



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
Área de Concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

NELLY VANESSA PÉREZ RANGEL

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL HIDROGENADO  
(HVO): ASPECTOS EXERGOECONÔMICOS E EXPERIMENTAIS**

Itajubá, MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
Área de Concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

NELLY VANESSA PÉREZ RANGEL

ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL HIDROGENADO (HVO):  
ASPECTOS EXERGOECONÔMICOS E EXPERIMENTAIS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos à obtenção do Título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

Orientador: Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez  
Coorientador: Prof. Dr. César Adolfo Rodríguez Sotomonte

Itajubá, MG  
2025

Nelly Vanessa Pérez Rangel

**ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ÓLEO VEGETAL HIDROGENADO (HVO):  
ASPECTOS EXERGOECONÔMICOS E EXPERIMENTAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal  
de Itajubá como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do Título de  
Doutora em Engenharia Mecânica.

Aprovado em \_\_\_ de \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez (Orientador)  
Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

---

Prof. Dr. César Adolfo Rodríguez Sotomonte (Coorientador)  
Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA

---

Profa. Dra. Claudia Gonçalves de Azevedo  
Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho –  
UNESP

---

Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna  
Universidade Estadual Paulista - Júlio de Mesquita Filho –  
UNESP

---

Prof. Dr. Victor Eduardo de Mello Valerio  
Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

---

Prof. Dr. Rafael Silva Capaz  
Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI

---

Itajubá, MG

2025

## DEDICATÓRIA

A Deus todo-poderoso e à sua Santíssima Mãe, que também é a minha mãe.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça de realizar e concluir este doutorado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Christian J. Coronado R., por ter me acolhido como orientanda e pela paciência e orientação dedicadas ao longo de todo o desenvolvimento desta tese. Ao meu coorientador, Prof. Dr. César A. Rodríguez, pela atenção constante e pelo apoio nas diversas etapas do trabalho.

À minha mãe, à minha irmã, à minha querida tia, que também é minha madrinha e xará, e a todos os familiares que sempre me ofereceram seu apoio ao longo desta jornada.

Ao Prof. Dr. José Augusto e a toda a equipe do Laboratório de Catálise Heterogênea (LabCat) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), pelo acolhimento cordial e pela oportunidade de adquirir o treinamento inicial na preparação de catalisadores.

Ao Prof. Dr. Jorge Ancheyta J., por me receber no Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), no México, para a realização de um estágio de curta duração sob sua orientação. Agradeço pela experiência enriquecedora, pela generosidade no compartilhamento de seus conhecimentos e pela oportunidade de interagir com toda sua equipe. Também sou grata a todos do IMP que me apoiaram com atenção e hospitalidade durante minha estadia.

Ao Prof. Dr. Juan J. Hernández A. e ao Prof. Dr. Magín Lapuerta A., por me acolherem na Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), na Espanha, durante o doutorado sanduíche, e por todo o apoio ao longo dessa valiosa experiência. Ao Prof. Dr. Laureano Canoira da Universidad Politécnica de Madrid que amavelmente disponibilizou a autoclave para realizar os ensaios de hidrotratamento e síntese hidrotermal. À Chari, Indira, Pedro, Javier, Iván, Ángel, Pepe, Sara, Diego, Laura e a todos os professores e pesquisadores do *Grupo de Combustibles y Motores*, com quem compartilhei momentos acadêmicos e pessoais muito especiais.

Aos colegas e amigos do Grupo de Estudos em Tecnologia de Conversão de Energia (GETEC), Túlio, Gustavo, Gabriel, Roberto, Luís Filipe, Luís Pedro e David, pela amizade, companheirismo e apoio cotidiano.

Ao Prof. Dr. Yohan A. Díaz M., à sua esposa Haylemar e à sua família — Dona Xiomara, Roxali e Carmen — pela amizade generosa e acolhida fraterna desde o meu primeiro dia em Itajubá. À Claudina, pelo carinho e suporte moral durante esta trajetória.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento desta tese por meio da bolsa de doutorado – Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro que viabilizou o doutorado sanduíche (SWE) na Espanha.

Ao CNPq e à FUNDEP (Projeto ROTA 2030 nº 27192\*62), pelo financiamento desta pesquisa.

À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), pelo ambiente acadêmico e institucional de excelência.

A todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho, minha sincera gratidão.

“Initium sapientiae timor domini”

Vulgata, Provérbios, IX, 10

## RESUMO

**Pérez-Rangel, N. V. (2025), *Análise da produção de óleo vegetal hidrogenado (HVO): aspectos exergoeconômicos e experimentais*. – Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá.**

A crescente demanda por combustíveis de menor impacto ambiental e o avanço de políticas climáticas internacionais e nacionais têm intensificado o interesse por biocombustíveis capazes de substituir o diesel fóssil sem necessidade de adaptações tecnológicas. Dentre essas alternativas, o óleo vegetal hidrotratado (HVO) destaca-se por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, maior estabilidade e compatibilidade com a infraestrutura existente. No entanto, sua produção em escala industrial ainda enfrenta desafios técnicos e econômicos significativos, sobretudo no contexto brasileiro, onde a rota permanece em estágio inicial de implementação. Nesse cenário, esta tese investiga a viabilidade técnica e exergoeconômica da produção de HVO, combinando simulação computacional e experimentação em laboratório. Este trabalho desenvolveu um modelo detalhado do processo de hidrotratamento (HDT) no software Aspen Plus, considerando uma planta com capacidade de produção de 86.545 t/ano de HVO a partir de óleo de palma. A análise exergoeconômica permitiu estimar os custos de capital anualizados, operacionais e o custo manufatura exergético (CMex) para o HVO e para os hidrocarbonetos coprodutos. Complementarmente, foram conduzidos experimentos de HDT com catalisadores bimetálicos, NiMo e CoMo aditivados em diferentes suportes, bem como a avaliação de matérias-primas alternativas, como óleo pirolítico de pneu e óleo recuperado de águas residuais. Os resultados apontam que o processo apresenta elevadas irreversibilidades no reator (81,5%) e nas colunas de destilação (11,36%), indicando que melhorias termodinâmicas devem se concentrar nesses equipamentos. Do ponto de vista econômico, o custo do óleo vegetal mostrou-se o principal determinante do CMex, respondendo por cerca de 70–75% do custo total. A análise de Monte Carlo evidenciou baixa probabilidade de lucro nas condições avaliadas, VPL predominantemente negativo com necessidade de preços de venda superiores aos históricos do diesel fóssil. A valorização dos coprodutos e a redução do custo da matéria-prima surgem como fatores essenciais para viabilizar a rota. No



âmbito experimental, observou-se que o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou melhor desempenho na saturação e melhoria das propriedades do óleo pirolítico. Os resultados reforçam o potencial técnico do HVO, mas evidenciam que sua viabilidade econômica depende de avanços tecnológicos, otimização catalítica, diversificação de matérias-primas e mecanismos de incentivo que reduzam os custos de produção.

**Palavras-chave:** HVO, Exergoeconomia, Hidrotratamento, Simulação de processo.

## ABSTRACT

N. V. Pérez-Rangel. ***Analysis of hydrotreated vegetable oil (HVO) production: exergoeconomic and experimental aspects.*** – PhD Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering. Area of Concentration: Thermals, Fluids, and Flow Machinery) – Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Itajubá, Brazil.

The growing demand for fuels with reduced environmental impact, together with the expansion of national and international climate policies, has intensified interest in biofuels capable of replacing fossil diesel without requiring technological adaptation. Among these alternatives, hydrotreated vegetable oil (HVO) stands out due to its physicochemical properties similar to mineral diesel, as well as its higher stability and full compatibility with existing infrastructure. However, its large-scale production still faces significant technical and economic challenges, particularly in the Brazilian context, where this route remains at an early stage of implementation. In this scenario, this thesis investigates the technical and exergoeconomic feasibility of HVO production by integrating process simulation and laboratory experimentation. A detailed hydrodeoxygenation (HDT) process model was developed in Aspen Plus, considering a plant with a production capacity of 86,545 t/year of HVO from palm oil. The exergoeconomic assessment enabled the estimation of annualized capital costs, operating costs, and the exergy-based manufacturing cost (CMex) for both HVO and the hydrocarbon coproducts. Complementarily, HDT experiments were conducted using bimetallic NiMo and CoMo catalysts supported on different materials, along with the evaluation of alternative feedstocks such as tire pyrolysis oil and oil recovered from wastewater. The results indicate that the process exhibits high irreversibilities in the reactor (81.5%) and in the distillation columns (11.36%), suggesting that thermodynamic improvements should focus on these units. From an economic perspective, vegetable oil cost was identified as the main determinant of CMex, accounting for approximately 70–75% of total costs. The Monte Carlo analysis revealed a low probability of profitability under the evaluated conditions, with a predominantly negative NPV and a requirement for selling prices exceeding historical fossil diesel values. The valorization of coproducts and the reduction of feedstock costs emerge as key factors for improving the competitiveness of the route. Experimentally, the NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst exhibited superior performance in hydrogenation and

enhancement of the properties of pyrolytic oil. Overall, the results highlight the technical potential of HVO while demonstrating that its economic feasibility depends on technological advancements, catalyst optimization, diversification of feedstocks, and incentive mechanisms capable of reducing production costs.

**Keywords:** HVO, Exergoeconomics, Hydrotreatment, Process simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Preço de mercado do diesel renovável HVO (UCO) ARA (US\$/ton).....	39
Figura 2. Preço de mercado do diesel renovável HVO (UCO), Califórnia (US\$/ton). 40	
Figura 3. Comparação de custos entre biocombustíveis avançados, biocombustíveis convencionais e combustíveis fósseis.....	45
Figura 4. Densidade energética de alguns biocombustíveis em função da relação ..	50
Figura 5 - a) Principais países produtores de biocombustíveis avançados; b) Participação na produção mundial dos principais biocombustíveis.....	51
Figura 6. Síntese de biocombustíveis <i>drop-in</i> a partir de diferentes matérias-primas. ....	52
Figura 7. As três principais vias de hidrotratamento.....	56
Figura 8. Configuração interna dos reatores de HDT: a) reator de leito fixo e b) do reator de leito móvel.....	57
Figura 9. Divisão da planta de HDT segundo os processos principais.....	69
Figura 10. Diagrama do processo de hidrotratamento de óleo de palma para a produção de HVO no software Aspen Plus .....	70
Figura 11. Diagrama físico da planta produção de HVO a partir do óleo de palma...	81
Figura 12 Diagrama funcional da planta de produção de HVO. ....	90
Figura 13. Autoclave de aço inoxidável Burton-Corblin. a) Vista frontal, b) vista lateral, c) controlador remoto de temperatura e pressão, d) vaso de aço inox de capacidade de 1 litro.....	110
Figura 14. Reator de vidro implementado na sintetizado por precipitação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	111
Figura 15. Difratorômetro de raios X, marca Philips modelo X'Pert MPD. ....	112
Figura 16. Microscópio de emissão de campo, GeminiSEM 500 de alta resolução. ....	113
Figura 17. Amostras coletadas da estação de tratamento de águas residuais. a) Amostra como recebida, b) fase mais sólida da amostra, c) fase líquida.....	114
Figura 18. Tratamento das amostras com solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 80 °C. (a) Início do processo de aquecimento com ácido; (b) aspecto final da amostra após o tratamento. ....	114

Figura 19. Amostras de óleo pirolítico: (a) como recebida; (b) após centrifugação; (c) fases separadas. ....	115
Figura 20. Equipamentos usados nas medições de massa específica e poder calorífico. ....	117
Figura 21. Participação percentual de irreversibilidades por equipamento. ....	121
Figura 22. Comparação da Receita Anual entre cenários otimista, base e pessimista para diferentes taxas de taxas de desconto (8, 12, 15 e 18%). ....	131
Figura 23. (a) Histograma do custo CMex; (b) Curva de probabilidade acumulada do CMex para a planta de HVO. ....	134
Figura 24. Distribuição Monte Carlo das contribuições relativas ao $C_{HVO}$ ....	134
Figura 25. Estimativa do lucro e ponto de <i>break-even</i> em função do preço de venda do HVO. ....	135
Figura 26. Probabilidade da RA ser positiva em função do preço de venda do HVO, considerando diferentes porcentagens de preço dos HCs em relação ao HVO. ....	136
Figura 27. Probabilidade acumulada do <i>payback</i> descontado para diferentes relações do preço de venda dos HCs respeito do preço de venda do HVO ....	136
Figura 28. Imagens de SEM-EDX da zeólita SAPO-34: (a) não calcinada com Teflon (0c-1t), (b) calcinada com Teflon (1c-1t), (c) não calcinada sem Teflon (0c-0t) e (d) calcinada sem Teflon (1c-0t). ....	138
Figura 29. Imagens de SEM-EDX dos suportes $TiO_2$ e $Al_2O_3$ . ....	139
Figura 30. Fração oleosa das amostras de águas e lodos residuais tratadas com $H_2SO_4$ . ....	140
Figura 31. Amostras após o HDT. (a) Turbidez observada a baixa temperatura; (b) Separação de fases do óleo pirolítico após o HDT com $NiMo/Al_2O_3$ . ....	142

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais estudos sobre simulações de produção de HVO: softwares, modelos termodinâmicos, matérias-primas e condições operacionais.....	33
Tabela 2. Principais companhias produtoras de HVO e suas respectivas matérias-primas. ....	44
Tabela 3. Parâmetros normativos e métodos de análise para o HVO segundo a ANP (Resolução nº 842/2021).....	47
Tabela 4. Especificações típicas do diesel, biodiesel e HVO. ....	60
Tabela 5. Distribuição de produtos utilizada na simulação do HDT do óleo de palma no reator RHDT (RYield). ....	73
Tabela 6. Reações envolvidas na conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos. ....	74
Tabela 7. Frações molares dos componentes da corrente gasosa do HDT antes do adoçamento.....	77
Tabela 8. Composição molar e propriedades dos fluxos do processo da planta de HVO. ....	82
Tabela 9. Exergia química padrão das principais substâncias do processo. ....	88
Tabela 10. Estimativas dos custos componentes do investimento total de capital da planta (TCI) ....	100
Tabela 11. Intervalos de Cálculo para o OPEX. ....	101
Tabela 12. Parâmetros considerados no cálculo do VPL.....	105
Tabela 13. Características termodinâmicas da planta de produção.....	118
Tabela 14. Irreversibilidades dos equipamentos da planta de produção de HVO... ..	122
Tabela 15. Classificação das Estimativas de Custos Segundo Nível de Maturidade e Faixa de Precisão.....	123
Tabela 16. Estimativa de custo de compra dos trocadores de calor da planta de produção de HVO.....	124
Tabela 17. Estimativa de custo de compra dos vasos de pressão e/ou separadores .....	124
Tabela 18. Estimativa de custo de compra das torres de processo (colunas).....	125
Tabela 19. Estimativa de custo de compra da caldeira .....	125
Tabela 20. Estimativa de custo de compra das bombas. ....	125
Tabela 21. Estimativa de custo de compra de outros equipamentos .....	126

