. HVO

O HVO é um combustível que já possui produção e uso no setor de transporte, porém para o setor marítimo, o combustível ainda está em fase de pesquisa. Apesar disso, sua utilização pode ser considerada a que necessita de menos alterações na frota atual e a infraestrutura de abastecimento pode ser mantida. Por ainda estar estudos e testes, o uso do óleo vegetal hidrotratado em navios pode ser classificado como TRL 4.

4.2.7. HPO

Dentre os biocombustíveis, o óleo de pirólise é o que apresenta a menor maturidade tecnológica, pois até mesmo a sua produção ainda está em fase de pesquisa. A utilização deste combustível em navios pode ser considerada como TRL 2, pois ainda carece de testes em motores marítimos para a continuação do desenvolvimento da tecnologia.

4.3. Comparação entre os combustíveis analisados

Para fazer a análise comparativa entre os combustíveis, foram propostas tabelas com as principais características de projeto no emprego de cada um dos combustíveis no sistema porto/navio. Na

Tabela 20 (GNL, metanol e amônia) e Tabela 21 (biocombustíveis), as informações da literatura apresentadas no capítulo 0 são sintetizadas em tópicos que foram considerados importantes para a comparação dos combustíveis: motorização, densidade energética em relação ao HFO, possibilidade de utilização como combustível *drop-in*, compatibilidade de materiais, alimentação do motor, armazenamento, abastecimento, segurança, maturidade tecnológica e, finalmente, emissões de CO_{2-eq} (GWP com horizonte temporal de 100 anos) e demais gases poluentes para o caso do uso integral do combustível alternativo nas embarcações durante o uso para o proveito energético para propulsão da embarcação.

Tabela 20: quadro síntese das informações dos combustíveis.

Critério	Combustível		
	GNL	Metanol	Amônia
Motorização	Alteração para motor <i>dual-fuel</i>	Alteração para motor <i>dual-fuel</i>	Alteração para pilha a combustível e bateria.
Densidade energética em relação ao HFO ($D_{\text{COMB}}/D_{\text{HFO}}$)	0,53	0,41	0,36
Utilização como combustível <i>drop-in</i>	Sim, com auxílio do diesel para ignição (necessidade de 1% do volume total de combustível)	Sim, com auxílio do diesel para ignição (necessidade de 3% do volume total de combustível)	Apenas para a utilização em pilhas a combustível. Em motores de combustão interna, o <i>blend</i> com combustíveis tradicionais deve ser feito.
Compatibilidade de materiais	Alumínio e aço inoxidável	Aço inoxidável ou manganês austenítico nas tubulações.	Aço carbono pode ser usado, porém o inoxidável é recomendado, principalmente para a pilha a combustível.
Alimentação do motor	Parede dupla; ventilação maior nos locais onde a linha passa, pressão de alimentação de 10 bar, inertização.	Parede dupla; ventilação maior nos locais onde a linha passa.	Parede dupla; monitoramento de pressão; sistema de ventilação para evitar altas concentrações de amônia próximo a tubulação.
Armazenamento	Armazenamento criogênico (-162°C); pressão de 10 bar; isolamento do tanque.	Proteção e detecção de vazamentos; não estar próximo a maquinários.	Armazenamento com pressão de 8,6 bar; isolamento do tanque.
Abastecimento	Protocolo rígido, inertização da linha de abastecimento, limitação de enchimento do tanque em 99%.	Abastecimento já é feito para transporte do combustível; maior ventilação por conta do baixo ponto de fulgor.	Abastecimento já é feito para transporte do produto.
Segurança	Produto inflamável.	Produto altamente tóxico para humanos e inflamável.	Produto altamente tóxico para humanos e para seres marinhos e pouca inflamabilidade.
Maturidade Tecnológica	TRL 9	TRL 8	TRL 4
Emissões de CO _{2-eq} com uso integral do combustível (GWP100), em G/MJ ⁹	69,44	69 (origem fóssil) e 1,11 (origem de biomassa)	0,0424 (considerando possíveis emissões de N ₂ O)
Emissões de SO _x , NO _x , CO e material particulado com uso integral do combustível, em g/MJ	SO _x : 0; NO _x : 0,25; CO: 0,179; PM2,5: 0,0051; PM10: 0,0056	SO _x : 0; NO _x : 0,28; CO: 0; PM2,5: 0,0180; PM10: 0,0195	SO _x : 0; NO _x : não quantificada; CO: 0; PM2,5: não quantificada; PM10: não quantificada ¹⁰

⁹ Emissões de gases de efeito estufa e demais gases quantificada apenas para a fase de uso do combustível no navio.

¹⁰ Considerando o uso em pilhas a combustível

Tabela 21: continuação do quadro síntese das informações dos combustíveis.

Critério	Combustível			
	Biodiesel	SVO	HVO	HPO
Motorização	Manutenção do motor diesel	Manutenção do motor diesel	Manutenção do motor diesel	Manutenção do motor diesel
Densidade energética em relação ao HFO ($D_{\text{COMB}}/D_{\text{HFO}}$) ¹¹	0,83-0,86	0,83-0,99	0,87	0,94
Utilização como combustível <i>drop-in</i>	Recomenda-se o blend de, no máximo, 20% de biodiesel com o diesel (em base volumétrica).	Recomenda-se o blend de, no máximo, 20% de SVO com o diesel (em base volumétrica).	Sim	Recomenda-se o <i>blend</i> com, no máximo, 40% de óleo de pirólise (em base volumétrica).
Compatibilidade de materiais	Aço inoxidável é recomendado, porém pode ser feito também o revestimento com zinco.	Aço inoxidável e aço suave com revestimento de silicato de zinco.	Materiais similares aos usados com combustíveis tradicionais, porém recomenda-se aço inoxidável.	Aço inoxidável nas tubulações; gaxetas de borracha EPDM.
Alimentação do motor	Tubulação pode ser de aço suave, mas prefere-se o aço inoxidável; duas camadas de filtros filtração de impurezas; manutenção constante.	Pré-aquecimento do combustível (67 a 78°C); Tubulação pode ser de aço suave, mas prefere-se o aço inoxidável; duas camadas de filtros filtração de impurezas; manutenção constante.	A linha de alimentação do motor pode ser similar as usadas nos combustíveis tradicionais.	Pré-aquecimento do combustível (40 a 80°C); tubulação projetada para que não haja bloqueios de partículas sólidas; bombeamento e atomização requerem filtração.
Tanque	Segregação dos demais equipamentos; para misturas com mais de 20% de biodiesel, recomenda-se o uso do aço inoxidável como material.	Segregação dos demais equipamentos; revestimento com material inerte ao óleo vegetal;	Manutenção constante para que não haja água no tanque; o material pode ser o alumínio.	Segregação dos demais equipamentos; revestimento com material inerte ao óleo vegetal;
Abastecimento	Necessidade de adaptação para o biodiesel similar aos tanques dos navios.	Procedimentos de abastecimento similares ao HFO.	Procedimentos de abastecimento similares ao diesel.	É necessário o desenvolvimento dos processos de abastecimento.
Segurança	Baixa toxicidade; baixo ponto de fluidez restringe uso a baixas temperaturas.	Baixa toxicidade.	Baixa toxicidade.	Levemente tóxico.
Maturidade Tecnológica	TRL 5	TRL 4	TRL 4	TRL 2
Emissões de CO _{2-eq} com uso integral do combustível (GWP100), em G/MJ ¹²	1,116	1,0044	1,0755	1,0755
Emissões de SO _x , NO _x , CO e material particulado com uso integral do combustível, em g/MJ	SO _x : 0,073; NO _x : 0,00026; CO: 0,177; PM2,5: 0,0234; PM10: 0,0254	SO _x : 0,0052; NO _x : 0,429; CO: 0,18; PM2,5: 0,0183; PM10: 0,0199	SO _x : 0,000013; NO _x : 0,429; CO: 0,18; PM2,5: 0,0180; PM10: 0,0195	SO _x : 0,000013; NO _x : 0,429; CO: 0,18; PM2,5: 0,0202; PM10: 0,0219

¹¹ Para biodiesel e SVO, a densidade energética irá variar conforme a matéria-prima.

¹² Emissões de gases de efeito estufa e demais gases quantificada apenas para a fase de uso do combustível no navio.

Em relação à motorização, os biocombustíveis e a alternativa da combustão da amônia tendem a ser a melhor opção por conta de não ser necessário a mudança do motor diesel, que é o mais utilizado na frota mundial. No entanto, como já discutido, no caso da combustão a amônia, sua reduzida inflamabilidade e limitada velocidade de queima envolve sua mistura com outros combustíveis, seja hidrocarbonetos seja hidrogênio. O GNL e o metanol têm uma adaptação mais simples que a amônia em pilhas a combustível, pois além da troca do motor, é necessário colocar baterias para o funcionamento eficiente do fornecimento de potência.

Em termos de densidade energética, os biocombustíveis (biodiesel, SVO, HVO e HPO) se destacam por terem um conteúdo energético mais próximo ao dos combustíveis tradicionais e, por conseguinte, requererem menos espaço para armazenamento que os demais combustíveis. Já a amônia, por conta do baixo poder calorífico, demanda um espaço para armazenamento quase 3 vezes maior se comparado ao óleo pesado.

O GNL e metanol, combustíveis que podem ser utilizados com o motor *dual-fuel*, demandam a utilização de combustível piloto para a utilização. Recomenda-se o blend com diesel para o biodiesel, SVO e HPO e dentre estes combustíveis, o HPO apresenta problemas de limitação de mistura, e por isso o máximo de óleo de pirólise no blend não deve passar de 40% em base volumétrica. Já o HVO se destaca por ser o único combustível que pode ser usado em motores diesel sem a necessidade de ser misturado com os combustíveis tradicionais.

Os combustíveis que têm maior acidez são os que apresentam maiores desafios de compatibilidade de materiais. Segundo TAYLOR (1996), o sistema de alimentação do combustível geralmente é feito de materiais como aço carbono, alumínio e cobre. A alta acidez faz com que seja necessário o uso de aço inoxidável. Para o biodiesel, SVO e HPO, recomenda-se o uso de aço inoxidável, enquanto a amônia pode ser usada com aço carbono, material mais comum na frota atual.

A alimentação do motor com o uso do HVO não requer mudanças na maioria da frota atual. Para o uso do GNL, metanol e amônia, a tubulação deve ter parede dupla e deve haver sistemas de ventilação com mais renovações de ar. O óleo vegetal direto e o óleo de pirólise demandam pré-aquecimento para o seu uso, além de filtração para evitar partículas sólidas. O biodiesel também demanda filtração.

O armazenamento do GNL é o mais complexo por demandar condições criogênicas e pressurização. A amônia também requer pressurização. Os demais combustíveis demandam segregação, manutenção e materiais inertes como revestimento. Destaca-se o metanol, que por ser um combustível de baixo ponto de fulgor, demanda atenção com detecção de vazamentos.

Todos os combustíveis podem ter o abastecimento das 3 formas mais usuais: via porto, barça e caminhão. O SVO e HVO são os combustíveis com adaptação mais fácil por terem procedimentos similares aos combustíveis tradicionais. Combustíveis como a amônia, metanol e os óleos vegetais podem aproveitar a estrutura de abastecimento já existente no transporte dos produtos. Já o GNL tem um protocolo rígido por conta de a baixa temperatura necessária para o combustível permanecer líquido poder gerar trincamentos no sistema de abastecimento.

Com relação à segurança, o metanol se destaca negativamente pela alta toxicidade e inflamabilidade. A amônia também é tóxica, e o GNL é inflamável. Já os biocombustíveis são os que apresentam menores riscos.

O GNL é o combustível que apresenta a maior maturidade tecnológica por conta do crescimento da frota de navios abastecidos com o combustível, seguido do metanol, que conta com uma pequena frota. A amônia, biodiesel e HVO são os combustíveis que têm maior prontidão tecnológica no abastecimento, porém ainda estão em fase de testes em navios. O SVO necessita de desenvolvimento na infraestrutura de abastecimento e no uso em embarcações. Já o HPO é o combustível analisado com a menor maturidade tecnológica, demandando maior pesquisa tanto no abastecimento quanto no uso em motores marítimos.

Todos os combustíveis alternativos apresentam, para a parte de uso do combustível para propulsão, redução no potencial de aquecimento global se comparados ao óleo combustível pesado, que apresenta um GWP100 de 81,202 g/MJ, emitindo para cada megajoule 80,1 gramas de CO₂, 0,0015 gramas de CH₄ e 0,004 gramas de N₂O (ARGONNE NATIONAL LABORATORY, 2020). Dentre os combustíveis analisados, o que apresenta menor redução de emissão de gases de efeito estufa é o GNL. O metanol, caso seja de origem fóssil, tem uma emissão similar ao GNL. Já os combustíveis derivados de biomassa, por conta de as emissões de CO₂ serem consideradas neutras com a captura de carbono durante o crescimento da biomassa, apresentam grande redução na

emissão de gases de potencial de aquecimento global, considerando-se apenas a sua combustão (e não incluindo a sua produção e transporte).

Por fim, conforme ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2020), a emissão de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e materiais particulados de 2,5 e entre 2,5 e 10 micrômetros (PM_{2,5} e PM₁₀) na combustão do HFO (com um percentual de 0,5% de enxofre na massa total do combustível) em navios são de, respectivamente, 0,247, 2,35, 0,18, 0,0872 e 0,0948 gramas por megajoule. Em relação às emissões de óxidos de enxofre, o biodiesel tem o maior índice de emissão entre os combustíveis analisados, porém emite 70% a menos que o óleo combustível pesado. Já os outros combustíveis têm emissão nula ou praticamente nula de SO_x. Com relação aos óxidos de nitrogênio, os combustíveis analisados apresentam boa redução se comparados ao HFO, com percentual de redução acima de 80%. Para a amônia, a análise ainda é inconclusiva a respeito da emissão de NO_x. Já a emissão de monóxido de carbono é praticamente a mesma para o GNL, biodiesel, SVO, HVO e HPO, e pode ser considerada nula para o metanol e amônia. Por fim, em relação aos materiais particulados, o GNL é o que apresenta maior redução na emissão se comparado com óleo combustível pesado, com 94% de redução, seguido dos demais combustíveis, que apresentam mais de 70% de redução na emissão. Por falta de dados, a amônia não teve a emissão de particulados quantificada.

4.4. Prontidão tecnológica para o caso brasileiro

Para fazer a análise da prontidão tecnológica, primeiramente foi necessário verificar a idade média dos navios brasileiros e a expectativa de vida útil das embarcações. As informações dos combustíveis disponibilizadas no capítulo 0 e nas seções 4.2 e 4.2 são utilizadas. DINU e ILIE (2015) relatam que a expectativa de vida dos navios de médio e grande porte é, em média, de 25 anos, porém navios cargueiros geralmente apresentam vida útil superior, chegando a 30 anos.

As informações dos principais tipos de navios brasileiros podem ser vistas na Tabela 22. Já a idade média da frota mundial (20,8 anos) pode ser vista na Tabela 23. Nota-se que, em geral, se considerada a vida útil de 25 anos, boa parte desses navios ficará obsoleta ou será renovada a partir do ano de 2025. Outro ponto a se destacar é que tanto para o caso brasileiro quanto para o mundial, os navios cargueiros possuem idade média superior a 25 anos, o que corrobora o estudo de DINU e ILIE (2015). Para o cenário

brasileiro, pode ser feita uma análise mais acurada, pois é constatado que a idade média tem grande variação conforme o tipo de navio. Navios graneleiros, petroleiros e cargueiros são os que apresentam idade média mais próxima da vida útil, ao passo que barcaças e navios container têm, em média, 13 anos de uso até que se tornem obsoletos ou sejam renovados.

Tabela 22: quantidade, tonelagem e idade média dos principais tipos de navios da frota brasileira. Fonte: adaptado de (ANTAQ, 2020) e (ANTAQ, 2021).

Tipo de navio	Quantidade	Tonelada de porte bruto média	Idade Média
Barcaça	74	3021	11,8
Gases Liquefeitos	12	6674	15,8
Graneleiro	16	28648	19,3
Petroleiro	36	70893	18
Container	18	42094	11,5
Químico	6	20145	16,7
Supridores de plataformas marítimas	263	3186	14,6
Cargueiro	40	1876	25,6

Tabela 23: Idade média da frota mundial. Fonte: adaptado de UNCTAD (2020)

Tipo de embarcação	Idade Média
Petroleiro	18,8
Graneleiro	9,7
Container	12,3
Cargueiro	26,3
Outras embarcações	22,7
Geral	20,8

4.4.1. GNL

Os navios que carregam gases liquefeitos podem possuir a estrutura de armazenamento e abastecimento de gás natural liquefeito, o que facilitaria a conversão. Segundo a Tabela 22, estes navios possuem uma idade média de 15,8 anos. Com a vida útil sendo de 25 anos, a maioria destes navios deve ser renovada até o ano de 2030.

Os demais tipos de embarcações demandam a mudança completa do sistema de armazenamento e de motorização, dificultando a transição. Por terem a idade média mais avançada, navios graneleiros e cargueiros poderiam ser renovados em 5 e 4 anos, respectivamente, abrindo a possibilidade para o uso do GNL.

A infraestrutura de fornecimento do combustível é um desafio, pois o país não tem nenhum terminal de abastecimento de GNL (DNV GL, 2020a). A falta de terminais prontos acaba sendo um óbice, pois os custos de construção e manutenção de tanques de GNL em terra são elevados (PARK, PARK, 2019). Além disso, existe a necessidade de importação do GNL, pois atualmente o Brasil não possui unidades de liquefação (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA SECRETARIA, 2019).

A maturidade tecnológica do gás natural liquefeito o qualifica como opção pronta para ser utilizada em navios, porém a redução de emissões de gases de efeito estufa na combustão não é significativa, não contribuindo significativamente para as metas da IMO. Apesar disso, a redução na emissão de enxofre é nula e a emissão de óxidos de nitrogênio e particulados são bem menores se comparado ao HFO (redução de 89 e 94% respectivamente), podendo ser uma alternativa para cumprir as metas de curto prazo da IMO.

4.4.2. Metanol

O combustível inflamável pode ter seu uso facilitado em navios químicos, que necessitam de uma construção e operação com cuidados maiores a eventuais acidentes com o produto transportado (CARLTON, 2018), necessitando apenas da troca do sistema de alimentação e do motor. Os navios deste tipo da frota brasileira têm a tendência de necessitar de uma renovação no ano de 2029, dada a idade média de aproximadamente 17 anos.

Os demais tipos de embarcações demandam a mudança completa do sistema de armazenamento e motorização, e assim como para o caso do GNL, os navios com a idade média mais alta podem ser renovados por uma frota com motores *dual-fuel* alimentados com metanol em um curto prazo, ou seja, em um horizonte temporal de até 5 anos.

Com relação à infraestrutura de abastecimento, apesar de já haver terminais com metanol em Santos e Paranaguá, é necessário o desenvolvimento da estrutura em outros portos brasileiros para maior viabilização da alternativa em termos de logística.

O uso do metanol tem maturidade tecnológica alta, o que o coloca como um combustível que pode ser utilizado comercialmente, porém, caso a origem desse combustível seja fóssil, há uma redução de apenas 15% na emissão de gases de potencial de aquecimento global durante a combustão, não sendo uma alternativa atraente para a meta da IMO de 2050. Não obstante, a emissão de enxofre e monóxido de carbono é nula

e a emissão de óxidos de nitrogênio e particulados é bem menor que a dos combustíveis tradicionais, o que é desejável para as metas de curto prazo da IMO. Outro fator negativo seria a competição com o setor químico, que necessita de metanol para diversas aplicações, assim como a produção do biodiesel no Brasil que se baseia na rota metílica e pressiona a importação deste insumo pelo país (RATHMANN, SZKLO, *et al.*, 2012).

4.4.3. Amônia

O conjunto pilha a combustível com amônia como vetor energético não existe em embarcações atualmente, porém é uma opção extremamente atraente em termos ambientais, pois praticamente anularia as emissões de gases de efeito estufa, óxidos de enxofre e monóxido de carbono no seu uso final, contemplando tanto as medidas de curto quanto as medidas de longo prazo da IMO. As únicas incertezas são na emissão de óxidos de nitrogênio e particulados, fator que pode ser negativo para o quesito ambiental caso a emissão descoberta seja significativa.

A maturidade tecnológica da alternativa com pilhas a combustível é baixa, e por isso não é esperado o uso de pilhas a combustível e amônia em renovações de frotas que aconteçam em curto prazo. Apesar disso, o uso em motores de combustão interna poderia ser uma alternativa a curto prazo, principalmente em navios químicos, que já possuem infraestrutura para o armazenamento do composto. Assim como no caso do metanol, os navios químicos facilitariam o manuseio do produto por conta das precauções já empregadas para possíveis acidentes com estes compostos químicos (CARLTON, 2018).

O produto também conta com terminais na costa brasileira (DNV GL, 2020a), mas assim como o metanol, necessidade de maior capilaridade nos portos brasileiros para a maior difusão do combustível. Por fim, seu uso também geraria concorrência com a indústria química, que também utiliza a amônia em grande escala.

4.4.4. Biodiesel

O biodiesel, por ter seu uso na mistura em até 7% do volume total permitido pela ISO 8217:2017, é o combustível mais suscetível para uso no curto prazo dentre os analisados, pois não demandaria mudanças no armazenamento e alimentação, e o uso de até 20% de biodiesel em base volumétrica nos *blends* não causaria problemas nos componentes. Soma-se a isto o fato de, para o biodiesel, não ser necessária a substituição do motor. Sendo assim, caso seja feita a opção da utilização do combustível no *blend*, a

alternativa já pode ser empregada em quaisquer dos navios existentes que possuam motor diesel.

Para a utilização integral do combustível, mais testes devem ser feitos para o amadurecimento da tecnologia, o que torna inviável a utilização no curto prazo, como por exemplo, na renovação de navios cargueiros ou graneleiros (4 e 5 anos, respectivamente).

Quanto à infraestrutura de abastecimento, assim como os combustíveis analisados anteriormente, deve haver desenvolvimento de adaptações para a maior difusão da alternativa em portos brasileiros.

A redução na emissão de gases na combustão não será significativa com o uso do *blend*, mas caso haja o uso integral do SVO, as emissões de gases de efeito estufa serão praticamente nulas, ao passo que as emissões de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e particulados serão bem menores que o óleo combustível pesado com baixa concentração de enxofre. Um ponto negativo é a competição da demanda com o setor rodoviário.

4.4.5. SVO

Assim como o biodiesel, o óleo vegetal pode ser utilizado em até 20% em base volumétrica na mistura com o diesel marítimo sem que haja problemas nos componentes do navio, porém não há normas permitindo o *blend* deste combustível. A escolha pela utilização em mistura faz com que este combustível possa ser utilizado no curto prazo em embarcações, caso sejam feitos mais testes do seu uso em motores marítimos. O SVO demanda pré-aquecimento para o seu uso, mesmo que seja no *blend*, e a temperatura de aquecimento varia com a matéria-prima escolhida.

Para o uso integral, torna-se atraente a substituição com o HFO, pois ambos necessitam de pré-aquecimento para otimizar as propriedades do combustível. O uso do SVO como único combustível depende de maior amadurecimento, portanto não é viável no curto prazo. A infraestrutura de abastecimento também deve desenvolver as adaptações para a maior distribuição da alternativa como combustível em portos brasileiros, porém deve ser ressaltado que os procedimentos de abastecimento são similares ao do HFO.

A redução na emissão de gases na combustão não será significativa com o uso do *blend*, mas caso haja o uso integral do óleo vegetal direto, as emissões de gases de efeito estufa e óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e particulados serão bem reduzidas.