Tabela 22. Utilidades da planta de produção de HVO, e faixa de custos de cada utilidade.....	127
Tabela 23. Matérias-primas da planta de produção de HVO, e faixa de custos.....	127
Tabela 24. Valorização econômica do coproduto da produção de HVO. ....	128
Tabela 25. Cenários otimista, base e pessimista estimados para os custos da planta de produção de HVO.....	128
Tabela 26. Cenários otimista, base e pessimista de produção do HVO e dos hidrocarbonetos em função da taxa anual de desconto (r). ....	129
Tabela 27. Propriedades do suporte SAPO-34. ....	138
Tabela 28. Características superficiais de suportes puros e impregnados. ....	138
Tabela 29. Composição atômica média dos suportes puros e impregnados (%peso). ....	139
Tabela 30. Resultados da caracterização do óleo pirolítico, antes a após o processo de HDT com os catalisadores NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	141

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Sigla</b>	<b>Definição</b>
100D	Diesel puro
100HVO	Óleo vegetal hidrotratado puro
1-HEX-OL	1-hexadecanol
ABSORB	Coluna absorvedora
AC-LINOL	Ácido linoleico
AC-OLEIC	Ácido oleico
AC-PALMI	Ácido palmítico
AC-STEAR	Ácido esteárico
AIP	Isopropóxido de alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARA	Amsterdã-Roterdã-Antuérpia
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATJ	Alcohol-to-Jet
BET	Método de Brunauer–Emmett–Teller
CAPEX	Capital Expenditure
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CHCS	Coluna de destilação dos hidrocarbonetos
CIEPTEC	Centro Integrado de Ensino, Pesquisa, Extensão, Transferência de Tecnologia e Cultura
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
CoMo	Cobalto e molibdênio
COMP	Compressor
CSLL	Contribuição Social sobre o Lucro Líquido
D10BD	Mistura de 10% biodiesel com diesel
D10HVO	Mistura de 10% HVO com diesel
D20BD	Mistura de 20% biodiesel com diesel
D20HVO	Mistura de 20% HVO com diesel
D30BD	Mistura de 30% biodiesel com diesel



D30HVO	Mistura de 30% HVO com diesel
DEA	Dietanolamina
deCO	Hidrodescarbonilação
deCO <sub>2</sub>	Hidrodescarboxilação
DMDS	Dimetil dissulfeto
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EG	Gaseificação arrastada
FAME	Éster metílico de ácido graxo
FBR	Fixed-bed reactor
FE	Fischer–Tropsch
GCM	Grupo de combustíveis e motores
GC–MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
GEE	Gases de efeito estufa
GETEC	Grupo de Estudos em Tecnologia de Conversão de Energia
GWP	Potencial de aquecimento global
HCR	Hidrocraqueamento
HCs	Hidrocarbonetos
HDAs	Hidrodesasfaltenização
HDM	Hidrodесmetalização
HDN	Hidrodесnitrogenação
HDO	Hidrodесoxigenação
HDS	Hidrodessulfuração
HDT	Hidrotratamento
HEFA	Hidrotratamento de ésteres e ácidos graxos
HVO	Óleo vegetal hidrotratado
IC	Ignição por compressão
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
IRPJ	Imposto de Renda da Pessoa Jurídica
ISS	Imposto sobre Serviços de Qualquer Natureza
LABCAT	Laboratório de Catálise Heterogênea
LCOF	Custo nivelado do combustível
MCI	Motor de combustão interna

MCOMP	Compressor de múltiplos estágios
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIST	Misturador
MSP	Preço mínimo de venda
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NiMo	Níquel e molibdênio
NRTL	Modelo não aleatório de dois líquidos
OFSC	Offsite Cost
ONSC	Onsite Cost
OPEX	Operacional Expenditure
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PCI	Poder calorífico inferior
PIS	Programa de Integração Social
PSRK	Predictive Soave–Redlich–Kwong
PTFE	Politetrafluoretileno (teflon)
RA	Receita anual
RED II	Diretiva de Energias Renováveis II
REGEN	Coluna regeneradora
RHDT	Reator de hidrotratamento
RJF	Renewable jet fuel
RK	Redlich–Kwong
RYield	Reator de rendimento
SAF	Sustainable aviation fuel
SAPO	Silicoaluminofosfato
SEM	Scanning Electron Microscope
SOE	Eletrolisador de óxido sólido
SOECs	Células de eletrólise de óxido sólido
ST	Separador triplo
T. CALOR	Trocador de calor
TCI	Custos fixos totais
TEAOH	Tetraetilamônio
TOS	Tempo de operação

UCLM	Universidad de Castilla-La Mancha
UCO	Óleo de cozinha usado
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
VALV	Válvula
VPL	Valor presente líquido
WVO	Óleo vegetal usado
XRD	Difração de raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Definição</b>
0c-0t	Sem calcinar, sem teflon
0c-1t	Sem calcinar, com teflon
1c-0t	Calcinado, sem teflon
1c-1t	Calcinado, com teflon
A	Ar
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
Aux	Serviços auxiliares
C	Custo
c1	Parâmetro
C15–C18	Hidrocarbonetos de cadeia reta com 15 a 18 carbonos
CH <sub>4</sub>	Metano
CMex	Custo de manufatura exergético
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO <sub>2</sub> eq	Dióxido de carbono equivalente
DC	Custos diretos
DL	Mão de obra
E	Exergia
Elect	Equipamentos e materiais elétricos
f	Fator de anuidade
Fest	Combustível na condição estequiométrica
fp	Fator de ponderação
h	Entalpia
H	Horas
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
I	Investimento
$\bar{I}$	Taxa de irreversibilidade
IC	Custos indiretos

Inst	Instalação
Instr	Instrumentação
K	Parâmetro
M	Massa molar
m	Vazão mássica do fluxo (variável)
MA	Manutenção
N	Número
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
NO	Óxido nítrico
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
o	Parâmetro
O/C	Teor de oxigênio (razão molar O/C)
O <sub>2</sub>	Oxigênio
Oc	Obras civis
P	Pressão
PCI	Poder calorífico inferior
PEC	Custo de aquisição dos equipamentos
PM	Material particulado
PV	Preço de venda
Q	Calor
R	Constante dos gases ideais
r	Taxa anual de desconto
RM	Matérias-primas
s	Entropia
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
T	Temperatura
Tb	Tubulação
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
UT	Utilidades
W	Trabalho
x	Fração molar

$Y$	Função exergética
$z$	Parâmetro
$\gamma$	Coeficiente de atividade
$\Delta$	Variação
$\varepsilon$	Eficiência ecológica
$\eta$	Eficiência termodinâmica
$\Pi$	Indicador de poluição
$\varphi$	Relação de exergia química

## LISTA DE SUBSCRITOS E SOBRESCRITOS

Subscrito/Sobrescrito	Definição
-----------------------	-----------

0	Estado de referência
ch	Química
est	Estequiométrica
GW	Aquecimento global
HT	Toxicidade humana
i	i-ésima unidade ou componente
j	j-ésima entrada
k	k-ésima saída
m	Relativo à mecânica
N	Relativo à nitrogênio
o	Relativo à oxigênio
P	Relativo à fósforo
ph	Física
pot	Potencial
Q	Relativo a calor
q	Relativo à química
s	Entropia específica
T	Relativo à temperatura
Total	Total
RBV	Receita Bruta de Vendas
RLV	Receita Líquida de Vendas
LB	Lucro Bruto
EBIT	Lucro Operacional ou <i>earnings before interest and taxes</i>
CSLL	Contribuição Social sobre o Lucro Líquido
IRPJ	Imposto de renda pessoa jurídica
LL	Lucro líquido
VN	Valor do negócio
VPL	Valor presente líquido

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>26</b>
1.1 Justificativa e motivação .....	28
1.2 Objetivo geral .....	29
1.3 Objetivos específicos .....	30
1.4 Estrutura do trabalho.....	30
<b>CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>32</b>
2.1 Simulações computacionais da produção de HVO .....	32
2.2 Análises exergéticas e econômicas da produção de biocombustíveis substitutos do diesel.....	35
2.3 Perspectivas econômicas para o HVO no mercado de combustíveis .....	37
2.4 HDT de matérias-primas alternativas .....	40
2.4.1 HDT de óleos provenientes da pirólise de plásticos e biomassa .....	40
2.4.2 HDT de óleos recuperados do esgoto.....	41
2.5 O HVO no mundo.....	42
2.5.1 O HVO no Brasil e América Latina.....	46
<b>CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>49</b>
3.1 Biocombustíveis .....	49
3.1.1 Biodiesel e HVO.....	52
3.1.2 Processo de hidrotratamento .....	53
3.1.2.1 Tecnologias de reatores.....	56
3.1.2.2 Principais variáveis do processo .....	58
3.1.2.3 Propriedades físico-químicas do HVO .....	59
3.2 Método exergético.....	60
3.2.1 Exergia.....	62
3.3 Exergoeconomia .....	64
<b>CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA.....</b>	<b>67</b>
4.1 Planta de HDT em estudo .....	67
4.2 Simulação do processo de hidrotratamento de óleos vegetais no Aspen Plus ...	67
4.2.1 Seção de alimentação dos insumos.....	71
4.2.2 Seção de reação .....	72
4.2.3 Seção de separação e purificação do HVO .....	75



4.2.4 Seção de limpeza do gás.....	76
4.3 Metodologia da análise exergoeconômica .....	78
4.3.1 Cálculo das irreversibilidades .....	88
4.3.2 Identificação das funções de incremento exergético do sistema .....	89
4.3.3 Custos exergoeconômicos da produção de HVO .....	98
4.3.3.1 Metodologia de cálculo dos custos de mão de obra direta .....	103
4.3.3.2 Metodologia de cálculo da receita anual e <i>payback</i> .....	104
4.3.3.3 Metodologia de cálculo do valor presente líquido (VPL) .....	104
4.4 Testes experimentais de hidrotratamento .....	107
4.4.1 Produção do catalisador .....	109
4.4.1.1 Síntese dos suportes .....	109
4.4.1.2 Impregnação .....	111
4.4.1.3 Caracterização .....	112
4.4.2 Preparação de matérias-primas e processo de HDT .....	113
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS .....</b>	<b>118</b>
5.1 Resultados da análise exergoeconômica.....	118
5.1.1 Irreversibilidades do sistema.....	120
5.1.2 Resultados da estimativa dos custos exergoeconômicos da produção de HVO .....	122
5.1.2.1 Mão de obra direta (DL) .....	126
5.1.2.2 Utilidades (UT) e matérias-primas (RM).....	126
5.1.2.3 Valorização do coproduto como combustível.....	127
5.1.2.4 Custo de produção do HVO, HCs e CMex.....	128
5.1.2.5 Sensibilidade da receita anual a custos e preço de venda .....	129
5.1.2.6 Valor Presente Líquido (VPL) .....	132
5.1.2.7 Análise de Monte Carlo .....	132
5.2 Caracterização dos catalisadores produzidos para hidrotratamento.....	137
5.3 Avaliação de matérias-primas e processo de HDT .....	140
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>143</b>
6.1 Pesquisas futuras.....	144
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>154</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>155</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais globais causado pelos combustíveis derivados de petróleo têm sido objeto de intenso debate há várias décadas (JESWANI; CHILVERS; AZAPAGIC, 2020). O surgimento da Revolução Industrial no século XVIII desencadeou um rápido crescimento no setor manufatureiro, resultando em uma demanda sem precedentes por energia, e especialmente dos recursos petrolíferos, para atender às necessidades da época. Essa demanda não estava restrita apenas à produção industrial, mas também foi impulsionada pelo crescimento populacional e pela expansão para áreas remotas, o que gerou a necessidade de meios mais eficientes de transporte de pessoas e mercadorias (PEREIRA, 2019).

A utilização de combustíveis fósseis permitiu satisfazer e até mesmo superar as necessidades de geração de energia exigidas no período de expansão industrial, tecnologia e populacional. No entanto, o uso prolongado dessas fontes tornou inevitável a preocupação com suas consequências ambientais (LIMA *et al.*, 2021). O ciclo produtivo dos combustíveis fósseis apresenta desafios, tais como reservas limitadas de petróleo e preocupações crescentes com relação à segurança nacional, haja vista que as fontes de matéria-prima estão localizadas em regiões politicamente instáveis. (BARMA, 2021). A conscientização crescente sobre as mudanças climáticas também contribuiu para essa preocupação, pois essas mudanças têm sido atribuídas, em grande parte, ao aumento da concentração de gases poluentes na atmosfera (KOLOSZ *et al.*, 2020; MULLIGAN *et al.*, 2013). Apesar de a taxa de crescimento anual da população mundial ter diminuído desde 1960 e não mais apresentar comportamento exponencial, as previsões indicam que a população global poderá atingir cerca de 11,2 bilhões de pessoas até 2050, enquanto o Brasil projeta um acréscimo populacional de aproximadamente 20 milhões de habitantes no mesmo período (UN; DESA, 2022). Essa projeção indica a necessidade de suprir a demanda energética para atender às demandas das populações em expansão (ROSER; RITCHIE, 2023).

É fundamental para o desenvolvimento contínuo da sociedade garantir o fornecimento de energia e buscar alternativas que reduzam seus impactos ambientais. À medida que a população cresce, a urbanização avança e novas tecnologias surgem, a demanda por energia torna-se cada vez mais urgente (KAARSTAD, 1995). Para suprir a crescente demanda por energia, tem-se desenvolvido várias fontes

alternativas, incluindo energia nuclear, energias renováveis (eólica e solar) e os biocombustíveis (PLANO NACIONAL DE ENERGIA 2030). Estes últimos, também chamados de agrocombustíveis, diferenciam-se dos combustíveis fósseis por sua origem biológica. Sua matéria-prima é cultivada em grande escala nos campos, tornando a agricultura um pilar fundamental para sua produção (AUSTIN; JONES; CLARK, 2022). Nesse contexto de demanda energética em crescimento, tem destaque os biocombustíveis provenientes de biomassa como uma alternativa viável e sustentável. (MÜLLER-LANGER; MAJER; KEEFFE, 2014). A busca por alternativas para a produção de biocombustíveis a partir de matérias-primas não convencionais inclui o aproveitamento de óleos recuperados de águas residuais, bem como a valorização de óleos pirolíticos obtidos de plásticos reciclados por meio do processo de hidrotratamento, ampliando deste modo as possibilidades de conversão de resíduos em energia limpa.

No Brasil, são produzidos em grande quantidade dois tipos de biocombustíveis, o etanol e o biodiesel. No caso do etanol, ele pode ser usado puro ou misturado à gasolina e o biodiesel é usado misturado com o diesel fóssil, tornando-se combustíveis relevantes no setor automotivo. O Brasil, devido ao seu clima tropical com abundante radiação solar, temperatura média anual favorável e vastos recursos hídricos, apresenta uma região geográfica privilegiada para a produção de leguminosas. Diversas espécies vegetais, como girassol, amendoim, mamona, soja, milho, dendê ou palma, podem ser utilizadas como fonte para a produção de biocombustível. Atualmente, a produção de biodiesel no Brasil é majoritariamente baseada no óleo de soja. Essa diversidade de recursos vegetais oferece ao país um potencial significativo na produção de biodiesel a partir de fontes renováveis (RODRIGUES, 2018).

Neste contexto, o presente trabalho se fundamenta em dois eixos principais: (i) a análise exergoeconômica do processo de produção de HVO a partir da simulação computacional no software Aspen Plus, visando compreender a alocação de custos; e (ii) a investigação experimental do uso de matérias-primas alternativas e o desenvolvimento de catalisadores para o processo de hidrotratamento. Esses enfoques são complementares e visam oferecer uma análise ampla da viabilidade técnica e econômica do HVO como biocombustível.

## 1.1 Justificativa e motivação

O óleo vegetal é uma opção promissora para a produção de biocombustíveis líquidos, sendo o biodiesel o único biocombustível comercialmente disponível no Brasil como substituto do diesel de petróleo. No entanto, o biodiesel possui propriedades físico-químicas limitantes, como alta viscosidade, elevada massa específica, baixo número de cetano e baixo conteúdo energético, o que restringe sua aplicação direta em motores (VÉLEZ MANCO, 2014).

Para superar essas limitações, destaca-se o Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO), que possui propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil. Por ser um biocombustível do tipo *drop-in*, ou seja o HVO tem propriedades similares às do diesel fóssil e pode ser utilizado sem necessidade de modificações na infraestrutura de abastecimento, transporte, estocagem e distribuição, além de ser compatível com motores de combustão interna e turbinas a gás (D'AMBROSIO; MANCARELLA; MANELLI, 2022). Essa compatibilidade com a infraestrutura existente e com os equipamentos automotivos representa uma das principais vantagens do HVO frente ao biodiesel, pois reduz custos de implementação e facilita sua inserção na matriz energética (SCALDAFERRI, 2019).

Diante da urgência por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis, políticas ambientais internacionais, como o Acordo de Paris, ou no contexto brasileiro com a "Lei do Combustível do Futuro" nº 14.993 de 08/10/2024 (EPE, 2024), têm impulsionado o desenvolvimento de soluções de menor impacto ambiental. O HVO destaca-se nesse cenário como um biocombustível capaz de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, (MATTEO PARRAVICINI, CHRISTOPHE BARRO, 2021; PINTO *et al.*, 2023a; ROQUE *et al.*, 2023). O presente trabalho, estuda a viabilidade da produção de HVO com uma análise detalhada de seus aspectos técnico-financeiros. No Brasil, a produção de HVO ainda se encontra em estágio inicial, com a escala comercial em fase de planejamento ou construção por parte das empresas privadas. A Petrobras, por exemplo, limita-se à produção de diesel coprocessado (FUCUCHIMA, 2024). Esse cenário reforça a necessidade de estudos que contemplem o dimensionamento do processo de produção, o consumo de insumos e a estimativa de custos. A simulação computacional apresenta-se como ferramenta estratégica para

esse fim, ao permitir a obtenção de dados técnicos confiáveis e análises mais aprofundadas.

Observa-se uma lacuna quanto à aplicação da abordagem exergoeconômica do HVO, embora já existem estudos tecnoeconômicos sobre a produção do biocombustível (GLISIC; PAJNIK; ORLOVIĆ, 2016; LORENZI *et al.*, 2020; MARTINEZ-HERNANDEZ *et al.*, 2019). O enfoque exergoeconômico inclui o cálculo das principais irreversibilidades no processo, associa o desempenho termodinâmico às variáveis econômicas, permitindo identificar com precisão as perdas de exergia e a formação dos custos em cada etapa do processo. A análise exergoeconômica contribui para identificar os gargalos termodinâmicos e econômicos do processo de produção do HVO, pois gera dados que ajudam a aperfeiçoar seu desempenho técnico e financeiro.

O custo da matéria-prima é reconhecido como um dos principais determinantes da viabilidade econômica do HVO, representando entre 65% e 80% do custo total de produção (ALVES *et al.*, 2016; BROWN *et al.*, 2020; CHRYSIKOU *et al.*, 2019; LORENZI *et al.*, 2020). Esse fator torna a escolha do insumo um ponto crítico, agravado pela competição com outras indústrias que utilizam os mesmos recursos, o que pressiona a demanda e eleva os preços. Essa abordagem visa explorar alternativas de baixo custo, como o hidrotreatamento (HDT) do óleo pirolítico de pneu (ARABIOURRUTIA *et al.*, 2020; HITA *et al.*, 2015) e do óleo recuperado de estações depuradoras de águas residuais (KARGBO, 2010). A diversificação de fontes pode reduzir custos, aumentar a competitividade e tornar a produção de HVO mais sustentável.

Diante desse cenário, esta pesquisa adota uma abordagem integrada que combina a avaliação exergoeconômica, e investigação experimental com catalisadores bimetalicos aplicados à conversão de resíduos orgânicos e não orgânicos para a produção de HVO. Essa integração visa ampliar o conhecimento técnico-científico sobre a viabilidade do HVO como biocombustível no contexto brasileiro.

## 1.2 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo analisar os aspectos exergoeconômicos e experimentais do processo de produção de óleo vegetal hidrotreatado (HVO) a partir de óleo de palma. Determinar o custo exergoeconômico dos principais insumos e

produtos por meio de simulação no software Aspen Plus e realizar análises experimentais da produção de HVO em escala de laboratório considerando os principais parâmetros operacionais do processo.

### 1.3 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem ser elencados:

- Simular computacionalmente o processo de HDT de materiais graxos, utilizando o software Aspen Plus;
- Realizar uma análise exergoeconômica da produção de HVO, com base nos dados obtidos na simulação realizada no software Aspen Plus;
- Avaliar o óleo recuperado de uma estação de tratamento de águas residuais e óleo pirolítico de pneu para a produção de biocombustíveis por meio do processo de HDT.
- Realizar a síntese, impregnação e caracterização de diferentes catalisadores voltados à aplicação em HDT de biocombustíveis.
- Conduzir ensaios experimentais do processo de HDT e caracterizar o óleo pirolítico de pneu, utilizando diferentes catalisadores.

### 1.4 Estrutura do trabalho

O presente trabalho é estruturado da seguinte forma:

- No Capítulo 1 são apresentados a introdução, justificativa, motivação e objetivos.
- O Capítulo 2 discute o estado da arte da simulação computacional no processo de HDT para a produção de HVO, bem como das análises exergoeconômicas aplicadas ao uso de biocombustíveis em motores de combustão interna. Além disso, são abordados estudos recentes sobre o HDT de diferentes matérias-primas.
- O Capítulo 3 expõe os fundamentos teóricos do processo de HDT, tanto experimental quanto na simulação, conceitos fundamentais da exergia e principais fundamentos da teoria de exergoeconômica. Também são descritos os principais métodos empregados na análise exergética.

- O Capítulo 4 apresenta a metodologia empregada na simulação computacional do processo de HDT, utilizando o software Aspen Plus. São detalhados os procedimentos referentes ao estudo exergoeconômico do HVO. Neste capítulo, detalham-se os procedimentos utilizados para a recuperação do óleo de lodo de esgoto e do óleo pirolítico de plásticos reciclados, como etapa preparatória para o processo de HDT, bem como as condições operacionais, os equipamentos empregados no processo de HDT e a produção e caracterização dos catalisadores.

- O Capítulo 5 está dedicado à apresentação e análise dos resultados obtidos ao longo do estudo. Inicialmente, apresentam-se os resultados da simulação da planta de produção de HVO, com aplicação da metodologia exergoeconômica e irreversibilidades do processo. Por fim, são analisados os experimentos de HDT realizados com matérias-primas residuais e a caracterização dos catalisadores produzidos.

- O Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais do trabalho, destacando as principais contribuições da pesquisa. Além disso, são sugeridas possíveis linhas de continuidade, melhorias e adaptações metodológicas para investigações futuras.

## **CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE**

O presente capítulo apresenta o estado da arte nas simulações computacionais de HVO, assim como uma revisão da aplicação da teoria de análise exergoeconômica na produção de biocombustíveis avançados, como o HVO. Serão analisados os fatores que mais afetam o custo de produção do HVO, além de uma revisão sobre as matérias-primas alternativas para sua produção.

### **2.1 Simulações computacionais da produção de HVO**

As ferramentas computacionais são fundamentais no desenvolvimento e otimização de processos químicos, abrangendo desde a concepção inicial até a análise de viabilidade técnico-econômica em escala industrial (LUCANTONIO et al., 2023). Entre elas, destaca-se o Aspen Plus®, desenvolvido pela AspenTech, amplamente utilizado na simulação de biorrefinarias. O Aspen HYSYS®, também da AspenTech, apresenta interface semelhante e bibliotecas de modelos compartilhadas. Outros programas empregados na modelagem de processos incluem o SuperPro Designer® e o UniSim® Design, este último da Honeywell.

Diversos estudos têm abordado a produção de HVO por meio de simulações computacionais, buscando compreender o comportamento do processo de hidrotratamento de óleos vegetais sob diferentes condições operacionais. Tabela 1 apresenta uma síntese comparativa dos principais trabalhos identificados na literatura, destacando os softwares empregados, as condições de operação, os modelos termodinâmicos adotados e os resultados mais relevantes em termos de rendimento e desempenho do processo.



Tabela 1. Principais estudos sobre simulações de produção de HVO: softwares, modelos termodinâmicos, matérias-primas e condições operacionais

<b>Autor (ano)</b>	<b>Software / Modelo termodinâmico</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Abordagem / Escopo</b>	<b>Principais resultados / conclusões</b>
Cavalcanti et al. (2022)	Aspen Plus® v10; modelo RK-Soave (RKS)	Óleo de soja brasileiro	Análises de sensibilidade para otimização da destilação; estimativa de propriedades físico-químicas do diesel verde.	Conversão de 65% do óleo em HVO; boa concordância experimental-simulação na curva de destilação.
Silva e de Andrade (2021)	Aspen Plus 8.8 (PSRK)	Mistura de triglicerídeos	Modelo detalhado com ~170 espécies e 338 reações; reator de leito fixo	Rendimentos C15–C18 > 77%; coproduto propano 5% m/m; condições ótimas: 40 bar, 300 °C, H <sub>2</sub> /óleo 2,5:1.
Lorenzi et al. (2020)	Aspen Plus (RK-ASPEN)	Óleo vegetal residual	Integração com eletrólise SOEC (H <sub>2</sub> de baixo carbono); LCOF e VPL	VPL positivo no cenário base (p. ex. +44 M€ em 10 anos); payback < 4 anos no caso analisado; sensibilidade forte ao preço da matéria-prima e da eletricidade; SOEC é o equipamento de maior custo.
Martinez-Hernandez et al. (2019)	SuperPro Designer;	Óleo de palma	HEFA para SAF e HVO; modelo com 16 reações (HDO, hidrocrackeamento, etc.); 40 bar, 310 °C	Preço mínimo de venda 1 US\$/L; principais custos: óleo > H <sub>2</sub> > CAPEX anualizado; HVO mais competitivo que SAF no contexto estudado.

Tabela 1. Continuação - Principais estudos sobre simulações de produção de HVO: softwares, modelos termodinâmicos, matérias-primas e condições operacionais

<b>Autor (ano)</b>	<b>Software / Modelo termodinâmico</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Abordagem / Escopo</b>	<b>Principais resultados / conclusões</b>
Atsonios et al., (2018)	Aspen Plus (PSRK, NRTL)	Óleo vegetal, óleo de algas, bio-óleo	Produção de biocombustíveis avançados; análise energética	Compressor de H <sub>2</sub> representa aprox. 54,5% do consumo energético total; destaca importância da recuperação/reciclagem de H <sub>2</sub> .
Chu et al. (2017)	Aspen Plus, (NRTL & Peng-Robinson)	Camelina, carinata, óleo de cozinha usado	Produção de SAF via HDO; análise da influência da composição de AG	Variação de rendimento até 2% conforme matéria-prima; consumo de H <sub>2</sub> aprox. 26–30 kg/t de óleo; requisitos energéticos variam com a matéria-prima.
Cheah et al. (2017)	Aspen HYSYS (NRTL)	Óleo de semente de borracha (não comestível)	Descarboxilação catalítica; planta de escala regional; análise VPL e preço mínimo de venda (10 anos)	O projeto precisa de incentivos para ser competitivo; Parâmetros mais sensíveis: preço do óleo e preço do H <sub>2</sub> ; estudo focado no contexto da Malásia.
Glisic, Pajnik & Orlovic (2016)	UniSim	Residual	Comparativo HVO vs biodiesel conv./supercrítico. Análise técnico-econômica comparativa (capacidade 100.000 t/ano)	HVO torna-se mais econômico quando integrado em refinaria e em escalas ≥ 200.000 t/ano; biodiesel menos lucrativo na escala estudada.

O uso do Aspen Plus® em conjunto com modelos termodinâmicos baseados em PSRK e RK-Soave é comumente adotado na simulação do processo de hidrotratamento (HDT), devido à sua capacidade de prever o comportamento de triglicerídeos sob as pressões e temperaturas características desse processo (PLAZAS-GONZÁLEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRÉ, 2018; SILVA; DE ANDRADE, 2021). De modo geral, observa-se que, na modelagem dos óleos vegetais utilizados como matéria-prima, é comum que esses sejam representados por seus ácidos graxos majoritários permitindo simplificar uma vez que tais compostos estão disponíveis ou podem ser configurados nas bibliotecas dos principais softwares de simulação de processos. As condições operacionais adotadas situam-se, em sua maioria, entre 30 e 50 bar e temperaturas próximas de 300 °C, faixas típicas do processo de hidrotratamento (ATSONIOS et al., 2018; CAVALCANTI et al., 2022; LORENZI et al., 2020; PLAZAS-GONZÁLEZ; GUERRERO-FAJARDO; SODRÉ, 2018). Esses parâmetros, juntamente com as estratégias de recuperação de hidrogênio e purificação do produto final, foram considerados como referência na configuração da simulação desenvolvida nesta tese.