4.4.6. HVO

O óleo vegetal hidrotratado já é utilizado comercialmente no setor de transportes, e por conta de ser um óleo com características similares às do diesel, a sua utilização nas embarcações não demandaria alterações no sistema de armazenamento e do motor. Portanto, em termos de usabilidade, apesar de ainda serem necessários testes para verificar o efeito do HVO na pulverização nos motores, este combustível poderia ser utilizado em um horizonte temporal de curto prazo no setor marítimo, dada a não necessidade de alterações na frota atual.

A infraestrutura de abastecimento também não necessitaria de alterações, visto que a logística já empregada no diesel pode ser aproveitada para este óleo.

Por fim, com a adoção desta alternativa como combustível marítimo, as emissões de gases de efeito estufa por parte do navio durante a combustão seriam reduzidas drasticamente, já a emissão de enxofre seria praticamente nula e a emissão de óxidos de nitrogênio e particulados seria bem reduzida. Sendo assim, seria uma alternativa para contribuir tanto com a meta de redução de enxofre quanto a meta de redução de emissão de carbono da IMO. Um ponto negativo é o alto preço de produção do óleo, que o faz ser mais atraente para o setor rodoviário e de aviação (WINNES, FRIDELL, *et al.*, 2019). Outro ponto negativo é a necessidade da produção do H₂ e do seu uso em unidades de hidrotratamento severas, que atualmente já são empregadas no refino de petróleo para estabilização de correntes de baixo valor derivadas do petróleo (CRUZ, 2010).

4.4.7. HPO

Dentre os combustíveis analisados, o óleo de pirólise hidrotratado é o que apresenta a menor maturidade tecnológica, demandando estudos e testes em motores marítimos. O combustível apresenta problemas como a alta viscosidade e acidez maior que os demais biocombustíveis. Sua adoção não poderia ser feita a curto prazo, mesmo com o *blend* do HPO com o diesel, pois os estudos ainda não mostram uma concentração ideal de óleo de pirólise, apenas que haveria problemas na mistura caso uma concentração maior que 40% do óleo fosse utilizada. O uso integral do combustível demandaria alterações tanto no armazenamento quanto na alimentação e motor, principalmente pela necessidade de pré-aquecimento pouco antes da combustão. A infraestrutura de abastecimento ainda deve ser projetada para o suprimento de óleo de pirólise.

Do ponto de vista ambiental, assim como o HVO, o uso do HPO em embarcações acarretaria em reduções drásticas de emissões de gases, contribuindo para as metas da IMO a curto e longo prazo. Uma vantagem do HPO frente os outros biocombustíveis deriva do fato de que ele pode ser produzido, via pirólise de resíduos, o que significa que sua oferta não implica na possibilidade de emissões associadas ao uso do solo, nem tampouco na competição com produtos alimentícios.

4.5. Síntese da análise comparativa

Com base nas seções anteriores e nas informações do capítulo 3, uma base de indicadores é feita com o intuito de sintetizar as informações deste trabalho. As informações contidas nas seções 4.2, 4.3 e 4.4 e na Tabela 20 e Tabela 21, excetuando a utilização como combustível *drop-in*, são os critérios para montar a comparação com os combustíveis tradicionais, mais especificamente o HFO. Além disso, o critério de prontidão tecnológica para o caso brasileiro, apresentado na seção 4.4, também será avaliado pelos indicadores. Os critérios são avaliados em uma pontuação com escala de 1 a 5, sendo a nota 1 demonstrando uma performance muito ruim e a nota 5 uma performance muito boa. É importante frisar que esta avaliação é dada olhando o horizonte do ano de 2050, com a justificativa de ser o ano ao qual a IMO estabelece sua grande meta a ser cumprida. Portanto, os critérios que serão apresentados nesta análise podem ser visualizados na Tabela 24, que também mostra a explicação do critério.

Tabela 24: critérios de avaliação dos combustíveis analisados.

Critério	Explicação
Motorização	Facilidade de adaptação em relação ao motor convencional
Densidade Energética	Diferença no armazenamento por conta da densidade energética menor em relação ao HFO
Compatibilidade de materiais	Facilidade na adaptação necessária de materiais de construção dos componentes do navio
Alimentação do motor	Facilidade em relação aos ajustes necessários na alimentação do motor
Armazenamento	Facilidade em relação aos ajustes necessários no armazenamento do combustível
Abastecimento	Facilidade de adaptação para o abastecimento em relação a logística atual
Segurança	Relacionado aos cuidados necessários com o manuseio do combustível: quanto maior, menor a nota
Maturidade tecnológica	Grau de maturidade para o uso do combustível
Emissões de gases de efeito estufa	Redução de emissões durante a combustão se comparado ao HFO: quanto maior, melhor a nota
Emissões de outros gases poluentes	Redução de emissões durante a combustão se comparado ao HFO: quanto maior, melhor a nota
Prontidão tecnológica	Grau de prontidão tecnológica para o caso brasileiro

4.5.1. GNL

O uso deste combustível debatido nesta dissertação é com o motor *dual-fuel*, que não é o motor convencional, requerendo, portanto, a troca do motor, além da utilização de combustível piloto. A adaptação para o uso de dois combustíveis, conforme visto na seção 2.2.2, não envolve a troca do motor, e sim a instalação de um conjunto de componentes. Dessa maneira, a mudança do tipo de motor para o GNL é considerada simples, e com isso, há uma boa adaptabilidade na motorização (nota 4).

Conforme descrito na seção 4.2, o GNL tem uma densidade energética quase 2 vezes menor que o HFO, porém maior que combustíveis como metanol e amônia. Dessa forma, o combustível apresenta nota 3, sendo um meio termo entre os combustíveis de maior e menor densidade energética.

Em relação a compatibilidade de materiais, recomenda-se o uso de aço inoxidável como material, porém pode ser usado o alumínio, material comum na construção naval. Sendo assim, o GNL apresenta boa compatibilidade de materiais (nota 4).

Para a alimentação do motor, são necessários paredes duplas e sistema de renovação de ar, além de pressurização para a entrada do gás no motor. Sendo assim, o gás natural liquefeito tem um grau ruim por demandar muitas adaptações na alimentação (nota 2).

O armazenamento e abastecimento do GNL são considerados complexos por conta das condições criogênicas necessárias. Sendo assim, para estes critérios o grau é considerado muito ruim (nota 1).

Já na questão de segurança, o GNL apresenta inflamabilidade, o que o faz ter um grau intermediário neste quesito (nota 3).

Conforme dito na seção 4.2.1, a maturidade tecnológica do gás natural liquefeito é a maior dentre os combustíveis analisados, portanto o grau para este critério é considerado muito bom (nota 5).

Em relação à emissão de gases de efeito estufa, o uso do gás natural liquefeito não traz grandes diferenças em relação ao HFO, portanto o grau para este critério é considerado ruim (nota 2). Já na emissão de outros gases poluentes, o combustível apresenta uma emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio zeradas e bem reduzidas, respectivamente, bem como as emissões de particulados, ao passo que a emissão de monóxido de carbono se mantém similar aos combustíveis tradicionais, e com isto tem um grau bom neste quesito (nota 4).

Por fim, a prontidão tecnológica deste combustível é considerada com grau bom, pois apesar da alta maturidade tecnológica, a infraestrutura de abastecimento não está bem estabelecida no país.

A Figura 5 mostra o resumo dos critérios apresentados para este combustível.

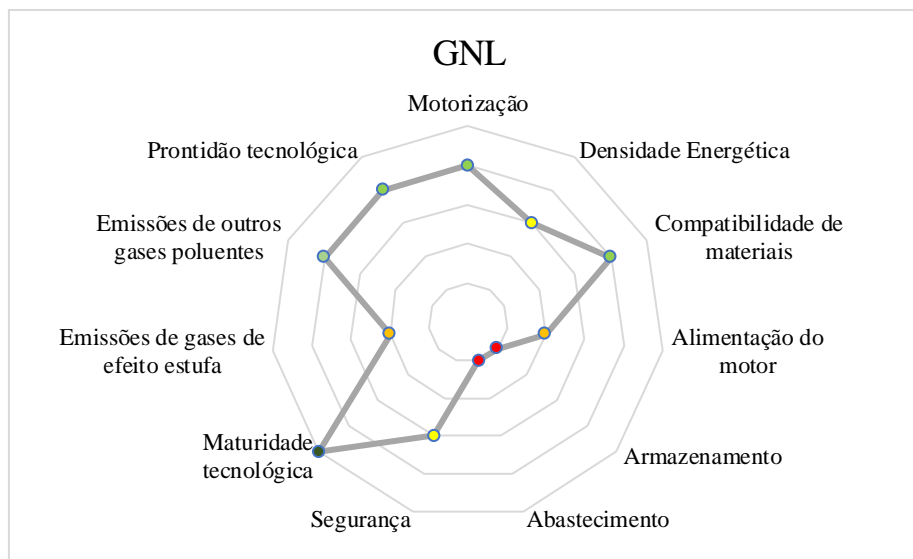


Figura 5: síntese da avaliação dos critérios para o GNL. Fonte: elaboração própria.

4.5.2. Metanol

Assim como o GNL, o motor que foi escolhido para a análise neste trabalho foi o *dual-fuel*. Sendo assim, o grau será o mesmo (nota 4).

A densidade energética do combustível em relação ao HFO só não é menor que a da amônia, portanto, para este critério, é considerado um grau ruim (nota 2).

Assim como o GNL, recomenda-se o uso de aço inoxidável como material para o metanol, porém o aço manganês austenítico também pode ser utilizado nas tubulações, porém não há informações sobre a compatibilidade com alumínio. O grau para a compatibilidade de materiais é considerado, portanto, ruim (nota 2).

A alimentação do motor requer parede dupla nas tubulações e ventilação maior por conta do baixo ponto de fulgor, porém não é necessário pressurização do combustível. Sendo assim, o metanol tem grau intermediário neste quesito (nota 3).

Quanto ao armazenamento, a única demanda é por proteção para vazamentos e maior ventilação, sendo assim este critério apresenta um grau intermediário para o metanol (nota 3). O abastecimento, por conta de o transporte deste composto já ser feito por embarcações, é considerado com um grau bom de adaptação (nota 4).

Em relação à segurança, este combustível é tóxico e inflamável, e por isso são necessários cuidados extras se comparado ao HFO. O grau para este critério é considerado muito ruim (nota 1).

A maturidade tecnológica do metanol é a maior depois do GNL, e há navio que já são abastecidos com o combustível. Sendo assim, o metanol apresenta indicador bom para este quesito (nota 4).

As emissões de gases de efeito estufa, caso o combustível seja feito a partir de biomassa, são consideradas nulas. Caso a origem seja fóssil, como é o caso do metanol utilizado no Brasil (MACHADO, ACHÃO, *et al.*, 2019), a redução de emissão de gases de efeito estufa é similar ao GNL, ou seja, não é significativa. Portanto, o grau para este quesito é regular (nota 3). Já a emissão de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, particulados e de monóxido de carbono são bem reduzidas, independente da fonte. Sendo assim, para este critério, o grau é muito bom (nota 5).

Por fim, a prontidão tecnológica deste combustível é considerada boa (nota 4), pois apesar da alta maturidade tecnológica, o metanol não tem uma infraestrutura de abastecimento madura no país.

A Figura 6 mostra o resumo dos critérios apresentados do metanol.