## **2.2 Análises exergéticas e econômicas da produção de biocombustíveis substitutos do diesel**

Foi realizada uma revisão bibliográfica acerca do uso da análise exergética na produção de HVO, porém foram encontrados poucos artigos relacionados a este tópico. A pesquisa foi feita com o recurso bibliométrico Bibliometrix junto ao R-Studio que tem a capacidade de pesquisar em várias bases de dados. A seguir apresenta-se alguns estudos sobre análises computacionais da produção de biocombustíveis integrados com estudos exergéticos e/ou econômicos.

No trabalho de Julio (2020) foi estudada a produção de biocombustíveis de aviação por diferentes rotas, em biorrefinarias integradas à extração de óleo de palma. Para isso o autor criou quatro estudos de casos que incluem plantas de extração de óleo, produção de biodiesel, produção de etanol de segunda geração e plantas de produção de SAF, via obtenção de ésteres e ácidos graxos hidrotratados (HEFA) e via a adição de álcool no querosene (*Alcohol-to-Jet* ou ATJ). Incluiu também no processo estações de cogeração que processam a biomassa residual da biorrefinaria de óleo de

palma e analisa cada um dos casos exergoeconomicamente e exergoambientalmente. Segundo a análise exergoeconômica realizada pelos autores, os maiores custos unitários foram identificados na fase do processo de obtenção de biocombustíveis, com destaque para o processo de produção do ATJ.

Hsu *et al.*, (2022) realizaram a simulação e análise 3E (energia/exergia, ambiental e econômica) de uma planta de processamento de combustível de aviação renovável (RJF) à base de óleo usado de cozinha. Considerando as etapas de hidrotratamento e hidrocrackeamento ou isomerização. A simulação foi realizada utilizando o software ASPEN Plus® V10. Eles obtiveram que a produção de hidrogênio e a destruição de exergia no processo influenciam significativamente as emissões do ciclo de vida do RJF. A baixa eficiência exergética das unidades de processo onde ocorre significativa transferência de calor gera um aumento no preço dos produtos. Os resultados mostram uma redução das emissões de dióxido de carbono do ciclo de vida de 41% para 81% ao queimar o combustível de aviação hidroprocessado em vez do combustível de aviação convencional. A análise de exergia mostra que o processo de conversão é intensivo em emissões devido à quantidade significativa de destruição de exergia que ocorre nas unidades de troca de calor. Os custos monetários e custos de emissão da destruição da exergia são significativos e justificam estudos de otimização ou cenários de cogeração. De fato, os aquecedores, resfriadores e as unidades de destilação têm um alto custo de destruição de exergia e as colunas de destilação respondem pela maior parte das emissões do processo, permitindo oportunidades para melhorias em termos de recuperação ou integração de calor.

Julio *et al.*, (2021b) estudaram o processamento do óleo de palma em biorrefinarias integradas e usando rotas sustentáveis. Eles estudaram três cenários: Cenário base é o aproveitamento do cultivo de palma para a produção de biodiesel pela rota metílica, incluindo uma usina de biodiesel e um sistema de cogeração; O Cenário 1 integra ao cenário base uma unidade de Hidrotratamento de Ésteres e Ácidos Graxos para produção de SAF; e o Cenário 2, integrando uma usina de etanol de segunda geração e um processo *Alcohol-to-Jet* para obtenção de bioquerosene de segunda geração. Julio *et al.*, (2021b) avaliaram os aspectos exergéticos, econômicos e ambientais relacionados à conversão da biomassa. Eles identificaram que a principal necessidade de melhoria nas biorrefinarias estudadas é a cogeração, por ser nesta etapa do processo onde obtêm-se as maiores taxas de destruição de exergia. Por meio

da análise exergoeconômica foi possível avaliar os custos de cada um dos produtos e compará-los com os custos presente no mercado brasileiro. Eles verificaram que, os custos exergoeconômicos unitários encontrados para glicerol, biodiesel e eletricidade foram todos inferiores aos custos de mercado, já os custos do SAF e do hidrotratamento, foram quase iguais aos do mercado brasileiro.

Samavati *et al.*, (2018) no seu estudo, propuseram a integração das tecnologias do eletrolisador de óxido sólido (SOE), gaseificação arrastada (EG) e Fischer-Tropsch (FT) para a produção de diesel sintético o qual eles chamaram de diesel FT. O sistema projetado por Samavati *et al.*, (2018), conta com uma capacidade de produção de 30 m<sup>3</sup>/h. A principal saída do sistema é o diesel FT, enquanto as entradas são biomassa, eletricidade procedente de fonte solar e eólica. A eficiência exergética e a eficiência energética do sistema foi calculada para diversos cenários, levando em consideração diferentes destinos para o gás de síntese resultante da etapa de gaseificação, bem como variações nas pressões e temperaturas de operação, onde os autores encontraram uma que varia entre 42 a 60% de acordo com as diversas configurações do sistema. A análise realizada por Samavati *et al.*, (2018) revelou que a incorporação da recuperação de calor residual resultou em um aumento de até 43 % na eficiência energética e 2 % na eficiência exergética do sistema.

## **2.3 Perspectivas econômicas para o HVO no mercado de combustíveis**

A análise do custo de produção e comercialização do HVO é um aspecto relevante para avaliar sua viabilidade como alternativa ao diesel fóssil. A expectativa é que avanços tecnológicos, aliados ao aumento da demanda e à expansão da capacidade produtiva, possam contribuir para a redução dos custos de produção nos próximos anos. A otimização dos processos industriais, a integração com refinarias já existentes e políticas públicas de incentivo também são considerados fatores que podem favorecer esse cenário.

A integração com plantas de combustíveis tradicionais e a modificação da obtenção do hidrogênio são estratégias que podem reduzir os custos do HVO, tornando o processo mais eficiente e economicamente viável. Julio, (2020) analisou a produção de SAF a partir do óleo de palma, identificando que plantas com processos

otimizados e cogeração na cadeia produtiva reduzem significativamente os custos de produção. O autor configurou a obtenção do HVO como coproduto dos processos ATJ e HEFA, obtendo um custo de produção de 0,2 US\$/L, que representa quase só um quarto do custo de produção do biodiesel no mercado brasileiro. O baixo custo obtido, deve-se ao fato de que o HVO foi modelado como um excedente de produção e não o produto principal. No estudo realizado por Glisic; Pajnik; Orlovic, (2016) foi simulado a produção de HVO, concluindo que a viabilidade econômica é maior quando a produção ocorre em integração com uma refinaria de petróleo, ao invés de operar como uma unidade exclusiva para a produção do biocombustível. Para plantas com capacidade inferior a 100.000 ton/ano, o valor presente líquido (VPL) após 10 anos é negativo, em unidades com capacidade superior a 200.000 t/ano, a obtenção de HVO passa a ser economicamente viável. Lorenzi *et al.*, (2020) investigaram a produção de HVO a partir de óleo de cozinha usado (UCO) e células de eletrólise de alta temperatura como fonte de hidrogênio. Os autores estimaram um custo nivelado do combustível (LCOF) de aproximadamente 0,79 US\$/L para uma unidade de HDT de UCO não integrada a uma planta de processamento de derivados do petróleo, onde incentivos fiscais podem aumentar a competitividade do HVO, elevando o VPL.

A escala de produção também desempenha um papel importante na viabilidade econômica do HVO. Martinez-Hernandez *et al.*, (2019) realizaram simulações de Monte Carlo para avaliar a rentabilidade do HVO em plantas de diferentes capacidades. Os resultados indicaram que uma planta com capacidade de 63.000 bbl/ano precisaria de um preço mínimo de venda (MSP) de 1 US\$/L para mitigar riscos financeiros. Segundo os autores, plantas com capacidades superiores a 63.000 bbl/ano, o MSP poderia cair para 0,92 US\$/L, permitindo que o HVO se tornasse competitivo com o diesel fóssil no México (0,95 US\$/L). Brown *et al.*, (2020) reforçam a ideia de que os custos de produção do HVO são sensíveis à escala de produção, já que os custos das matérias-primas representam entre 65% e 80% das despesas totais.

Uma vez que a tecnologia do HVO está bem desenvolvida, é improvável uma redução significativa de custos no curto prazo, onde uma coordenação mais eficiente entre as diferentes etapas da produção do HVO, pode contribuir para a estabilização ou redução dos custos no médio e longo prazo.

Além da escala, o custo das matérias-primas representa um dos principais fatores que influenciam o custo de produção do HVO com um impacto entre o 65-80%

no custo final. Segundo Brown *et al.*, (2020), as matérias-primas são o principal custo operacional, variando conforme a oferta e demanda. O aumento da demanda por matérias-primas sustentáveis tende a manter os custos elevados, o que pode gerar volatilidade no mercado. A falta de oferta óleos usados (que são geralmente os óleos de menor custo), pode afetar negativamente os custos de produção do HVO, tornando o controle dos custos de matéria-prima um fator crítico para a viabilidade econômica do processo.

Em relação à comercialização, o preço do HVO apresentou diminuições significativas nos últimos anos, em seu preço de comercialização (Figura 1). Em janeiro de 2022, o preço do HVO na região de Amsterdã-Roterdã-Antuérpia (ARA) foi cotado a 2,88 mil US\$/t, atingindo um pico de 3,53 mil US\$/ton em junho do mesmo ano, e após várias oscilações está em 2,25 mil US\$/ton em julho de 2025.

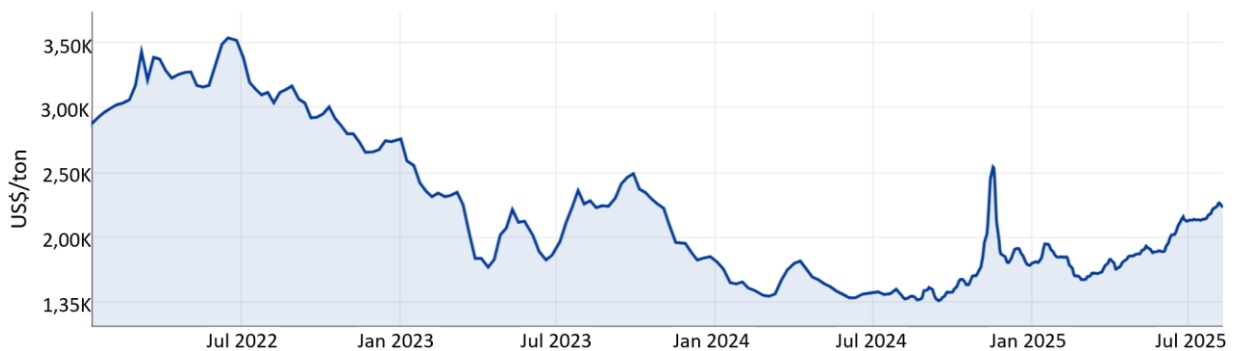


Figura 1. Preço de mercado do diesel renovável HVO (UCO) ARA (US\$/ton).  
Fonte: NESTE (2025).

Similarmente, na Califórnia, o preço do HVO derivado de óleo de cozinha usado (UCO) passou de 2.6 mil US\$/ton em janeiro de 2022 para 3.2 mil US\$/ton em junho, e recuando a 1.98 mil US\$/ton em julho de 2025 (Figura 2), representando uma redução de aproximadamente 24% (Argus, 2025 apud Neste, 2025).

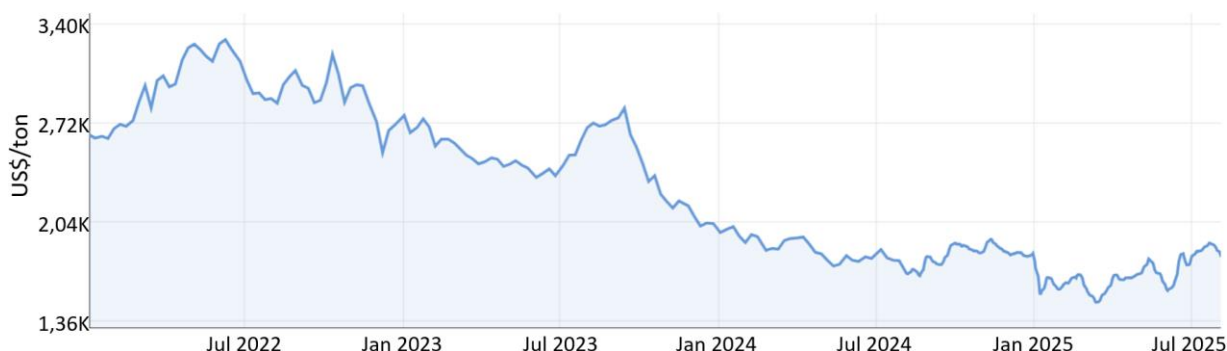


Figura 2. Preço de mercado do diesel renovável HVO (UCO), Califórnia (US\$/ton).  
Fonte: NESTE (2025), modificado.

Políticas públicas desempenham papel importante nesse contexto (Market Research Future 2025). Incentivos fiscais, metas obrigatórias de descarbonização e penalidades sobre emissões podem favorecer a inserção do HVO no mercado, reduzindo a diferença de preços em relação ao diesel fóssil.

As estimativas indicam que o HVO tem potencial para se tornar mais competitivo em relação ao diesel fóssil, tanto pela redução dos custos de produção quanto pelas vantagens fiscais, como os impostos sobre emissões, o que poderia torná-lo uma alternativa mais acessível no mercado de combustíveis (Fortune, 2023).

## 2.4 HDT de matérias-primas alternativas

### 2.4.1 HDT de óleos provenientes da pirólise de plásticos e biomassa

Nos últimos anos, a busca por combustíveis automotivos eficazes a partir de materiais residuais tem experimentado avanços significativos, em parte impulsionada por regulamentações que tentam envolver o ciclo de vida de produtos e materiais. Um dos processos que tem recebido mais atenção é a pirólise de materiais residuais para produzir diesel ou combustíveis destinados à geração de calor, como plásticos residuais. No entanto, devido à ausência de hidrogênio durante o processo de pirólise, os produtos resultantes são muito insaturados, com uma grande quantidade de compostos olefínicos (ARABIOURRUTIA *et al.*, 2020; MIKULSKI *et al.*, 2021). Essa composição torna esses produtos de pirólise inadequados para a maioria das aplicações, uma vez que são muito instáveis e não atendem aos padrões do combustível (AL-LAL *et al.*, 2015). Uma solução alternativa para um uso mais amplo



dos óleos pirolíticos é o submetimento de tais óleos a um processo de HDT, visando a obtenção de um combustível com propriedades similares as do óleo diesel fóssil (HAN *et al.*, 2019).

O HDT de óleos pirolíticos pode gerar grandes benefícios ao meio ambiente (HITA *et al.*, 2015), por exemplo, devido à grande quantidade de pneus descartados no país e levando em consideração que a seu maior uso até agora é como combustível nos fornos para a produção de cimento, isto no Brasil e no México, que são os maiores produtores de pneus residuais na América Latina (ARABIOURRUTIA *et al.*, 2020; GAMBOA *et al.*, 2020). Alguns estudos já relataram os resultados do HDT de óleos pirolíticos, permitindo a obtenção de HCs, e, ao mesmo tempo, a formação de misturas em proporções variadas com óleos vegetais, visando a produção de combustíveis com propriedades melhoradas (HAN; STANKOVIKJ; GARCIA-PEREZ, 2017), avançando no que tange ao tipo adequado do catalisador para o processo e dificuldades deste tipo de processo (DJANDJA *et al.*, 2021; HITTA *et al.*, 2015). O óleo pirolítico tem se mostrado versátil em seus usos, e a possibilidade de hidrogená-lo para a obtenção de um combustível similar ao diesel fóssil por meio do HDO (GHOLIZADEH *et al.*, 2023) é promissora. No entanto, ainda é necessário reduzir a produção de coque, desenvolver catalisadores com longos períodos de operação sem necessidade de regeneração, entre outras melhorias (GHOLIZADEH *et al.*, 2023).

#### **2.4.2 HDT de óleos recuperados do esgoto**

O descarte dos óleos de cozinha, óleos de uso industrial e diversos tipos de materiais gordurosos pelo esgoto, é possível nos centros de tratamento das águas residuais urbanas que realizam a coleta destes óleos e gorduras. Estes óleos são altamente degradados e com propriedades físico-químicas muito variadas, já que são uma mistura de diversos óleos residuais, o que dificulta seu aproveitamento. Uma opção que tem sido implementada na utilização e revalorização desta matéria prima é na produção de biocombustíveis.

O óleo de lodo de esgoto, obtido do lodo gerado durante o tratamento de águas residuais urbanas, pode conter quantidades significativas de lipídios com alto potencial energético, tornando-se um recurso promissor para a produção de biocombustíveis (KARGBO, 2010; HAGHIGHAT *et al.*, 2020). Gerenciar lodo de esgoto é um desafio

ambiental, pois ele geralmente é descartado em aterros a céu aberto, o que representa um risco de contaminação. Extrair óleo desse lodo permite diversificar seu gerenciamento e recupera um resíduo urbano subutilizado. O óleo de lodo de esgoto se destaca por ser uma fonte não comestível de lipídios, evitando conflitos associados ao uso de alimentos para produção de combustíveis, e sua aquisição é de baixo custo ou até mesmo negativa, já que as empresas costumam pagar pelo descarte desses lodos (ARAZO; DE LUNA; CAPAREDA, 2017).

Entretanto, sua utilização enfrenta limitações como os baixos rendimentos obtidos nos processos de conversão, o que aumenta os custos de produção. Isso ressalta a necessidade de desenvolver ainda mais métodos de caracterização e refinamento mais eficientes para melhorar sua viabilidade técnica e econômica (ABDULHUSSEIN ALSAEDI *et al.*, 2022). Dessa forma, o uso de óleos extraídos de lodos de esgoto pode contribuir para a solução de problemas ambientais e gerar produtos de valor agregado a partir de resíduos urbanos.

## 2.5 O HVO no mundo

O mercado global de HVO está experimentando um crescimento significativo, passando de 330 milhões de galões em 2011 para 2,1 bilhões de galões em 2017 (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019). Para 2027 estima-se um aumento na produção mundial de até 7,45 bilhões de galões (WOOD, 2022), refletindo um ritmo acelerado de adoção do HVO como alternativa ao diesel fóssil. O crescimento é, em grande parte, impulsionado pelas políticas de diversos países que buscam aumentar a proporção de biocombustíveis na mistura com combustíveis de origem fóssil, como parte de seus esforços para descarbonizar a frota de transporte, impulsionando igualmente uso de alternativas como FAME e Etanol (IEA 2019).

O HVO surge como a única alternativa viável ao biodiesel também conhecido como FAME. Isso se deve em parte à importância dos veículos a diesel na União Europeia, representando cerca de 70% da frota total. Dada essa predominância, os distribuidores de combustíveis enfrentam desafios significativos ao tentar atender aos níveis exigidos da presença de biocombustíveis adicionados ao diesel fóssil (GREENEA, 2021). A União Europeia, por meio dos estados membros da Diretiva de Energias Renováveis (RED II), se compromete a exigir que os fornecedores de

combustíveis forneçam no mínimo 14% da energia consumida nos transportes rodoviários e ferroviários até 2030 a partir de fontes de energia renovável. Isso está impulsionando ainda mais a produção de HVO.

Países que já consolidaram o processo de HDT (hidrotratamento) e produção de HVO estão projetando expansões em suas capacidades produtivas. Destaca-se a participação da Finlândia nesse cenário, pois foi onde a empresa *Neste Oil* originalmente desenvolveu o processo de hidrotratamento. Além de HVO, essas fábricas também produzem nafta, propano e alcanos renováveis. Na Finlândia, em 2010, a *Neste Oil* expandiu sua operação, abrindo uma fábrica de diesel renovável na Ásia, em Singapura, com capacidade anual de  $910 \times 10^6$  l, seguida por outra em Rotterdam em 2011. No ano de 2019 a capacidade de produção anual da fábrica em Rotterdam era de até  $1.280 \times 10^6$  l. Em 2018, cerca de 83% da matéria-prima utilizada por essas três fábricas da *Neste* consistia em gorduras e óleos residuais, um aumento em relação aos 76% de 2017 (FLACH; LIEBERZ; BOLLA, 2019).

Na Espanha a CEPSA e REPSOL, produzem HVO desde 2011 e 2013, respectivamente. Em 2018, a produção espanhola de HVO atingiu os  $482 \times 10^6$  l por ano. Em 2014 a empresa ENI *oil products* iniciou a produção de HVO em Veneza, Itália. Atualmente a ENI, já conta com outras empresas de refinaria, como localizada em Gela na Sicília, onde utiliza como matéria-prima principalmente óleo de palma, óleos usados, gorduras animais e subprodutos da produção de óleo de palma. A ENI está planejando uma nova planta em Livorno com capacidade de 500000 ton/ano ser construída em 2025. Em Portugal a empresa GALP produz HVO desde 2017 com capacidade estimada de 40 milhões de litros por ano (FLACH; LIEBERZ; BOLLA, 2019).

A Tabela 2 apresenta algumas das mais relevantes empresas produtoras de HVO em todo o mundo. Vale ressaltar que existem diversas outras empresas que também produzem HVO e obtêm lucro por meio do processo de HDT.

Tabela 2. Principais companhias produtoras de HVO e suas respectivas matérias-primas.

Nome da empresa	Localização	Matérias-primas	Capacidade Milhão ton/ano	Tecnologia
Neste	Finlândia, Holanda, Singapura	UCO, gorduras animais, óleo de milho técnico	3,3	NEXBTL
Diamond Green Diesel	Estados Unidos	Óleos vegetais não comestíveis e gordura animal	0,9	EcofiningTM
UOP/Eni	Itália	Óleos vegetais, gorduras animais e óleos de cozinha usados	0,78	EcofiningTM
Renewable Energy Group (REG) Inc.	Estados Unidos	Matérias-primas com altos e baixos conteúdos de ácidos graxos	0,25	Dynamic Fuels LLC
AltAir Fuels	Estados Unidos	Óleos vegetais não comestíveis e resíduos agrícolas	0,13	EcofiningTM
UPM Biofuels	Finlândia	Tall oil cru	1	UPM BioVerno

Fonte: (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019; LEUCK, 2024)

Uma fato favorável ao aumento da produção de HVO, é a capacidade das refinarias de combustíveis fósseis de serem transformadas para a produção de HVO ou ter a facilidade de trabalhar conjuntamente na produção de biocombustíveis produzindo o chamado coprocessado, isto reduz os custos de investimento e agiliza entrega do projeto das novas centrais (IEA, 2019; LORENZI *et al.*, 2020). A crescente presença no mercado do HVO se deve também em parte, ao maior valor dos seus coprodutos em comparação com os do biodiesel. Enquanto a glicerina, principal coproduto do biodiesel, encontra aplicações em alimentos e cosméticos, seu valor é superado pelo propano, pela nafta e pelos produtos químicos que podem ser obtidos em uma planta de hidrotratamento. Além disso, as refinarias de hidrotratamento podem produzir uma grande variedade de biocombustíveis incluindo biocombustíveis de aviação (SAF) (IEA, 2019; JULIO *et al.*, 2021b).

A expansão em grande escala das tecnologias de produção de biocombustíveis sustentáveis tem o potencial de reduzir significativamente os custos de produção por meio da aprendizagem tecnológica, que se torna mais eficiente à medida que a

produção aumenta. A Figura 3 apresenta uma análise das variações nos custos de biocombustíveis avançados em comparação com biocombustíveis convencionais e os combustíveis fósseis. No caso de biocombustíveis avançados, as barras representam a faixa de variação dos custos de produção, considerando projetos de diferentes escalas de investimento. Em relação aos outros tipos de combustíveis, as barras representam as flutuações de preço ao longo de 2019. No caso dos combustíveis de origem fóssil, foram contempladas diversas alternativas de combustível fóssil (SOARES, 2021). É evidente que ainda existe uma diferença considerável entre os custos dos biocombustíveis, em geral, e os combustíveis fósseis, que se beneficiam da tecnologia amplamente estabelecida em todo o mundo.

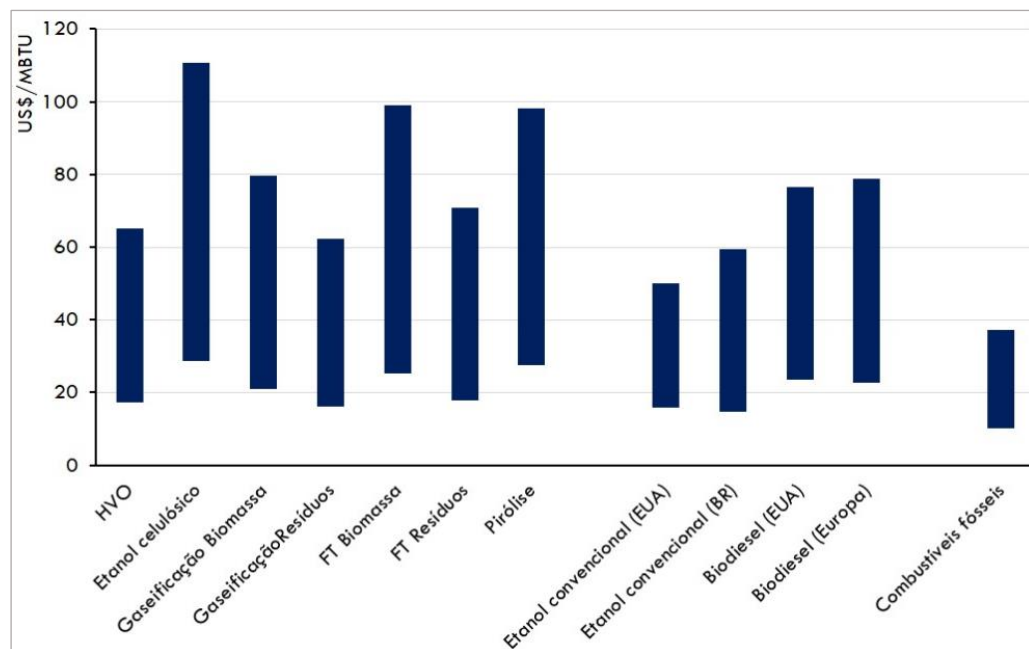


Figura 3. Comparação de custos entre biocombustíveis avançados, biocombustíveis convencionais e combustíveis fósseis.  
Fonte: Soares (2021).

Entre os biocombustíveis convencionais, o etanol é o mais econômico, enquanto entre os biocombustíveis avançados, o HVO apresenta custos mais competitivos. No entanto, é importante observar que os custos não são o único fator a ser considerado, uma vez que políticas internas, como incentivos fiscais, também podem influenciar a produção de combustíveis limpos.

### 2.5.1 O HVO no Brasil e América Latina

Na América Latina, o processo de HDT tem sido popularizado e estudado em nível de laboratório, porém, as fábricas de HVO são escassas. Um dos projetos mais destacados foi a iniciativa no Paraguai da biorrefinaria Omega Green, do Grupo BCE, construída em parceria com a Honeywell UOP. Planejada para processar aproximadamente 250 milhões de galões, seu portfólio de produtos inclui HVO e SAF, destinados à exportação para os mercados dos EUA e da Europa.

Na Bolívia existe um projeto da “*Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos*” (YPFB) para a construção de uma planta de processamento de óleos de origem orgânico para a produção de biodiesel e HVO. Esta será construída no departamento de Santa Cruz, na refinaria Guillermo Elder Bell, com uma produção estimada de pelo menos 2000 barris/dia (MEDINA, 2023).

No Brasil, já existem as normativas que regulam as especificações e controle de qualidade do HVO, estas foram estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na resolução Nº 842, de 14 de maio de 2021 (ANP, 2021). Esta normativa definiu o HVO como um biocombustível que atende especificações técnicas específicas, e está composto por hidrocarbonetos parafínicos, destinado aos motores do ciclo Diesel e produzido a partir de matérias-primas exclusivamente derivadas de biomassa renovável, pelas seguintes rotas:

- I - Hidrotratamento de óleo vegetal (in natura ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa, bem como de hidrocarbonetos bioderivados pelas microalgas *Botryococcus braunii*;
- II - Gás de síntese proveniente de biomassa, via processo Fischer-Tropsch;
- III - Fermentação de carboidratos presentes em biomassa;
- IV - Oligomerização de álcool etílico (etanol) ou isobutílico (isobutanol); e
- V - Hidrotermólise catalítica de óleo vegetal (in natura ou residual), óleo de algas, óleo de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa (ANP, 2021).

A regulamentação da ANP é fundamental para o desenvolvimento do HVO no Brasil, estabelecendo padrões de qualidade e sustentabilidade que conferem segurança tanto aos produtores quanto aos consumidores, garantindo que o produto atenda aos requisitos de qualidade e sustentabilidade necessários, do mesmo modo a variedade de rotas de produção incentivada pela regulamentação promove a diversificação das fontes de biomassa. Os limites especificados para as propriedades

físico-químicas do HVO, bem como os métodos normativos adotados para sua verificação, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros normativos e métodos de análise para o HVO segundo a ANP (Resolução nº 842/2021).