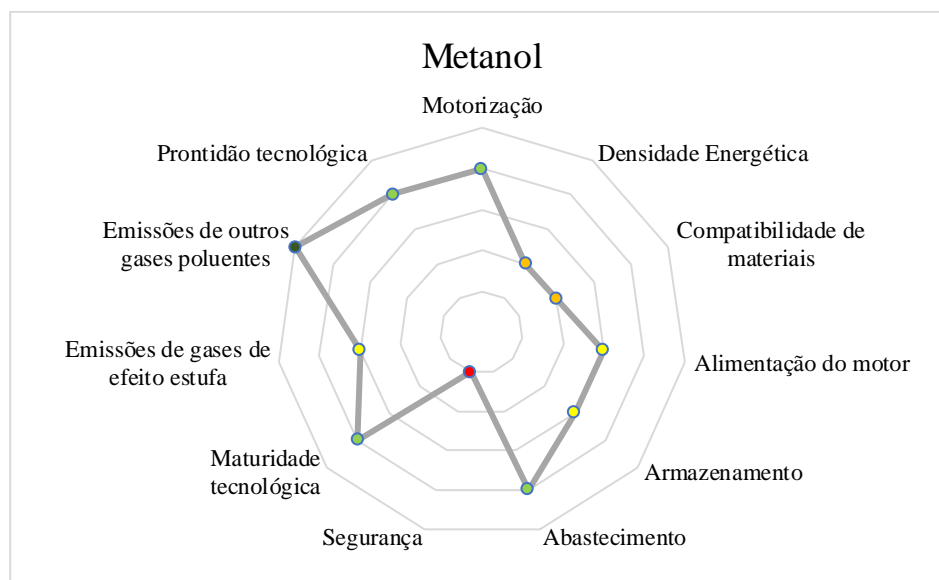


Figura 6: síntese da avaliação dos critérios para o metanol. Fonte: elaboração própria.

4.5.3. Amônia

Dentre os combustíveis e alternativas de motor analisadas, o caso escolhido da amônia é o que requer mais mudanças no aspecto de motorização, tendo assim um grau muito ruim para esta possibilidade. Já o seu uso em motores de combustão interna não

requer adaptações complexas. Sendo assim, analisando ambas as opções de motorização, a nota é considerada ruim (nota 2).

A densidade energética da amônia é a menor dentre os combustíveis analisados, sendo quase 3 vezes menor que a do HFO. Portanto, seu grau neste quesito é considerado muito ruim (nota 1).

O uso deste combustível em embarcações tem a flexibilidade de empregar materiais de construção como o aço carbono, que é um material comum da frota atual. Apesar disso, também é recomendado o uso de aço inoxidável. Com isso, o grau para a compatibilidade de materiais é considerado bom (nota 4).

A amônia requer uma alimentação com tubulação de parede dupla, pressurização e ventilação para que não haja altas concentrações do composto. Com isso, o grau para este critério considerado ruim, assim como GNL, que demanda as mesmas adaptações (nota 2).

Para o armazenamento, é necessário pressurização, fator que diminui o grau deste critério, considerado ruim (nota 2). Já o abastecimento, assim como o metanol, já é feito por conta do transporte do composto, portanto seu grau neste quesito é considerado bom (nota 4).

A amônia é altamente tóxica, porém é pouco inflamável. Sendo assim, seu risco em relação à segurança é considerado médio (nota 3).

Conforme mostra a seção 4.2.3, a amônia com o uso da pilha a combustível ou em motores de combustão interna apresentam baixas maturidades tecnológicas, portanto o seu grau para este quesito é considerado ruim (nota 2).

Em relação às emissões, para os gases de efeito estufa, são consideradas nulas e, portanto, o indicador para este quesito é considerado muito bom (nota 5). A emissão de óxidos de enxofre e monóxido de carbono pode ser considerada nula, porém a emissão de óxido de nitrogênio e particulados ainda são incertas. Dada a não quantificação da emissão de NO_x e de particulados, o grau para o quesito de emissão de outros gases poluentes é regular (nota 3).

A prontidão tecnológica para o caso brasileiro pode ser considerada com grau ruim (nota 2), muito por conta de o uso da pilha a combustível em embarcações ainda estar em fase de testes.

A Figura 7 mostra o resumo dos critérios apresentados da amônia.

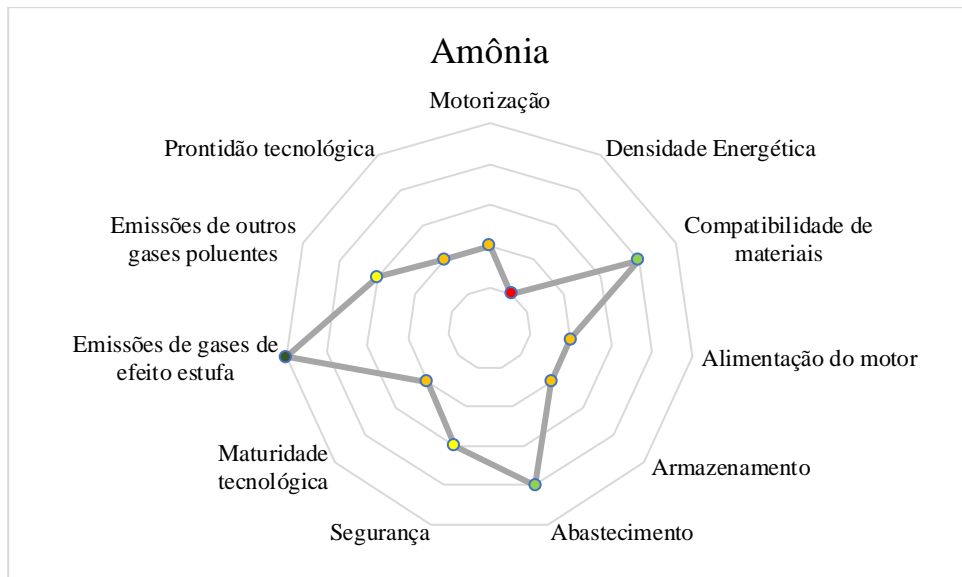


Figura 7: síntese da avaliação dos critérios para a amônia. Fonte: elaboração própria.

4.5.4. Biodiesel

O biodiesel, assim como os demais biocombustíveis, apresenta melhor adaptabilidade em relação à motorização por conta da não necessidade de mudança do motor. Portanto, para este quesito, o grau é considerado muito bom (nota 5).

A densidade energética do biodiesel é um pouco menor que a do HFO, portanto o seu grau neste quesito é considerado bom (nota 4).

A compatibilidade de materiais é um critério no qual o biodiesel apresenta performance razoável (nota 3) por conta da possibilidade de se fazer o revestimento dos componentes com zinco para a adaptabilidade com o combustível.

Para a alimentação, é necessária filtração de impurezas e manutenção constante. A adaptação é considerada mais simples que os combustíveis já discutidos, portanto o grau deste quesito é considerado bom (nota 4).

Para o armazenamento, recomenda-se o uso de aço inoxidável nos tanques, além da segregação com os demais equipamentos. Portanto, o grau para este critério é considerado intermediário (nota 3). Já o abastecimento, conforme a seção 4.2 mostra, pode se aproveitar da atual infraestrutura que é utilizada para o transporte desse

combustível. Sendo assim, seu grau de adaptação para este quesito é considerado bom (nota 4).

Em relação à segurança, o biodiesel apresenta baixa toxicidade de inflamabilidade, o que o faz um combustível com grau de segurança bom (nota 4).

A maturidade tecnológica do biodiesel, para o caso do uso integral do combustível, é considerada em estágio de testes e estudos. Já para o caso do *blend* com o diesel, já há uma norma que aprova o uso desta mistura. Portanto, considerando o uso integral do biodiesel, o grau para este quesito é considerado intermediário, porém como o combustível pode ser usado no *blend*, que já é regularizado, o grau será considerado como sendo bom (nota 4).

As emissões de gases de efeito estufa para o caso do uso integral do combustível são praticamente zeradas. As emissões de óxido de enxofre e particulados durante a combustão são reduzidas em mais 70% se comparado ao HFO, ao passo que as de óxidos de nitrogênio podem ser consideradas nulas e a de monóxido de carbono se mantém similares aos combustíveis tradicionais. Apesar disso, o uso como *blend*, que é regularizado para até 7% de volume de biodiesel, e a partir de testes, que mostram que um volume de até 20% de biodiesel na mistura faz com que não sejam necessárias mudanças, trazem reduções que não são tão significativas quanto se fosse usado integralmente o biodiesel. Portanto, para os quesitos de emissões, o seu indicador é considerado como bom (nota 4).

A prontidão tecnológica do biodiesel para o caso brasileiro pode ser considerada com grau intermediário (nota 3), pois além da maturidade do uso integral do combustível ser baixa, a infraestrutura de abastecimento deve ser difundida nos portos brasileiros.

A Figura 8 mostra o resumo dos critérios apresentados do biodiesel.

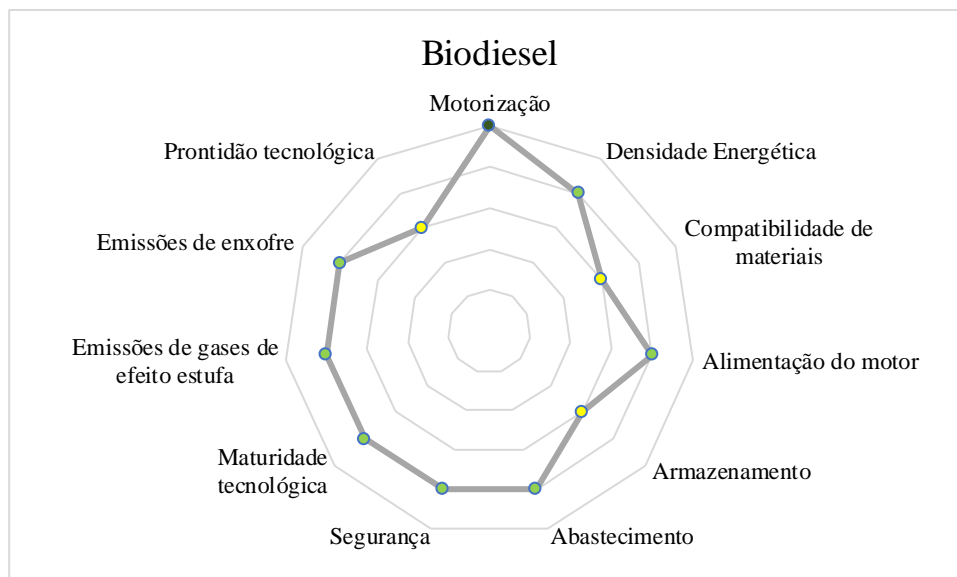


Figura 8: síntese da avaliação dos critérios para o biodiesel. Fonte: elaboração própria.

4.5.5. SVO

Assim como o biodiesel, o uso do SVO não acarreta em mudanças no motor, portanto para o quesito de motorização, o grau é considerado muito bom (nota 5).

A densidade energética do óleo vegetal é similar aos demais biocombustíveis, sendo um pouco menor que a do HFO, portanto o grau para este critério é considerado bom (nota 4).

A alta acidez do SVO acarreta na recomendação do uso de aço inoxidável, podendo ser usado também aço suave com revestimento de silicato de zinco. Assim, o indicador para este critério é considerado como regular (nota 3).

A alimentação do motor requer pré-aquecimento, assim como o HFO, além de filtração para evitar impurezas, sendo assim é considerado como grau intermediário (nota 3).

Para o armazenamento, a recomendação é similar ao biodiesel, portanto o grau é o mesmo (nota 3). No abastecimento, também pode ser aproveitada a infraestrutura atual que é utilizada para o transporte do óleo vegetal, e o grau para este quesito é considerado bom (nota 4).

Em relação à segurança, assim como o biodiesel, o SVO apresenta baixa toxicidade de inflamabilidade, tendo assim o mesmo grau (nota 4).

A maturidade tecnológica do SVO, para o caso de uso integral do combustível, ainda está na fase de testes. Já para o caso do *blend* com o diesel, o cenário é o mesmo. Assim, seu grau para este quesito é considerado intermediário (nota 3).

As emissões de gases de efeito estufa durante a combustão, para o caso do uso integral do SVO, são praticamente nulas. Para os óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e particulados, as emissões são bem reduzidas em relação aos combustíveis tradicionais, e as emissões de monóxido de carbono são similares. Já o uso em até 20% de volume no *blend* não traz reduções significativas aos índices de emissões. Deste modo, para os quesitos de emissões, o indicador é considerado como bom (nota 4).