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM	EN
Número de cetano, mín.	-	51	-	D613	EN ISO 5165
				D6890	EN 15195
Massa específica a 20 °C	kg/m³	761,2 - 806,5	7148	D1298	EN ISO 3675
			14065	D4052	EN ISO 12185
Ponto de fulgor, mín.	°C	38	7974	D56	EN ISO 2719
			14598	D93	
				D3828	
				D7094	
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm2/s	2,00 - 4,50	10441	D445	EN ISO 3104
				D7042	
Destilação					
10% vol., recuperados, mín.	°C	180	9619	D86	EN ISO 3405
50% vol., recuperados		245,0 - 295,0			
95% vol., recuperados, máx		370			
Índice de Acidez, máx.	mgKOH/g	0,3	14248	D664	-
				D974	
Lubricidade a 60 °C, máx.	µm	460	-	D6079	EN ISO 12156-1
Total de aromáticos, máx.	% (m/m)	1,1	-	D5186	EN 12916
				D6591	SIS 155116
Teor de enxofre, máx.	mg/kg	10	-	D2622	EN ISO 20846
				D5453	EN ISO 20884
				D7039	
				D7220	
Teor de cinzas, máx.	% (m/m)	0,01	9842	D482	EN ISO 6245
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	D6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN 12662
Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)	-	1	14359	D130	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, máx.	g/m3	25	-	D2274	EN ISO 12205
				D5304	
Teor de farnesano, mín.	% (m/m)	96	-	D7974 e métodos de cromatografia gasosa	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-6	14747	D6371	-

Fonte: (ANP, 2021).

O Brasil, embora ainda não produza comercialmente SAF ou HVO, já tem grande experiência com hidrotratamento. Esse processo tecnológico já é utilizado nas refinarias de petróleo da Petrobras para remover enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos do diesel mineral (DE SOUZA *et al.*, 2020). Além disso, em 2006, a Petrobras patenteou uma tecnologia de produção de diesel renovável (*H-Bio*), adicionando até 10% de óleo vegetal ao processo de refino do diesel nas unidades de hidrotratamento. A Petrobras é hoje a empresa líder com expertise e infraestrutura para iniciar a produção de SAF no país e certamente será a pioneira na produção desse biocombustível no Brasil. O atual contexto de pressão nacional e internacional para reduzir as emissões de gases de efeito estufa da aviação criou uma oportunidade para a empresa incluir a produção de biocombustíveis em seu plano de investimentos. Segundo a (NEXANTECA, 2021), a Petrobras coprocessou 500.000 gal de óleo de soja com petróleo convencional para produzir 10,5 milhões de galões de diesel parcialmente renovável.

No estado da Bahia, utilizando a infraestrutura já existente da refinaria de Mataripe, a empresa Acelen, formada pelo fundo Mubadala Capital, está atualmente desenvolvendo um projeto para a produção de H<sub>2</sub> verde, HVO e SAF a partir de oleaginosas. A previsão é iniciar a produção em 2026. A capacidade total será aproximadamente de 1000 milhões de litros ao ano (BIODIESELBR, 2023; EPBR, 2023).

Na cidade de Juiz de Fora MG, foi construída uma usina experimental para a produção de HVO na Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) especificamente no Centro Integrado de Ensino, Pesquisa, Extensão, Transferência de Tecnologia e Cultura (CIEPTEC) com o apoio do *Prosperity Fund*, do governo britânico. Esta usina conta com capacidade de produzir 3000 L de biocombustível a partir de resíduos, como o óleo de cozinha descartado e sebo de animais. O HVO produzido será destinado ao uso da frota pública do município e da universidade (BIODIESELBR, 2020; PREFEITURA DE JUIZ DE FORA, 2021).

Apesar dos avanços recentes, a literatura sobre produção de HVO ainda carece de estudos que integrem modelagem de processos, análise exergoeconômica e tratamento probabilístico das incertezas. Essa lacuna destaca a necessidade de abordagens aplicadas ao contexto brasileiro.



## CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são abordados os biocombustíveis, com ênfase no biodiesel e no HVO, suas rotas de produção e propriedades. Em seguida, discute-se o processo de HDT, incluindo as tecnologias de reatores e as variáveis operacionais envolvidas. Na sequência, são introduzidos os fundamentos de exergia e exergoeconomia.

### 3.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis líquidos ou gasosos derivados de biomassa, como plantas, algas, bem como outras fontes de matéria orgânica (SCALDAFERRI; PASA, 2019). Com o avanço das tecnologias tem surgido novas soluções na procura de combustíveis ecológicos, apresentando uma grande variedade de processos, atualmente, um grande número de empresas vem trabalhando em encontrar uma solução ideal para a substituição de combustíveis derivados do petróleo por renováveis. No entanto, não há uma única tecnologia a ser escolhida, já que de acordo com a matéria prima disponível o melhor processo para obter um biocombustível pode variar (EPE, 2020; SCALDAFERRI; PASA, 2019).

Segundo (VAN DYK *et al.*, 2019) um dos maiores desafios na obtenção de biocombustíveis *drop-in* é a remoção do oxigênio presente na biomassa, pois este oxigênio é indesejável nos biocombustíveis, já que grupos oxigenados na biomassa podem causar problemas de compatibilidade, reatividade e redução da densidade energética dos biocombustíveis, afetando o tamanho do depósito de combustível e, no caso dos veículos isto afetaria diretamente a sua autonomia. Conforme ilustrado na Figura 4, a densidade energética dos biocombustíveis e dos coprodutos resultantes do processamento de biomassa é diretamente afetada pelo aumento do teor de oxigênio. Essa redução na densidade energética ocorre de forma proporcional ao acréscimo do teor de oxigênio, expresso como a razão molar de oxigênio para carbono (O/C) na molécula do combustível.

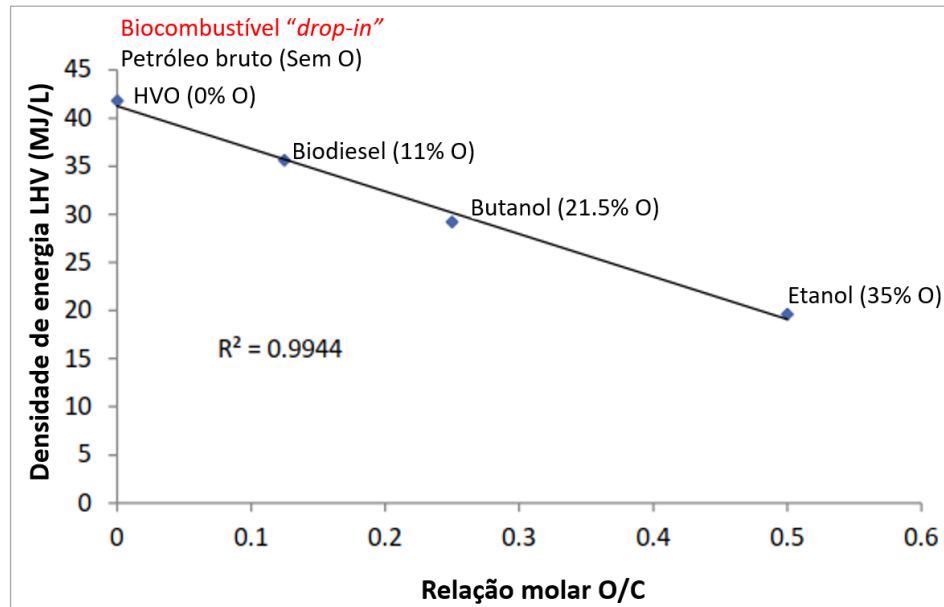


Figura 4. Densidade energética de alguns biocombustíveis em função da relação molar O:C. Adaptado de Van Dyk *et al.*, (2019) (modificado).

Atualmente existe grande variedade de biocombustíveis, alguns em maior estágio de desenvolvimento segundo as capacidades tecnológicas e de matéria prima de cada país, e dos compromissos adquiridos de descarbonização. Conforme apresentado na Figura 5(a), atualmente a Europa tem a maior participação na produção de biocombustíveis avançados, seguida dos Estados Unidos. Para essa classificação, o Brasil, com uma contribuição de 2% para a produção global, não deve ser subestimado, especialmente considerando que essa parcela, segundo a concepção da Comissão Europeia, refere-se estritamente aos biocombustíveis avançados (aqueles obtidos a partir de matérias-primas não alimentares, como resíduos), excluindo, no contexto brasileiro, o etanol derivado diretamente da cana-de-açúcar, entre outros (SOARES, 2021).

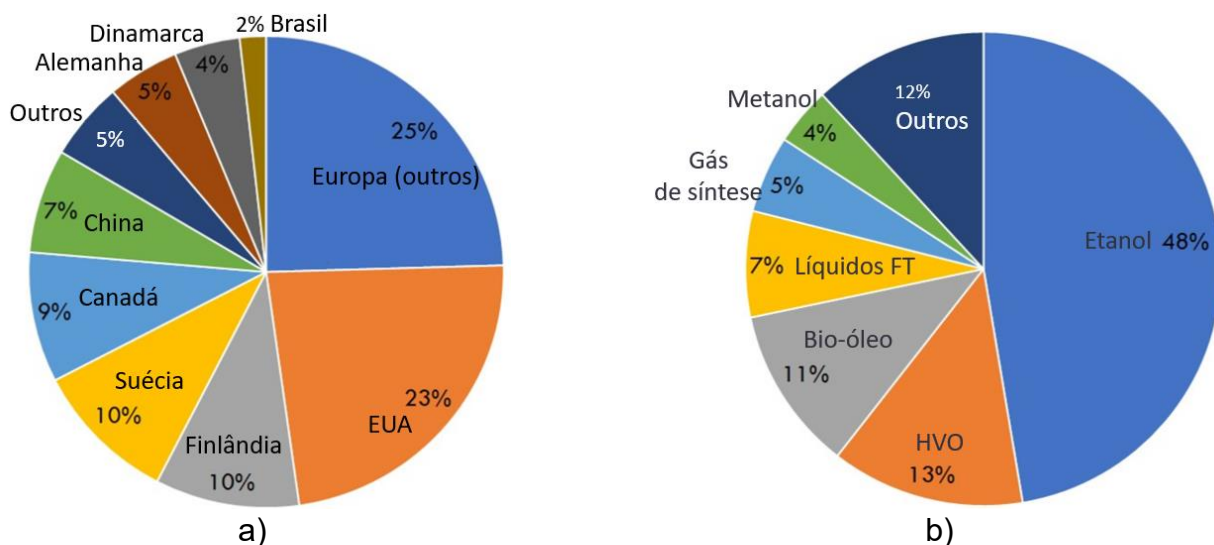


Figura 5 - a) Principais países produtores de biocombustíveis avançados; b) Participação na produção mundial dos principais biocombustíveis.

Fonte: (SOARES, 2021)

De acordo com a Figura 5(b), quase metade dos biocombustíveis avançados produzidos no mundo corresponde ao etanol, conhecido como etanol celulósico ou etanol de segunda geração, obtido a partir da fermentação de resíduos vegetais de estrutura fibrosa. Em seguida, tem-se o HVO, que pode ser produzido a partir de óleos residuais e óleos vegetais não comestíveis, e, posteriormente, o bio-óleo, obtido através do tratamento da biomassa por rotas termoquímicas. Todos esses biocombustíveis representam uma ampla variedade de opções para o tratamento ou enriquecimento energético de resíduos orgânicos e devem ser avaliados de acordo com as capacidades e requisitos de cada caso.

Referente à utilização de matéria primas na produção de biocombustíveis, muitas culturas oleaginosas são capazes de colher energia solar para converter carbono atmosférico em biomassas, principalmente triglicerídeos, que possuem alto hidrogênio e carbono e baixos heteroátomos (átomos diferentes de carbono e hidrogênio como: oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S), fósforo (P) (SZETO; LEUNG, 2022). Também são usadas fontes de açúcar (cana-de-açúcar, amido e etc.), lipídios de origem animal ou residual incluindo os óleos provenientes de algas e biomassa lignocelulósica (madeira, resíduos agrícolas e florestais, etc.).

Já que os triglicerídeos não são adequados para serem queimados em motores de combustão interna (MCI) devido à sua alta viscosidade e baixa volatilidade, foram desenvolvidos vários combustíveis com diferentes propriedades químicas derivados

de triglicerídeos. Atualmente, há dois tipos de biocombustíveis amplamente utilizados em motores de ignição por compressão (IC): ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), comercialmente conhecidos como biodiesel, e o óleo vegetal hidrogenado, conhecido como HVO, diesel verde, diesel renovável ou diesel paraafínico. Ambos os biocombustíveis possuem processos de produção que alcançaram um alto nível de maturidade infraestrutural, permitindo sua implementação em longa escala no mercado (SZETO; LEUNG, 2022)

Do ponto de vista químico, o HVO consiste em uma mistura de alcanos lineares e isoalcanos, que se encontram na mesma faixa de ebulição do diesel convencional, por isto o HVO conta com propriedades físico químicas similares às do diesel fóssil. A Figura 6 apresenta os processos de produção das diferentes matérias orgânicas e os processos desenvolvidos na produção de biocombustíveis adaptados para cada matéria prima.