A prontidão tecnológica do óleo vegetal direto para o caso brasileiro pode ser considerada similar ao biodiesel, com grau intermediário (nota 3), pois a maturidade do uso integral do combustível é baixa e a infraestrutura de abastecimento ainda deve ser difundida nos portos brasileiros.

A Figura 9 mostra o resumo dos critérios apresentados do SVO.

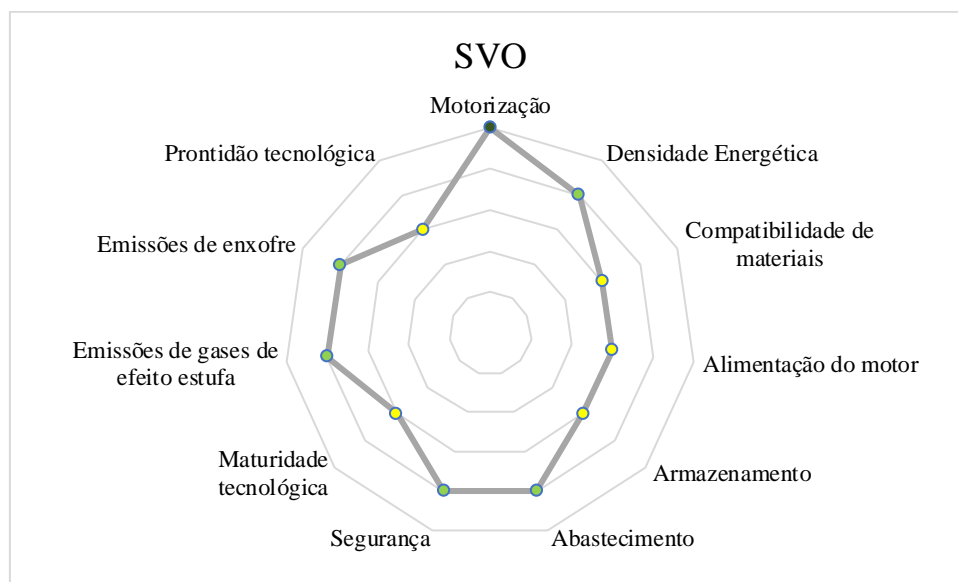


Figura 9: síntese da avaliação dos critérios para o SVO. Fonte: elaboração própria.

4.5.6. HVO

O HVO é um combustível que pode ser utilizado com o motor diesel, tendo um grau muito bom em relação à motorização (nota 5).

A densidade energética deste combustível também é próxima aos níveis do óleo pesado, o que faz com que o grau para este quesito seja bom (nota 4).

O HVO não demanda mudanças em relação aos materiais dos componentes da embarcação, apesar de ser recomendado o uso de aço inoxidável. Logo, o grau no critério de compatibilidade de materiais é considerado muito bom (nota 5).

Para a alimentação e o armazenamento, o óleo vegetal hidrotratado não necessita de nenhuma adaptação. Portanto, para ambos os quesitos, o indicador considerado é muito bom (nota 5). Para o abastecimento, os procedimentos são similares aos do diesel, portanto a adaptação para este quesito é considerada muito boa (nota 5).

No aspecto da segurança, o combustível também não traz grandes preocupações, e o indicador para este quesito é considerado muito bom (nota 5).

A maturidade tecnológica do HVO em embarcações é considerada regular (nota 3) por conta de seu uso ainda estar em fase de testes.

Em relação às emissões de gases de efeito estufa, a redução frente ao uso do HFO é praticamente 100%, portanto o grau para este critério é considerado muito bom (nota 4). Já a emissão óxidos de enxofre pode ser considerada nula, a emissão de óxidos de nitrogênio e particulados são bem reduzidas e o índice de emissão de monóxido de carbono é similar aos combustíveis tradicionais. Sendo assim, o grau é considerado muito bom (nota 4).

Por fim, grande barreira na prontidão tecnológica é o alto preço do combustível, que o faz ser mais atrativo para o setor rodoviário e de aviação. O fato de o combustível também estar em fase de testes também é outro fator dificulta o seu uso em um horizonte temporal de curto prazo. Sendo assim, para este quesito, o grau considerado é ruim (nota 2).

A Figura 10 mostra o resumo dos critérios apresentados do HVO.

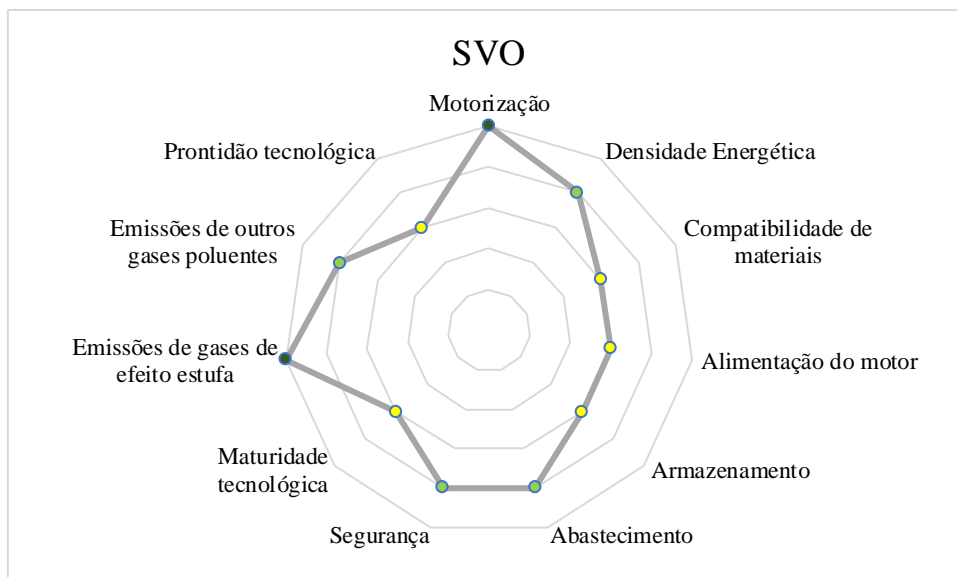


Figura 10: síntese da avaliação dos critérios para o HVO. Fonte: elaboração própria.

4.5.7. HPO

O óleo de pirólise pode ser utilizado em motores diesel, sendo compatível com grande parte da frota. Portanto, o grau de adaptabilidade de motorização é considerado muito bom (nota 5).

Dentre os combustíveis analisados, o HPO tem a maior densidade energética, com valores bem próximos do HFO. Portanto, o indicador para este quesito é considerado bom (nota 4).

Em relação à compatibilidade de materiais, o óleo de pirólise apresenta altos índices de acidez, e o uso de aço inoxidável é fortemente recomendado. Deste modo, o grau para este critério é considerado muito ruim (nota 1).

O HPO requer pré-aquecimento e filtros para reter impurezas, além da manutenção constante. Portanto, assim como o SVO, o grau para este quesito é intermediário (nota 3).

Para o armazenamento, é necessário o revestimento com material inerte ao óleo vegetal, recomendação similar ao SVO. Sendo assim, seu grau também é intermediário (nota 3). O abastecimento ainda carece de desenvolvimento, e por conta disso o grau para este quesito é considerado ruim (nota 2).

Assim como os demais biocombustíveis, o HPO não apresenta riscos em relação à toxicidade e inflamabilidade, sendo considerado um combustível muito bom (nota 5) no quesito de segurança.

A maturidade tecnológica do óleo de pirólise é a menor entre os combustíveis analisados, e por conta disso o indicador para este critério é considerado muito ruim (nota 1). Mesmo para o caso de uso no *blend*, este combustível ainda está em fase de estudos, e não há um consenso do percentual adequado na mistura.

Em relação ao aspecto ambiental, a emissão de gases de efeito estufa, assim como o caso do HVO, se comparada ao HFO, é praticamente nula. O grau para este quesito é bom (nota 4). A emissão de óxidos de enxofre pode ser considerada nula, a de óxidos de nitrogênio é bem reduzida em relação ao HFO e a de monóxido de carbono é similar aos combustíveis tradicionais, e por isso o grau adotado neste critério é bom (nota 4).

Finalmente, a prontidão tecnológica considerada muito ruim (nota 1), e este critério é embasado no nível de maturidade tecnológica do combustível e da necessidade de desenvolvimento da infraestrutura de abastecimento.

A Figura 11 mostra o resumo dos critérios apresentados do HPO.

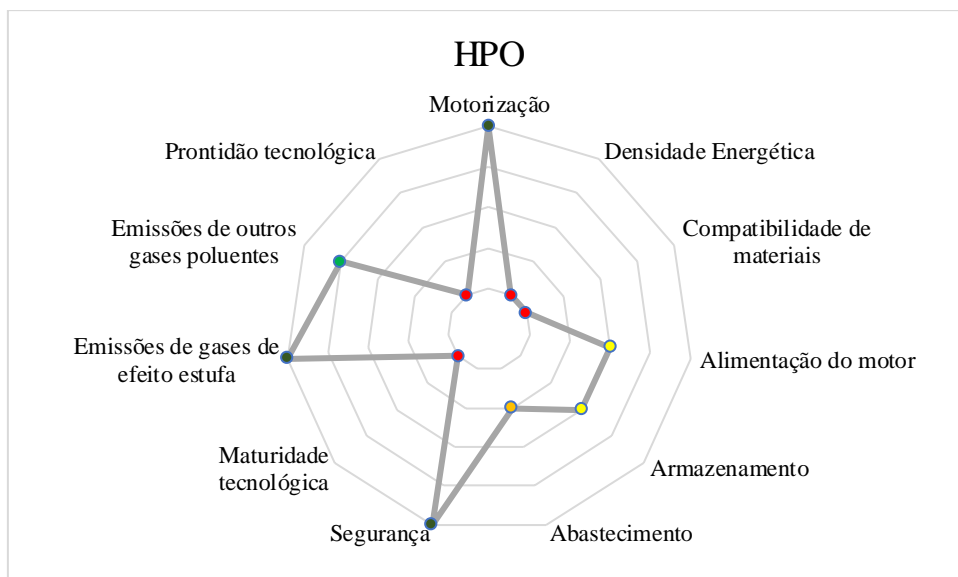


Figura 11: síntese da avaliação dos critérios para o HPO. Fonte: elaboração própria.

4.5.8. Comparação entre os combustíveis analisados

A Tabela 25 mostra uma comparação os graus dados para os combustíveis em cada critério. Pelos graus, o biodiesel, SVO e principalmente o HVO se destacam positivamente, muito por conta dos critérios de adaptação de motor, alimentação, armazenamento e abastecimento. Por outro lado, o HPO e amônia tem os piores graus, podendo ser destacado a menor densidade energética e a baixa maturidade tecnológica destes combustíveis.

Tabela 25: comparação entre os graus dos combustíveis analisados.

Combustível Critério	GNL	Metanol	Amônia	Biodiesel	SVO	HVO	HPO
Motorização	4	4	2	5	5	5	5
Densidade Energética	3	2	1	4	4	4	1
Compatibilidade de materiais	4	2	4	3	3	5	1
Alimentação do motor	2	3	2	4	3	5	3
Armazenamento	1	3	2	3	3	5	3
Abastecimento	1	4	4	4	4	5	2
Segurança	3	1	3	4	4	5	5
Maturidade tecnológica	5	4	2	4	3	3	1
Emissões de gases de efeito estufa	2	3	5	5	5	5	5
Emissões de outros gases poluentes	4	5	3	4	4	4	4
Prontidão tecnológica	4	4	2	3	3	2	1

5. CONCLUSÃO

Conforme o estudo realizado nesta dissertação, apesar de o interesse a respeito de alternativas limpas para a navegação estar aumentando, ainda é necessário maior desenvolvimento para que relevantes opções de combustíveis alternativos tenham o seu uso expandido. Combustíveis como o GNL e metanol já são utilizados em algumas embarcações, porém outros como o HFO e SFO ainda se encontram em fase de estudos, o que, inclusive, tornou intrincado o processo de revisão da literatura técnica-científica para estes combustíveis.

O maior desafio foi encontrar trabalhos focados nas adaptações nos navios em portos, visto que a comunidade científica concentra a análise na produção dos combustíveis e apresenta poucos detalhes técnicos do conjunto porto e navio. Também foram encontrados diversos trabalhos apresentando características de queima dos combustíveis nos diferentes motores citados, porém diversos estudos são feitos com motores de pequeno porte, em bancada, experimentalmente. Portanto, é preciso que mais estudos sejam feitos com motores maiores, com uso próprio de embarcações, estimulando o crescimento da literatura focada no setor marítimo.

O estabelecimento de normas para que o uso de combustíveis alternativos seja regulamentado e padronizado é um ponto fundamental para que o desenvolvimento da tecnologia aconteça. Atualmente só há normas regulamentando o uso do biodiesel como parte do *blend* do combustível, porém sociedades classificadoras já possuem documentos com os procedimentos para o uso de combustíveis com baixo ponto de fulgor e para a implementação de motores *dual-fuel* e pilha a combustível.

A comparação entre os combustíveis analisados mostra que o GNL é a alternativa com o maior amadurecimento tecnológico, e isso se reflete na crescente frota de navios que utilizam este combustível. No entanto, o GNL não é uma alternativa que promove grande diminuição nas emissões de gases de efeito estufa, um dos principais objetivos deste movimento de alternativas energéticas. A alternativa do biodiesel como parte do *blend* também apresenta grande potencial visto que o uso de 7% do biocombustível em volume na mistura não acarreta em mudanças na estrutura de entrega do combustível ao motor, porém o uso na mistura não leva a grandes mudanças na emissão de gases de efeito estufa. Mesmo com a ressalva das emissões, os dois combustíveis supracitados podem ser considerados como um ponto inicial da transição energética do setor de transporte

marítimo pelo menor grau de dificuldade de adaptação, quando comparados às outras opções. Inicialmente as opções do GNL e do biodiesel no blend podem ser aplicadas, e a adaptação para as outras opções analisadas podem ser feitas quando os demais combustíveis alcançarem o nível de maturidade tecnológica final. Alternativas como o HVO e SVO ainda não têm prontidão tecnológica para serem utilizados em embarcações, porém estes combustíveis apresentam um grande potencial para a transição, visto que são similares ao diesel marítimo e o HFO, respectivamente. No caso do HVO, o alto preço e a produção de hidrogênio são limitantes.

Partindo para um olhar do caso brasileiro, a conclusão é diferente. Por conta da falta de estrutura portuária para o abastecimento de gás natural liquefeito, maiores desafios seriam encontrados caso a transição fosse feita com este combustível, dado que estações de liquefação de gás necessitariam ser construídas e a logística de abastecimento precisaria ser montada. Um fator que se contrapõe a isso é a produção e oferta de gás natural no Brasil terem uma projeção de aumento significativo até 2030 (EPE, 2019), sendo necessário encontrar usos para este gás, que é produzido na costa.

Já em relação aos biocombustíveis, o Brasil é um dos maiores produtores de biodiesel, chegando a ter, em 2019, uma capacidade instalada para a produção de 9,3 bilhões de litros do combustível (EPE, 2020). Além disso, a prontidão tecnológica corrobora para que o emprego do biodiesel em motores marítimos, principalmente em *blends*, seja considerado com maior potencial de utilização no curto prazo. Os demais biocombustíveis surgem como alternativas a médio e longo prazo, pois ainda necessitam de maior desenvolvimento. O metanol, caso seja feito a partir de biomassa, pode também surgir como uma boa opção, porém a competição de demanda com o setor químico é um fator limitante. Já a amônia em pilhas a combustível também surge como uma alternativa promissora, pois é um produto que já é transportado em navios e conta com a infraestrutura em diversos portos brasileiros, porém é necessário o amadurecimento da tecnologia da pilha a combustível focada para o uso em embarcações, além de, assim como o metanol, a concorrência de demanda com o setor químico ser um problema.

É importante ressaltar que a proposta deste trabalho é uma análise do porto ao navio, porém a parte da produção do combustível e das embarcações deve ser levada em conta para uma avaliação global. As análises de ciclo de vida completa, de pressão de uso do solo e de custos, somadas a análise feita neste trabalho, devem dar uma visão mais ampla do cenário para o uso destes combustíveis.

Por fim, as informações contidas nessa dissertação abrem discussões sobre diversos temas ligados aos combustíveis marítimos alternativos. Como recomendação de estudos futuros, pode ser feita a análise econômica a respeito da viabilidade dos combustíveis, testes com diferentes combustíveis ou *blends* em motores de navios, o uso da pilha a combustível em embarcações, além de estudos sobre outros combustíveis alternativos, como o etanol e biometano, verificando o uso *drop-in* e no *blend*.

6. REFERÊNCIAS

AABO, K. "Seminar Methanol as marine Fuel . 13 th September 2019 in Rio . MAN B & W Dual Fuel Engines burning Methanol Today we are the world ' s leading designer of Two Stroke Diesel Engines", n. September, 2019. .

AFIF, A., RADENAHMAD, N., CHEOK, Q., *et al.* "Ammonia-fed fuel cells: A comprehensive review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 822–835, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.01.120..

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B.-A. **RANP 52 - 2010**. . [S.l: s.n.], 2010

ALFA LAVAL, HAFNIA, HALDOR TOPSOE, *et al.* **Ammonfuel-an industrial view of ammonia as a marine fuel**. . [S.l: s.n.], 2020. Disponível em: <https://hafniabw.com/news/ammonfuel-an-industrial-view-of-ammonia-as-a-marine-fuel/>.

AMERICAN BUREAU OF SHIPPING. **LNG Bunkering : Technical and Operational Advisory. LNG Bunkering**. [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: http://ww2.eagle.org/content/dam/eagle/publications/2015/LNG_Bunkering_Advisory.pdf.

AMERICAN BUREAU OF SHIPPING. **Propulsion and auxiliary systems for gas fuelled ships**. . [S.l: s.n.], 2011.

ANDERSSON, K., SALAZAR, C. M. "Methanol as a marine fuel report Methanol as a marine fuel report", 2015. .

ANTAQ. **Anunário: Frotas e Afretamentos**. 2021. Disponível em: <http://web.antaq.gov.br/ANUARIO/>. Acesso em: 22 fev. 2021.

ANTAQ. **Navegação Marítima - Frota Geral - Sintética**. 2020. Disponível em: <http://web.antaq.gov.br/Portal/Frota/ConsultarFrotaSintetica.aspx>. Acesso em: 15 jun. 2020.

ARGONNE NATIONAL LABORATORY. **Greet Model**. 2020. Disponível em: <https://greet.es.anl.gov/>.

ASH, N., SCARBROUGH, T. **Sailing on Solar. Could green ammonia decarbonise international shipping? Ricardo Energy & Environment**. [S.l: s.n.], 2019.

- BADWAL, S. P. S., GIDDEY, S., KULKARNI, A., *et al.* "Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications - A comprehensive review", **Applied Energy**, v. 145, p. 80–103, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.02.002>.
- BALDI, F., MORET, S., TAMMI, K., *et al.* "The role of solid oxide fuel cells in future ship energy systems", **Energy**, v. 194, 2020. DOI: 10.1016/j.energy.2019.116811. .
- BELCHIOR, C. R. P., MARQUES, C. H. "Analysis of a LNG Carrier Machinery System", 2014. .
- BENGTSSON, S., ANDERSSON, K., FRIDELL, E. "A comparative life cycle assessment of marine fuels: Liquefied natural gas and three other fossil fuels", **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment**, v. 225, n. 2, p. 97–110, 2011. DOI: 10.1177/1475090211402136. .
- BHAVANI, K., MURUGESAN, S. "Diesel to dual fuel conversion process development", **International Journal of Engineering and Technology (UAE)**, v. 7, n. 3, p. 306–310, 2018. DOI: 10.14419/ijet.v7i3.6.15121. .
- BIMCO & IBIA. **Bunkering Guide**. . [S.l: s.n.], 2018.
- BLIN, J., BRUNSCHWIG, C., CHAPUIS, A., *et al.* "Characteristics of vegetable oils for use as fuel in stationary diesel engines - Towards specifications for a standard in West Africa", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 580–597, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.018. .
- BOULOUGOURIS, E. K., CHRYSINAS, L. E. **LNG Fueled Vessels Design Training**. . Glasgow, [s.n.], 2015.
- BOUMAN, E. A., LINDSTAD, E., RIALLAND, A. I., *et al.* "State-of-the-art technologies, measures, and potential for reducing GHG emissions from shipping – A review", **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 52, p. 408–421, 2017. DOI: 10.1016/j.trd.2017.03.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2017.03.022>.
- BRITISH STANDARD. **ISO / FDIS 8217 Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels**. BSI Standards Publication. [S.l: s.n.], 2012
- BRYNOLF, S. **Environmental Assessment of Present and Future Marine Fuels**.

[S.l: s.n.], 2014.

BRYNOLF, S., TALJEGARD, M., GRAHN, M., *et al.* "Electrofuels for the transport sector: A review of production costs", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. July 2016, p. 1887–1905, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.288. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.288>.

BUREL, F., TACCANI, R., ZULIANI, N. "Improving sustainability of maritime transport through utilization of Liquefied Natural Gas (LNG) for propulsion", **Energy**, v. 57, n. February 1973, p. 412–420, 2013. DOI: 10.1016/j.energy.2013.05.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.002>.

CARLTON, J. "Ship Types, Duties, and General Characteristics", **Encyclopedia of Maritime and Offshore Engineering**, p. 1–20, 2018. DOI: 10.1002/9781118476406.emoe105. .

CARVALHO, F., MÜLLER-CASSERES, E., SZKLO, A., *et al.* **PERSPECTIVAS DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS MARÍTIMOS DE EMISSÃO NEUTRA DE CARBONO NO BRASIL - Produto 1: Descrição das Rotas Tecnológicas, Avaliação dos Desafios de Compatibilidade e Análise Comparativa de Combustíveis.** . [S.l: s.n.], 2020.

CASAS, Y., DEWULF, J., ARTEAGA-PÉREZ, L. E., *et al.* "Integration of Solid Oxide Fuel Cell in a sugar-ethanol factory: Analysis of the efficiency and the environmental profile of the products", **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 13, p. 1395–1404, 2011. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.04.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.04.018>.

CHONG, K. J., BRIDGWATER, A. V. "Fast Pyrolysis Oil Fuel Blend for Marine Vessels", **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 3, p. 677–684, 2014. DOI: 10.1002/ep. .

CRUZ, F. E. Da. **Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo : Avaliação Exergética e Custo de Produção.** 2010. 164 f. 2010.

DAN-BUNKERING. **CCAI Calculator.** 2020. Disponível em: <https://dan-bunkering.com/Pages/Solutions/Tools-and-specs/Tool-ccai.aspx>. Acesso em: 15 jun. 2020.

DE-TROYA, J. J., ÁLVAREZ, C., FERNÁNDEZ-GARRIDO, C., *et al.* "Analysing the

possibilities of using fuel cells in ships", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2853–2866, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.145..

DENIZ, C., ZINCIR, B. "Environmental and economical assessment of alternative marine fuels", **Journal of Cleaner Production**, v. 113, n. X, p. 438–449, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.11.089. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.089>.

DINCER, I., SIDDIQUI, O. **Ammonia Fuel Cells**. Amsterdam, Elsevier, 2020. v. 1.

DINU, O., ILIE, A. M. "Maritime vessel obsolescence, life cycle cost and design service life", **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 95, n. 1, p. 0–7, 2015. DOI: 10.1088/1757-899X/95/1/012067..

DNV GL. **Alternative Fuels Insight**. 2020a. Disponível em: <https://afi.dnvgl.com/>.

DNV GL. "Comparison of Alternative Marine Fuels", 2019a. Disponível em: https://sea-lng.org/wp-content/uploads/2019/09/19-09-16_Alternative-Marine-Fuels-Study_final_report.pdf.