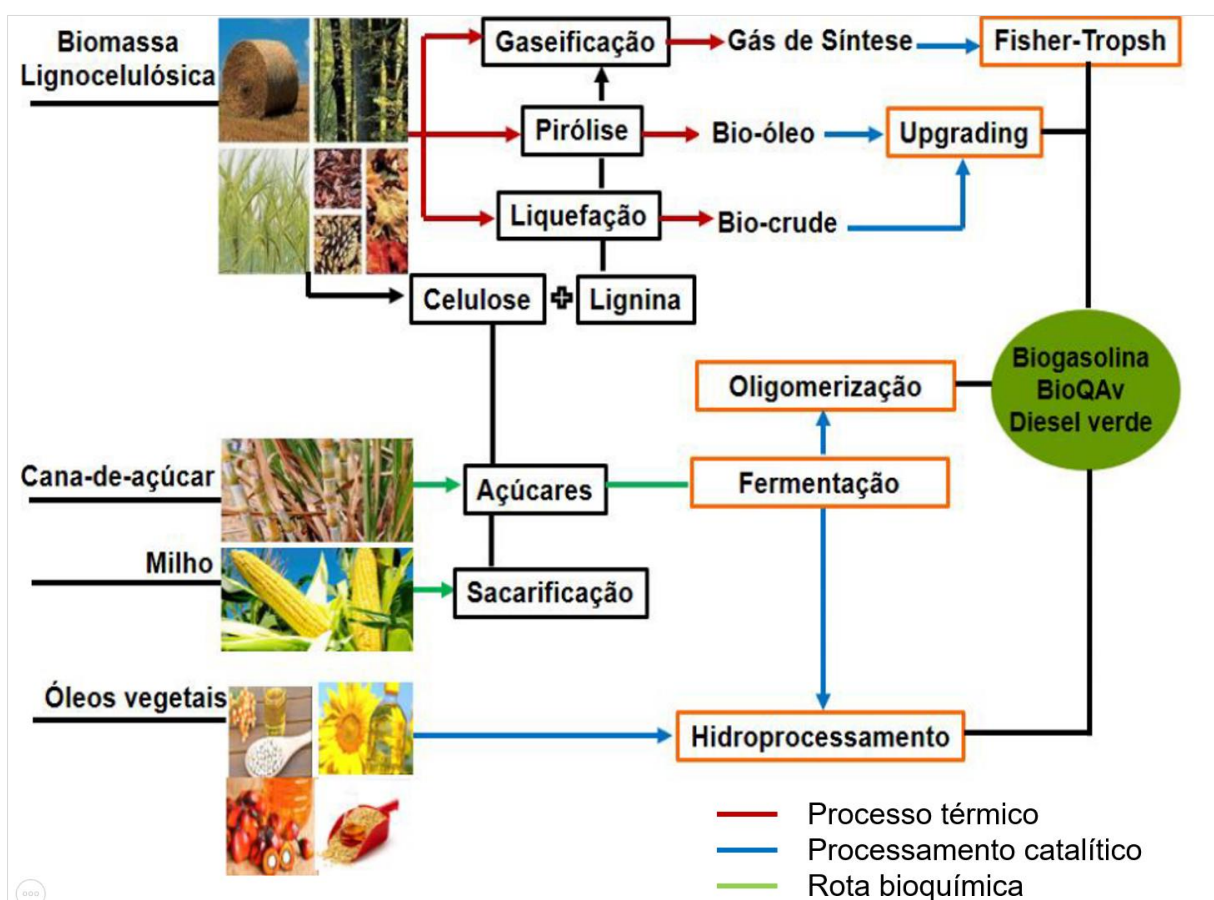


Figura 6. Síntese de biocombustíveis *drop-in* a partir de diferentes matérias-primas. Fonte: Scaldaferri, 2019.

### 3.1.1 Biodiesel e HVO

O biodiesel é um biocombustível produzido a partir de matérias-primas compostas por triglicerídeos, como óleos vegetais e gorduras animais. Compatível com motores de IC, é sintetizado por meio do processo de transesterificação entre triglicerídeos e metanol ou outro álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, geralmente do tipo básico, como o hidróxido de sódio ou potássio. Esse combustível está disponível comercialmente desde a década de 1990 (SZETO; LEUNG, 2022). Uma das características do biodiesel é a produção conjunta com uma grande quantidade de glicerol bruto como resíduo. Uma maneira satisfatória de utilizar o glicerol tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa (CORONADO *et al.*, 2014a; HE; MCNUTT; YANG, 2017; LEWANDOWSKI *et al.*, 2022). Uma alternativa para a obtenção de biocombustíveis mais similares ao diesel fóssil convencional é a conversão dos triglicerídeos dos óleos em hidrocarbonetos parafínicos por meio do processo de HDT, que resulta na produção de HVO. Esse biocombustível está disponível comercialmente desde os anos 2000 (SZETO; LEUNG, 2022).

O processo de HDT é utilizado para converter óleos vegetais em biocombustíveis gerando a sua vez gases alcanos leves. A produção de diesel renovável por meio da hidrogenação de óleos vegetais oferece diversas vantagens em comparação aos processos de transesterificação. O produto final apresenta um maior índice de cetano, propriedades a frio aprimoradas, maior poder calorífico e vantagens no armazenamento por longos períodos, uma vez que consiste em hidrocarbonetos, enquanto a transesterificação resulta em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Esses últimos são compostos oxigenados, ao passo que os primeiros se assemelham ao diesel refinado de origem fóssil, ou seja, sem a molécula de oxigênio na sua composição final. Além disso, o coproduto do HDT do óleo vegetal, conhecido como HVO, é o gás propano que apresenta vantagens comerciais em relação ao glicerol, este último coproduto da transesterificação (VÉLEZ MANCO, 2014).

### **3.1.2 Processo de hidrotratamento**

Durante o processo de hidrotratamento, o excesso de hidrogênio no reator satura as cadeias laterais dos triglicerídeos, de modo que as ligações duplas serão convertidas em ligações simples. Isso é seguido pela quebra das ligações C-O para produzir ácidos graxos livres. Em seguida, os ácidos graxos livres são submetidos a

três reações principais: a hidrodesoxigenação (HDO), a hidrodescarbonilação (deCO) e a hidrodescarboxilação (deCO<sub>2</sub>) para remover o oxigênio. O oxigênio deve ser removido para obter um combustível líquido com alto teor de energia e alta estabilidade térmica semelhante aos combustíveis fósseis. Os alcanos de cadeia linear produzidos podem sofrer isomerização e reação de craqueamento. A reação de isomerização é responsável pela conversão de alcanos de cadeia linear em cadeias ramificadas para aumentar o conteúdo de energia e evitar a batida do motor. As reações de craqueamento converterão hidrocarbonetos de cadeia longa em cadeias mais curtas, a fim de melhorar a seletividade ao diesel, combustível de aviação e gasolina (ALWAN, 2014).

O hidrotratamento catalítico é uma tecnologia consolidada, que tem sido amplamente utilizada nos últimos 60 anos na indústria petrolífera. Seu objetivo principal é otimizar o aproveitamento de uma ampla gama de correntes, que vão desde a nafta obtida por destilação direta até o resíduo de vácuo, bem como petróleos brutos pesados e extrapesados (ANCHEYTA *et al.*, 2016; TIRADO *et al.*, 2018). Na destilação convencional do HDT, o principal objetivo do processo é remover impurezas como heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) pela rota de adição de hidrogênio e saturar compostos aromáticos (ANCHEYTA *et al.*, 2016; TIRADO *et al.*, 2018).

O processo HDT ao ser aplicado no processamento de frações de petróleo mais pesadas, apresenta a vantagem de reduzir a concentração de metais, como níquel e vanádio, ao mesmo tempo em que aumenta o rendimento do destilado em detrimento das frações mais pesadas, como asfaltenos e o resíduo de vácuo, que é um subproduto comum na indústria do petróleo, gerado na torre de destilação a vácuo. Do ponto de vista prático, o HDT é um processo no qual a relação hidrogênio/carbono da alimentação é aumentada na presença de um catalisador, em uma atmosfera enriquecida com hidrogênio usado originalmente na melhora da qualidade dos destilados de petróleo sem alteração significativa da faixa de ebulição (ANCHEYTA *et al.*, 2016; SOTELO-BOYAS *et al.*, 2012). Temperaturas moderadas e pressões de hidrogênio são aplicadas com o objetivo de converter apenas os compostos mais instáveis que podem potencialmente resultar na formação de gomas ou materiais insolúveis em compostos mais estáveis (SOTELO-BOYAS *et al.*, 2012).

As aplicações do hidrotratamento catalítico segundo Ancheyta *et al.*, (2016) nas operações de refinaria podem ser classificadas nas seguintes categorias:

- Pré-tratamento de alimentação para processos de conversão como reforma catalítica, craqueamento catalítico e hidrocrackeamento (HCR)
- Pós-HDT de destilados.

No primeiro caso, geralmente o objetivo é reduzir a quantidade de enxofre, compostos nitrogenados básicos e demais compostos que atuam como agentes desativadores em processos catalisados por ácido. O segundo grupo de operações tem como objetivo principal produzir combustíveis de transporte que atendam aos padrões ecológicos (por exemplo, gasolina e diesel com baixo teor de enxofre) (ANCHEYTA *et al.*, 2016). Existem inúmeros processos de HDT para lidar com todos os tipos de fluxos de refinaria e para cada objetivo específico. Eles diferem na tecnologia do reator, tipo de catalisador, condições operacionais e configuração do processo (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJUTOV; LEYVA, 2016).

Normalmente, a produção de HVO ocorre em elevadas pressões (acima dos 20 bar) e temperaturas próximas a 350 °C e envolve a adição de hidrogênio para quebrar moléculas de triglicerídeos de tamanho grande na presença de um catalisador sólido. Como resultado dessa reação, as grandes moléculas do óleo diminuem de tamanho e se tornam uma mistura semelhante ao diesel de petróleo (VÉLEZ MANCO, 2014).

O HVO é um processo complexo devido ao grande número de fenômenos e reações competitivas envolvidas. Isso causa alta complexidade e custos operacionais. O processo de HDT compreende a interação de três fases distintas: o óleo (fase líquida), e o hidrogênio (fase gasosa), que passam por transformações e interações mútuas, e um catalisador sólido como terceira fase. Para facilitar essas interações complexas, a engenharia química tradicionalmente emprega reatores de leito gotejante ou reatores contínuos. Esse sistema reativo complexo geralmente é implementado na indústria utilizando os mesmos reatores originalmente projetados para reações de hidrodessulfurização, hidrodesaromatização e hidrodesnitrogenação nos processos de refinaria (VÉLEZ MANCO, 2014).

Vários estudos têm proposto diferentes modelos para descrever o processo HVO, alguns deles descrevem as reações HVO com diferentes caminhos ou mecanismos de reação, principalmente, estudaram o desempenho de vários catalisadores que estão sendo testados atualmente ou no coprocessamento de óleos vegetais com derivados de petróleo. A Figura 7 apresenta o mecanismo e reação do processo hidrotratamento com as principais rotas de reação que inicia com a saturação

dos triglicerídeos com o hidrogênio, os quais uma vez saturados no mesmo contato com o hidrogênio são convertidos em ácidos graxos livres e propano, a partir disso e de forma aleatória acontecem as reações de hidrodesoxigenação (HDO), hidrodescarbonilação (deCO) e a hidrodescarboxilação (deCO<sub>2</sub>).

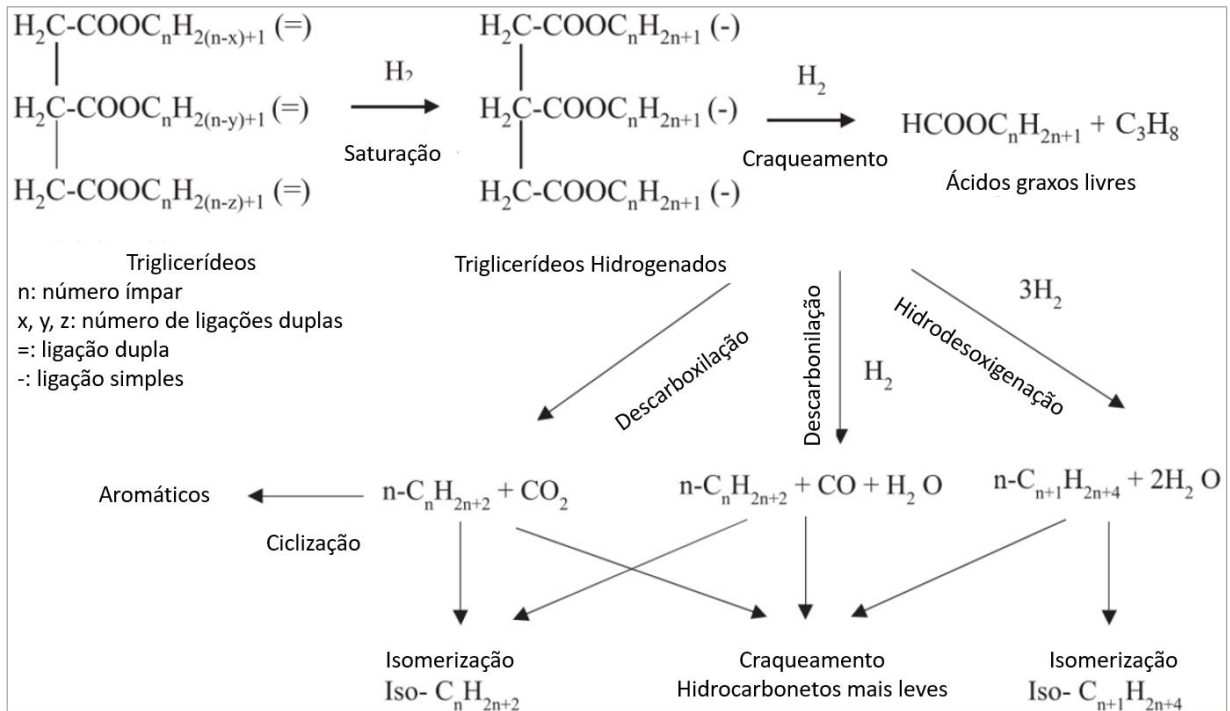


Figura 7. As três principais vias de hidrotratamento.

Fonte: Sonthalia; Kumar, (2019).

### 3.1.2.1 Tecnologias de reatores

Os reatores de HDT são comumente sistemas de reação trifásicos, envolvendo as fases gasosa, líquida e sólida. A fase gasosa é predominantemente composta por hidrogênio, produtos gasosos resultantes da reação e hidrocarbonetos parcialmente vaporizados. A fase líquida corresponde à alimentação de hidrocarbonetos ou óleo de origem orgânica. O leito do catalisador representa a fase sólida da reação. O catalisador comumente empregado em processos de hidrotratamento é uma composição de CoMo ou NiMo suportada em alumina (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016; TORRES-MANCERA; ANCHEYTA; MARTÍNEZ, 2018). A severidade das condições operacionais varia de acordo com o tipo de alimentação e a qualidade do produto final desejado. Em geral, esses processos são realizados a



pressões e temperaturas elevadas (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016).

As configurações comumente empregadas em reatores trifásicos incluem os reatores de leito gotejante (*trickle-bed*), nos quais o leito catalítico permanece estacionário; e os reatores em suspensão (*slurry*), nos quais o catalisador é suspenso na fase líquida (DIETZ, 2014; MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). Dentre todas as tecnologias de reatores, o reator de leito fixo (*fixed-bed reactor* - FBR) é o mais utilizado em operações de HDT devido à sua flexibilidade e relativa simplicidade. (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016; MEDEROS; ELIZALDE; ANCHEYTA, 2009). Estes dois tipos de reator, de leito fixo e leito móvel, são apresentados na Figura 8. Cabe destacar que esta é uma versão simplificada de tais reatores, já que estes a sua vez contam com várias subdivisões. Os reatores também podem ser classificados segundo o regime de trabalho, contando com sendo tipo contínuo ou batelada.