DNV GL. "Maritime Forecast To 2050", **Energy Transition Outlook 2019**, p. 118, 2019b. .

DNV GL. "Methanol as marine fuel: Environmental benefits, technology readiness, and economic feasibility International Maritime Organization (IMO)", 2016. Disponível em: www.dnvgl.com.

DNV GL. "Part 6 Additional class notations Chapter 2 Propulsion, power generation and auxiliary systems", **Rules for Classification: Ships**, n. July, 2020b. .

DNV GL. **Study on the use of Fuel Cells in Shipping**. . [S.l: s.n.], 2017.

DOGDIBEOVIC, E., FUKUYAMA, Y., TUCKER, M. C. "Ethanol internal reforming in solid oxide fuel cells: A path toward high performance metal-supported cells for vehicular applications", **Journal of Power Sources**, v. 449, n. October 2019, p. 227598, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227598. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227598>.

EARL, T., AMBEL, C. C., HEMMING, B., *et al.* "Roadmap to decarbonising European Shipping", **Transport & Environment**, p. 22, 2018. .

EL-GOHARY, M. M. "The future of natural gas as a fuel in marine gas turbine for LNG

carriers", **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part M: Journal of Engineering for the Maritime Environment**, v. 226, n. 4, p. 371–377, 2012. DOI: 10.1177/1475090212441444. .

ELLIS, J., TANNEBERGER, K. **Study on the use of ethyl and methyl alcohol as alternative fuels in shipping**. . [S.l: s.n.], 2015.

EMBRAPA. **Manual sobre o Uso da Escala TRL / MRL**. Embrapa. [S.l: s.n.], 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço Energético Nacional 2020: Ano base 2019**. Rio de Janeiro : EPE. [S.l: s.n.], 2020.

ENGMAN, M. A., HARTIKKA, T., HONKANEN, M., *et al.* **Hydrotreated vegetable oil (HVO) - premium renewable biofuel for diesel engines**. . Espoo, [s.n.], 2014.

EPE. **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2019**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020.
Disponível em: [http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis - boletins periódicos/Análise de Conjuntura - Ano 2013.pdf](http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Análise%20de%20Conjuntura%20dos%20Biocombustiveis%20-%20boletins%20peri%C3%B3dicos/Análise%20de%20Conjuntura%20-%20Ano%202013.pdf).

EPE. **PDE 2029 : GÁS NATURAL Infraestrutura e Oferta de Gás Natural**. . [S.l: s.n.], 2019.

ERDEMIR, D., DINCER, I. "A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: Challenges and solutions", **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 4, p. 4827–4834, 2021. DOI: 10.1002/er.6232. .

ERKKILÄ, K., NYLUND, N. O., HULKKONEN, T., *et al.* "Emission performance of paraffinic HVO diesel fuel in heavy duty vehicles", **SAE Technical Papers**, n. x, 2011. DOI: 10.4271/2011-01-1966. .

FAO. **Code of practice for the storage and transport of edible fats and oils in bulk**. . [S.l: s.n.], 2015.

FEVRE, C. Le. **A review of demand prospects for LNG as a marine transport fuel**. [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.26889/9781784671143>.

FLORENTINUS, A., HAMELINCK, C., BOS, A. van den, *et al.* "Potential of biofuels for shipping", v. 31, n. January, p. 1–114, 2012. .

FORD, M. C. **A master guide to: using oil fuel onboard ships**. . Londres, [s.n.], 2012.

FU, J. "Flash points measurements and prediction of biofuels and biofuel blends with aromatic fluids", **Fuel**, v. 241, n. December 2018, p. 892–900, 2019. DOI:

10.1016/j.fuel.2018.12.105..

FUN-SANG CEPEDA, M. A., PEREIRA, N. N., KAHN, S., *et al.* "A review of the use of LNG versus HFO in maritime industry", **Marine Systems and Ocean Technology**, v. 14, n. 2–3, p. 75–84, 2019. DOI: 10.1007/s40868-019-00059-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40868-019-00059-y>.

GALINDO, R. F., BARBOSA CORTEZ, L. A., TEIXEIRA FRANCO, T. "Ternary Blends of Renewable Fast Pyrolysis Bio-Oil, Advanced Bioethanol, and Marine Gasoil as Potential Marine Biofuel", **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1530–1537, 2020. DOI: 10.1002/ceat.202000082. .

GE, J., WANG, X. "Techno-economic study of LNG diesel power (dual fuel) ship", **WMU Journal of Maritime Affairs**, v. 16, n. 2, p. 233–245, 2017. DOI: 10.1007/s13437-016-0120-x. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s13437-016-0120-x>.

GEA. **Concepts and High Performance Equipment for the Engine Room from GEA Westfalia Separator Time for a New Generation.** . [S.l: s.n.], 2012.

GILBERT, P., WALSH, C., TRAUT, M., *et al.* "Assessment of full life-cycle air emissions of alternative shipping fuels", **Journal of Cleaner Production**, v. 172, n. 2018, p. 855–866, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.165. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.165>.

GREEN CAR CONGRESS. **Shipping industry eyeing hydrogen fuel cells as possible pathway to emissions reduction; work by Germanischer Lloyd and DNV.** 2012. Disponível em: <https://www.greencarcongress.com/2012/09/h2shipping-20120907.html>. Acesso em: 10 dez. 2020.

GREEN CAR CONGRESS. **Wärtsilä supplying liquid bio-fuel powered main engines for new Finnish cargo vessel.** 2011. Disponível em: <https://www.greencarcongress.com/2011/07/lbf-20110704.html>. Acesso em: 27 dez. 2020.

HANSSON, J., BRYNOLF, S., FRIDELL, E., *et al.* "The potential role of ammonia as marine fuel-based on energy systems modeling and multi-criteria decision analysis", **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 8, p. 10–14, 2020. DOI: 10.3390/SU12083265. .

HANSSON, J., FRIDELL, E., BRYNOLF, S. "On the potential of ammonia as fuel for

shipping – A synthesis of knowledge.", **Lighthouse reports**, 2020. Disponível em: https://www.lighthouse.nu/sites/www.lighthouse.nu/files/rapport_ammoniak.pdf.

HASSAN, S. Z., LI, H., KAMAL, T., *et al.* "Fuel Cell/Electrolyzer/Ultra-capacitor hybrid power system: Focus on integration, power control and grid synchronization", **Proceedings of 2016 13th International Bhurban Conference on Applied Sciences and Technology, IBCAST 2016**, p. 231–237, 2016. DOI: 10.1109/IBCAST.2016.7429882. .

HE, Z., CUI, M., QIAN, Q., *et al.* "Synthesis of liquid fuel via direct hydrogenation of CO₂", **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 116, n. 26, p. 12654–12659, 2019. DOI: 10.1073/pnas.1821231116. .

HEINZEL, J., CERVI, M., HOFFMAN, D., *et al.* **Fuel Cell System Models for U.S. Navy Shipboard Application**. . Philadelphia, [s.n.], 2005.

HUANG, Yongcheng, LI, Y., HAN, X., *et al.* "Investigation on fuel properties and engine performance of the extraction phase liquid of bio-oil/biodiesel blends", **Renewable Energy**, v. 147, p. 1990–2002, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.10.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.028>.

HUANG, Youmin. **Conversion of a Pilot Boat to Operation on Methanol**. 2015. 67 f. CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2015.

IEA. **Biofuels for the marine shipping sector**. . [S.l: s.n.], 2017. Disponível em: <http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2013/05/Marine-biofuel-report-final-Oct-2017.pdf>0Ahttps://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2018/02/Marine-biofuel-report-final-Oct-2017.pdf.

IMO. **Fourth IMO Greenhouse Gas Study: Executive Summary**. . Londres, [s.n.], 2020.

IMO. **INITIAL IMO STRATEGY ON REDUCTION OF GHG EMISSIONS FROM SHIPS**. . Londres, [s.n.], 2018.

IMO. "The 2020 global sulphur limit: FAQ", **International Maritime Organization**, n. January, p. 1–5, 2016. Disponível em: http://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/GHG/Documents/FAQ_2020_English.pdf.

INTERNATIONAL TRANSPORT FORUM - OECD. **Decarbonising Maritime**

Transport Case-Specific Policy Analysis. . [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <https://www.itf-oecd.org/sites/default/files/docs/decarbonising-maritime-transport.pdf>.

IPCC. **Climate Change 2014 - Synthesis Report.** [S.l: s.n.], 2014. v. 218.

IPCCC. "Climate Change and Land - Technical Summary", 2019. .

JIMÉNEZ ESPADAFOR, F., TORRES GARCÍA, M., BECERRA VILLANUEVA, J., *et al.* "The viability of pure vegetable oil as an alternative fuel for large ships", **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 14, n. 7, p. 461–469, 2009. DOI: 10.1016/j.trd.2009.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2009.05.005>.

KASS, M., ABDULLAH, Z., BIDDY, M., *et al.* **Understanding the Opportunities of Biofuels for Marine Shipping. Oak Ridge National Laboratory.** [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <https://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub120597.pdf>.

KESIEME, U., PAZOUKI, K., MURPHY, A., *et al.* "Biofuel as an alternative shipping fuel: technological, environmental and economic assessment", **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 4, p. 899–909, 2019. DOI: 10.1039/C8SE00466H. .

KIM, H. **A case study : an economic evaluation of liquified natural gas (LNG) fuel for new ships of Korean ship owners A Case Study : An Economic Evaluation of Liquefied Natural Gas (LNG) Fuel for New Ships.** 2017. 2017.

KIM, K., ROH, G., KIM, W., *et al.* "A preliminary study on an alternative ship propulsion system fueled by ammonia: Environmental and economic assessments", **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 8, n. 3, 2020. DOI: 10.3390/jmse8030183. .

KOBAYASHI, H., HAYAKAWA, A., SOMARATHNE, K. D. K. A., *et al.* "Science and technology of ammonia combustion", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 1, p. 109–133, 2019. DOI: 10.1016/j.proci.2018.09.029. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>.

KUMM, W., LISLE, H. L. J. **Feasibility Study of Repowering the USCGC VINDICATOR (WMEC-3) With Modular Diesel Fueled Direct Fuel Cells.** . [S.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a337901.pdf>. , 1997

LABECKI, L., CAIRNS, A., XIA, J., *et al.* "Combustion and emission of rapeseed oil blends in diesel engine", **Applied Energy**, v. 95, p. 139–146, 2012. DOI:

10.1016/j.apenergy.2012.02.026. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.026>.

LAGOUVARDOU, S., PSARAFTIS, H. N., ZIS, T. "A literature survey on market-based measures for the decarbonization of shipping", **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 10, 2020. DOI: 10.3390/SU12103953. .

LAPUERTA, M., VILLAJOS, M., AGUDELO, J. R., *et al.* "Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines", **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 12, p. 2406–2411, 2011. DOI:

10.1016/j.fuproc.2011.09.003. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.09.003>.

LEHTO, J., OASMAA, A., SOLANTAUSTA, Y., *et al.* "Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils", **VTT Publications**, n. 87, p. 79, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>. .

LEWIS, J. "Fuels Without Carbon: Prospects and the Pathway Forward for Zero-Carbon Hydrogen and Ammonia Fuel", **Ammonia Energy Association**, n. December, 2018. .

LIN, C. Y. "Effects of biodiesel blend on marine fuel characteristics for marine vessels", **Energies**, v. 6, n. 9, p. 4945–4955, 2013a. DOI: 10.3390/en6094945. .

LIN, C. Y. "Strategies for promoting biodiesel use in marine vessels", **Marine Policy**, v. 40, n. 1, p. 84–90, 2013b. DOI: 10.1016/j.marpol.2013.01.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2013.01.003>.

LONGARELA-ARES, Á., CALVO-SILVOSA, A., PÉREZ-LÓPEZ, J. B. "The influence of economic barriers and drivers on energy efficiency investments in maritime shipping, from the perspective of the principal-agent problem", **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 19, p. 1–42, 2020. DOI: 10.3390/su12197943. .

MA, Q., PENG, R. R., TIAN, L., *et al.* "Direct utilization of ammonia in intermediate-temperature solid oxide fuel cells", **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 11, p. 1791–1795, 2006. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.08.012. .

MACHADO, G. V., ACHÃO, C. da C. L., FARIA, G. V. R., *et al.* **Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol**. . [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>.

MAN DIESEL & TURBO. "Using Methanol Fuel in the MAN B&W ME-LGI Series",

p. 1–16, 2014. Disponível em: <https://www.mandieselturbo.com/docs/default-source/shopwaredocuments/using-methanol-fuel-in-the-man-b-w-me-lgi-series.pdf>.

MAN ENERGY SOLUTIONS. **Engineering the future Future in the: Two-stroke Green-Ammonia Engine**. . [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: https://marine.man-es.com/docs/librariesprovider6/test/engineering-the-future-two-stroke-green-ammonia-engine.pdf?sfvrsn=7f4dca2_4.

MARITIME KNOWLEDGE CENTRE. **Final Report - Framework CO2 reduction in shipping**. . [S.l: s.n.], 2017.

MATHEW, B. C., THANGARAJA, J. "Material Compatibility of Fatty Acid Methyl Esters on Fuel Supply System of CI Engines", **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 5, p. 11678–11685, 2018. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.02.137. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.137>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.063>.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA SECRETARIA. **Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural**. . [S.l: s.n.], 2019.

MOHD NOOR, C. W., NOOR, M. M., MAMAT, R. "Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. June, p. 127–142, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.05.031. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.031>.

MOKHATAB, S., MAK, J. Y., VALAPPIL, J. V., *et al.* **Handbook of Liquefied Natural Gas**. [S.l: s.n.], 2013.

NAZZAL, I. T. "Experimental Study Of Vegetable Oil -Diesel Blends On The performance Of Compression Ignition Engine", v. 4, n. 2, p. 33–44, 2011. .

NESTE. **Neste Renewable Diesel Handbook**. . Espoo, [s.n.], 2020.

NO, S. Y. "Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines - A review", **Fuel**, v. 115, p. 88–96, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.001>.

- NO, S. Y. "Application of straight vegetable oil from triglyceride based biomass to IC engines – A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, n. December 2015, p. 80–97, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.007>.
- OGUNKUNLE, O., AHMED, N. A. "Exhaust emissions and engine performance analysis of a marine diesel engine fuelled with Parinari polyandra biodiesel–diesel blends", **Energy Reports**, v. 6, p. 2999–3007, 2020. DOI: 10.1016/j.egyr.2020.10.070. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.10.070>.
- PARK, N. K., PARK, S. K. "A study on the estimation of facilities in LNG bunkering terminal by Simulation-Busan port case", **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 7, n. 10, 2019. DOI: 10.3390/jmse7100354. .
- PATEL, S., SHRIVASTAVA, N. "Use of Vegetable Oil as a Fuel in Diesel Engine—A Review", **Springer Proceedings in Energy**, p. 241–259, 2017. DOI: 10.1007/978-3-319-47257-7_22. .
- PATUSCO, J. A. M. **NOTA TÉCNICA CGEI nº 01 /98 22/09/98**. 1998.
- ELETRICIDADE NO BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL - BEN. Disponível em: <https://ecen.com/eee11/eletrben.htm#:~:text=A tonelada equivalente de petróleo,%2C de 10800 kcal%2Fkg>.
- PAULAUSKIENE, T., BUCAS, M., LAUKINAITE, A. "Alternative fuels for marine applications: Biomethanol-biodiesel-diesel blends", **Fuel**, v. 248, n. February, p. 161–167, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.082. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.082>.
- PETROBRAS. **Diesel renovável traz mais qualidade, competição e sustentabilidade para o segmento de biocombustíveis no Brasil**. 2020. Artigo. 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?gclid=EAIaIQobChMI_92s05vn7gIViQiRCh0mKgOuEAAYASAAEgL30vD_BwE.
- PETROBRÁS. **Óleos combustíveis marítimos - Informações Técnicas**. . [S.l: s.n.], 2019.
- RACHOW, M., LOEST, S., BRAMASTHA, A. D. "Analysis of the Requirement for

the Ships Using Methanol as Fuel", **International Journal of Marine Engineering Innovation and Research**, v. 3, n. 2, 2018. DOI: 10.12962/j25481479.v3i2.4054. .

RAKOPOULOS, D. C., RAKOPOULOS, C. D., GIAKOUMIS, E. G. "Impact of properties of vegetable oil , bio-diesel , ethanol and n -butanol on the combustion and emissions of turbocharged HDDI diesel engine operating under steady and transient conditions", **FUEL**, v. 156, p. 1–19, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.04.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.021>.

RATHMANN, R., SZKLO, A., SCHAEFFER, R. "Targets and results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program - Has it reached the Promised Land?", **Applied Energy**, v. 97, p. 91–100, 2012. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.021. .

ROYAL INSTITUTION OF NAVAL ARCHITECTS. **Significant Ships of 2019**. [S.l: s.n.], 2019.

RUTZ, D., JANSSEN, R., REUMERMAN, P., *et al.* **Technical options for retrofitting industries with bioenergy**. 1. ed. Munich, [s.n.], 2020.

SCHNEIDER, J., DIRK, S., SCHNEIDER, J., *et al.* **ZEMShip**. . [S.l: s.n.], 2010.

SERRA, P., FANCELLO, G. "Towards the IMO's GHG goals: A critical overview of the perspectives and challenges of the main options for decarbonizing international shipping", **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 8, 2020. DOI: 10.3390/su12083220. .

SHERIFF, A. M., TALL, A. **Assessment of ammonia ignition as a maritime fuel , using engine experiments and chemical kinetic simulations**. 2019. 122 f. World Maritime University, 2019.

SHIP TECHNOLOGY. **Viking Lady Offshore Supply Vessel**. 2009. Disponível em: <https://www.greencarcongress.com/2012/09/h2shipping-20120907.html>. Acesso em: 10 dez. 2020.

SI, Z., ZHANG, X., WANG, C., *et al.* "An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds", **Catalysts**, v. 7, n. 6, p. 1–22, 2017. DOI: 10.3390/catal7060169. .

SMITH, T. W. P., JALKANEN, J. P., ANDERSON, B. A., *et al.* **Third IMO Greenhouse Gas Study 2014. International Maritime Organization (IMO)**. [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Docu>

ments/Third Greenhouse Gas Study/GHG3 Executive Summary and Report.pdf.

SOCOLOW, R., DESMOND, M., AINES, R., *et al.* **Direct Air Capture of CO₂ with chemicals: a technology assessment for the APS panel on public affairs.** American Physical Society - Panel on Public Affairs. [S.l: s.n.], 2011.

SVANBERG, M., ELLIS, J., LUNDGREN, J., *et al.* "Renewable methanol as a fuel for the shipping industry", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. June, p. 1217–1228, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.058. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.058>.

TAYLOR, D. A. **Introduction to Marine Engineering.** Second Edition. Wiltshire, [s.n.], 1996.

TIJMENSEN, M. J. A., FAALJ, A. P. C., HAMELINCK, C. N., *et al.* "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification", **Biomass and Bioenergy**, v. 23, n. 2, p. 129–152, 2002. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00037-5. .

TIWARI, A. "Converting a Diesel Engine to Dual-Fuel Engine Using Natural Gas", **International Journal of Energy Science and Engineering**, v. 1, n. 5, p. 163–169, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.2.29781.93926. Disponível em: <http://www.aiscience.org/journal/ijesehttp://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>.

TORRES-GARCÍA, M., GARCÍA-MARTÍN, J. F., JIMÉNEZ-ESPADA FOR AGUILAR, F. J., *et al.* "Vegetable oils as renewable fuels for power plants based on low and medium speed diesel engines", **Journal of the Energy Institute**, n. xxxx, 2019. DOI: 10.1016/j.joei.2019.08.006. .

TRAN, T. N., DANG, V. U., NGUYEN, D. A. "A Study on Reasonable Ratios of Vegetable Oils and Diesel Oil in Mixed Fuel Used as an Alternative Fuel for Marine Diesel Engines in Vietnam", **Applied Mechanics and Materials**, v. 889, p. 244–253, 2019. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.889.244. .

UMAS. "Techno-economic assessment of zero-carbon fuels", n. March, 2020. .

UNCTAD. **Review of Maritime Transport 2020.** . [S.l: s.n.], 2020. Disponível em: https://unctad.org/system/files/official-document/rmt2020_en.pdf.

UNITED NATIONS. **Chapter 17: Shipping.** . [S.l: s.n.], 2016.

- US DEPARTMENT OF ENERGY. "Technology Readiness Assessment Guide", **SpringerReference**, p. 73, 2011. Disponível em:
http://www.springerreference.com/index/doi/10.1007/SpringerReference_24357.
- USHAKOV, S., LEFEBVRE, N. "Assessment of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) Applicability as an Alternative Marine Fuel Based on Its Performance and Emissions Characteristics", **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, v. 12, n. 2, p. 4–12, 2019. DOI: 10.4271/04-12-02-0007. .
- VAN UY, D., THE NAM, T. "Fuel Continuous Mixer - an Approach Solution to Use Straight Vegetable Oil for Marine Diesel Engines", **TransNav, the International Journal on Marine Navigation and Safety of Sea Transportation**, v. 12, n. 1, p. 151–157, 2018. DOI: 10.12716/1001.12.01.17. .
- VERTONHA, M. T., DELGADO, L. A., LUKASIEWICZ, G. V. B. "Characterization of the Physicochemical Properties of Different Biodiesel Samples", **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, n. spe, 2018. DOI: 10.1590/1678-4324-smart-2018000560. .
- VESES, A., LÓPEZ, J. M., GARCÍA, T., *et al.* "Prediction of elemental composition, water content and heating value of upgraded biofuel from the catalytic cracking of pyrolysis bio-oil vapors by infrared spectroscopy and partial least square regression models", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, n. February, p. 102–110, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.03.010. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.010>.
- VESES, Alberto, MARTÍNEZ, J. D., CALLÉN, M. S., *et al.* "Application of upgraded drop-in fuel obtained from biomass pyrolysis in a spark ignition engine", **Energies**, v. 13, n. 8, p. 1–15, 2020. DOI: 10.3390/en13082089. .
- WAN, Z., TAO, Y., SHAO, J., *et al.* "Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells", **Energy Conversion and Management**, v. 228, n. December 2020, p. 113729, 2021. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113729. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113729>.
- WANG, Y. D., AL-SHEMMERI, T., EAMES, P., *et al.* "An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil", **Applied Thermal Engineering**, v. 26, n. 14–15, p. 1684–1691, 2006. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2005.11.013. .

WARTSILA. **WÄRTSILÄ LOW-SPEED DUAL-FUEL SOLUTION**. . [S.l: s.n.], 2014. Disponível em: <https://www.wartsila.com/>.

WEI, H. K. "Comparative study of emissions of heavy fuel oil and liquified natural gas as maritime fuels by life cycle analysis", **Rio Oil and Gas Expo and Conference**, v. 20, n. 2020, p. 319–320, 1 dez. 2020. DOI: 10.48072/2525-7579.rog.2020.319. Disponível em: <https://biblioteca.ibp.org.br/riooilegas/pt-BR/search/39705?exp=>.

WHITEHOUSE, S., POULSEN, J. "Life Cycle GHG Emission Study on the Use of LNG as Marine Fuel", **Report**, p. 158, 2019. .

WINNES, H., FRIDELL, E., HANSSON, J. "Biofuels for low carbon shipping", n. August, 2019. .

WOODYARD, D. **Pounders Marine Diesel Engines and Gas Turbines**. Burlington, Elsevier, 2009. v. 9.

WORLD FUEL SERVICES. "ISO 8217:2017 Tables 1 & 2 Fuel Standard for marine distillate fuels and for marine residual fuels", p. 0–1, 2019. Disponível em: <https://goo.gl/PaxhCo>.