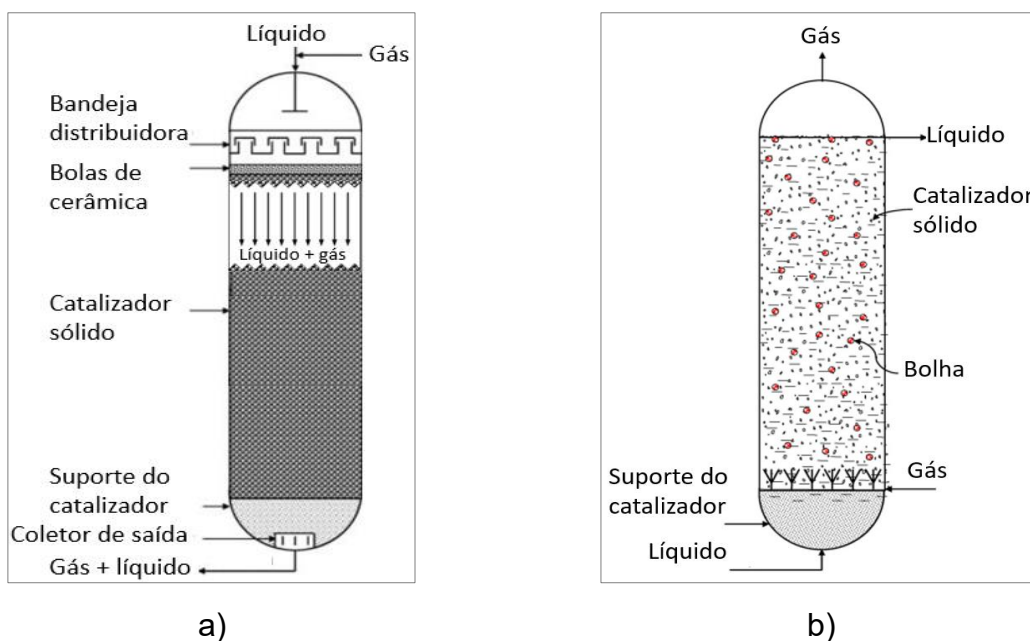


Figura 8. Configuração interna dos reatores de HDT: a) reator de leito fixo e b) do reator de leito móvel.

Fonte: Mederos; Ancheyta; Chen, (2009); Mederos; Elizalde; Ancheyta, (2009).

### **3.1.2.2 Principais variáveis do processo**

A intensidade do processo de HDT é ajustada de acordo com as propriedades da matéria-prima e a composição desejada do produto. As principais variáveis englobam pressão, temperatura, relação hidrogênio-óleo ( $H_2/\text{óleo}$ ) e velocidade espacial ou tempo de reação, dependendo se o trabalho é realizado em um reator contínuo ou em batelada, respectivamente. Cada variável afeta o processo de maneiras diferentes; portanto, o conjunto de condições de operação deve ser cuidadosamente ajustado para alcançar uma operação eficiente. As reações que ocorrem durante o processo de HDT são hidrodessulfuração (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrodesaromatização (HDA), hidrodesoxigenação (HDO), e hidrodesmetalização (HDM). Outro tipo de reação em que compostos de alto peso molecular são quebrados em moléculas mais leves é o HCR. No caso de hidrocrackeamento HCR de asfaltenos, o processo é muitas vezes referido como hidrodesasfaltenização (HDAs). A química dessas reações pode ser visualizada como um processo de troca de hidrogênio onde os mecanismos de hidrogenólise e hidrogenação consomem o hidrogênio fornecido externamente para substituir os heteroátomos e estabilizar os produtos insaturados. No entanto, na realidade, a química do HDT é muito mais complicada devido à complexidade intrínseca da composição do óleo (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016).

Para um projeto e simulação adequados de reatores HDT, a modelagem cinética e do reator são aspectos que precisam ser profundamente estudados; no entanto, esta não é uma tarefa trivial devido aos inúmeros processos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente no reator: equilíbrio de fases, transferência de massa de reagentes e produtos entre as fases gás-líquido-sólido, difusão dentro da partícula do catalisador, uma reação complexa rede e desativação do catalisador. Idealmente, a contribuição de todos esses eventos deve ser acoplada a um modelo robusto de desempenho do reator. O nível de sofisticação do modelo é geralmente definido com base nos objetivos perseguidos e na capacidade de previsão (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016). Normalmente, a preferência recai sobre correntes de líquido e gás que fluem paralelamente no sentido descendente, pois isso favorece a obtenção de uma distribuição homogênea do líquido sobre o leito catalítico (DIETZ, 2014).

### **3.1.2.3 Propriedades físico-químicas do HVO**

HVO é um composto parafínico principalmente constituído por hidrocarbonetos de cadeia reta ou normal com comprimento de 15 até 20 carbonos. Já que não conta com anéis aromáticos na sua composição apresenta baixas emissões de material particulado (MATTEO PARRAVICINI, CHRISTOPHE BARRO, 2021). A massa específica do HVO varia entre 770 e 790 kg/m<sup>3</sup> em relação à massa específica do diesel, que conforme a norma EN 590, situa-se entre 820 e 845 kg/m<sup>3</sup> (BORTEL; VÁVRA; TAKÁTS, 2019). O poder calorífico volumétrico do HVO é aproximadamente 5% menor do que o do óleo diesel fóssil, porém ao considerar o poder calorífico por unidade de massa, o HVO tem aproximadamente 3% a mais em comparação com o óleo diesel fóssil. (BORTEL; VÁVRA; TAKÁTS, 2019).

Hidrocarbonetos puros, como HVO e diesel com baixo conteúdo de enxofre (ULSD), têm baixa lubricidade e precisam de modificadores de atrito, caso contrário ocorre um desgaste excessivamente rápido nas bombas e injetores de combustível, enquanto o biodiesel possui boa lubricidade. Em contraste com o diesel fóssil, o HVO tem maior teor de hidrogênio e um pouco mais de energia por unidade de massa; no entanto, tem uma energia ligeiramente inferior por unidade de volume (SZETO; LEUNG, 2022).

O diesel renovável obtido por meio do hidrotratamento do óleo vegetal (HVO) possui vantagens significativas em comparação com o diesel fóssil. Essas vantagens incluem um índice de cetano mais elevado e uma faixa de ebulição estreita, posicionada no ponto médio da faixa do diesel. Essas características facilitam a vaporização mais rápida do HVO, resultando em menor atraso de ignição e melhor combustão em motores de IC. Além disso, o HVO apresenta menor volatilidade em temperatura ambiente. O uso de HVO tem sido frequentemente associado ao aumento da eficiência térmica dos motores e à redução das emissões de poluentes regulamentados (BORTEL *et al.*, 2019; PINTO *et al.*, 2023a, 2023b).

Em relação ao biodiesel, o HVO não apresenta os efeitos adversos associados a ele, como aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), formação de depósitos, problemas de estabilidade de armazenamento, aceleração do envelhecimento do óleo do motor ou propriedades inadequadas em baixas

temperaturas. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as propriedades típicas do HVO, do diesel fóssil e do biodiesel, incluindo composição elementar e características físico-químicas.

Tabela 4. Especificações típicas do diesel, biodiesel e HVO.

Propriedade	Diesel	Biodiesel	HVO
Aparência a 25 °C	Amarelo translúcido	Amarelo claro a alaranjado	Transparente
C (% em massa) - ASTM D 5291	85,33	76,88	84,6
H (% em massa) - ASTM D 5291	13,12	11,46	15,39
O (% em massa) - ASTM D 5291	1,55	11,64	0
S (% em massa) - ASTM D 5291	0,001	0	0
Razão H/C	1,84	1,77	2,14
PCI (MJ/kg) - UNE 164001	43,04	37,26	43,96
Razão estequiométrica ar-combustível	14,92	12,19	14,89
Massa específica a 15 °C (kg/m³) - EN 3675	811	874	780
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt) - EN 3104	2,02	4,5	2,99
Aromáticos totais (% em massa)	30	0	0
Número de cetano - ASTM D 7668	67	69	95
Lubricidade WS1.4 (µm) - EN 12156	226	187	334
Estabilidade ao oxidativa	Boa	Desafiadora	Boa

Fonte: Pérez-Rangel *et al.*, 2025.

Devido à natureza parafínica e ao baixo ponto de ebulição final, a Massa específica do HVO é menor do que a dos combustíveis diesel fósseis (NESTE OIL, 2014). O poder calorífico inferior do HVO é de cerca de 44 MJ/kg, enquanto para o diesel fóssil é de cerca de 43 MJ/kg e para o FAME de 37 MJ/kg (HARTIKKA; KURONEN; KIISKI, 2012).

### 3.2 Método exergético

A otimização termodinâmica é a busca pelo melhor desempenho termodinâmico sujeito às restrições atuais (BEJAN; MAMUT, 1999). A otimização de um sistema térmico envolve a modificação da estrutura e a parâmetros de projeto de um sistema para minimizar o custo dos produtos do sistema sob condições de contorno associadas

a materiais disponíveis, recursos financeiros, proteção do meio ambiente e regulamentação governamental, entre outros. Segundo Tsatsaronis, (1999) um sistema verdadeiramente otimizado é aquele para o qual a magnitude de cada ineficiência termodinâmica significativa (destruição de exergia e perda de exergia) é justificada por considerações relacionadas a custos ou é imposta de acordo com as condições de contorno do sistema.

Por meio dos fundamentos da termodinâmica é possível analisar sistemas industriais com o intuito de valorizar o funcionamento e desenho, melhorando o aproveitamento exergético dos insumos e obtenção dos produtos. Utilizando conceitos termodinâmicos, é possível identificar e quantificar perdas e ineficiências em um sistema, permitindo a identificação de áreas de melhoria.

A primeira lei da termodinâmica é um princípio fundamental que estabelece a conservação da energia em um sistema fechado, podendo esta energia mudar de uma forma a outra, mas não pode ser criada nem destruída. Em outras palavras, a energia não desaparece, apenas se transforma. No entanto, a primeira lei da termodinâmica não oferece nenhuma indicação sobre a direção em que um processo termodinâmico espontâneo pode ocorrer (ÇENGEL; BOLES, 2016). A Segunda Lei da Termodinâmica impõe limitações nos processos de transformação energética, esta é necessária para estabelecer a diferença de qualidade entre energia mecânica e térmica, e indicar as direções dos processos espontâneos (KOTAS, 1995; PALMA, 2007).

Uma análise de primeira lei (análise energética) por si só não pode fornecer informações completas sobre o desempenho e deve ser complementada pela segunda lei da termodinâmica como meio para avaliar a perda de trabalho disponível (CAVALCANTI *et al.*, 2019). No entanto, quando se trata de analisar a utilização eficiente de energia e a degradação da energia útil durante suas transformações, a abordagem mais apropriada é a que está alinhada com a segunda lei da termodinâmica.

A propriedade termodinâmica relacionada ao caos ou desordem gerados dentro de um sistema e as irreversibilidades é a entropia a qual é variável e depende tanto da forma de energia quanto dos parâmetros do portador de energia e do entorno, já as formas ordenadas de energia, têm qualidade invariante e são totalmente conversíveis, por meio da interação do trabalho, em outras formas de energia (ÇENGEL; BOLES, 2016; KOTAS, 1995; RODRIGUEZ SOTOMONTE, 2015).

### 3.2.1 Exergia

Para considerar a variação na qualidade de diferentes formas de energia, é essencial adotar um padrão universal de qualidade. Comumente, o trabalho máximo que pode ser obtido a partir de uma forma específica de energia, utilizando os parâmetros ambientais como referência, é considerado o padrão mais natural e conveniente. Esse critério para avaliar a qualidade da energia é conhecido como exergia (KOTAS, 1995).

Uma aplicação fundamental do conceito de exergia é a utilização do balanço exergético na análise de sistemas térmicos. O balanço de exergia possui semelhanças com o balanço de energia, mas difere no sentido de que, enquanto o balanço de energia é baseado na lei da conservação de energia, o balanço de exergia pode ser entendido como uma manifestação da lei de degradação de energia (KOTAS, 1995). A degradação de energia representa a perda irreversível de exergia devido à natureza irreversível de todos os processos reais.

Na ausência de efeitos de ordem nuclear, magnética, elétrica e de tensão de superfície, a exergia total de um sistema ( $E_{total}$ ) (Equação(1)) pode ser dividida em quatro componentes: exergia física ( $E_f$ ), exergia cinética ( $E_k$ ), exergia potencial ( $E_{pot}$ ), e exergia química ( $E_q$ ).

$$E_{total} = E_f + E_k + E_{pot} + E_q \quad (1)$$

- Exergia Física ( $E_f$ ): ocorre devido ao desequilíbrio da temperatura e/ou pressão entre o sistema e o entorno.
- A exergia cinética ( $E_k$ ): é resultado da velocidade do sistema em relação ao meio ambiente.
- A exergia potencial ( $E_{pot}$ ): surge devido à diferença de altura entre o sistema e o meio ambiente.
- A exergia química ( $E_q$ ): ocorre devido ao desequilíbrio na composição química entre o sistema e o meio ambiente.

Para processos reais em um componente de uma planta, a entrada de exergia é sempre maior do que a saída de exergia, quando não há trabalho externo aplicado

sobre ele. Essa falta de equilíbrio ocorre devido às irreversibilidades presentes no processo (KOTAS, 1995).

A exergia física foi descrita por Kotas (1995) como a maior quantidade de trabalho que é possível obter ao trazer um fluxo de uma substância desde um estado inicial a determinada pressão e temperatura, até o estado de equilíbrio com o meio que a rodeia por meio de um processo físico envolvendo somente interações térmicas com o meio ambiente. A exergia física a qual também é conhecida como exergia termomecânica pôde ser descrita pela Equação (2). A qual é composta por duas componentes: exergia mecânica ( $E_m$ ), associada à pressão do sistema, e exergia térmica ( $E_T$ ), associada à temperatura do sistema (KOTAS, 1995).

$$E_f = E_m + E_T \quad (2)$$

No caso específico de um sistema aberto em estado estacionário com um fluxo de massa, a exergia física associada a esse fluxo de massa pode ser determinada utilizando a Equação (3), (KOTAS, 1995):

$$E_{Tm} = \dot{m} * (h - h_0) - T_0 * (s - s_0) \quad (3)$$

Onde  $\dot{m}$  representa a vazão mássica do fluxo,  $T$  é a temperatura do estado de referência,  $h$  e  $s$  são a entalpia específica e a entropia específica do fluido, respectivamente. O subíndice “0” corresponde ao estado de referência.

A exergia química é uma medida do desequilíbrio químico de um sistema em relação ao meio ambiente ou estado de referência e sua capacidade de produzir trabalho (BEJAN; TSATSARONIS; MORAN, 1996; KOTAS, 1995). Quando o sistema alcança um equilíbrio térmico e mecânico, ainda é possível obter trabalho adicional até que o equilíbrio químico com o estado de referência seja alcançado (SOTOMONTE, 2009). A exergia química envolve processos que incluem transferência de calor (em sistemas reativos) e intercâmbio de substâncias com o ambiente circundante (em sistemas não reativos).

No caso de combustíveis líquidos e sólidos, a determinação da exergia apresenta desafios devido à complexidade desses combustíveis, que consistem em

soluções de diversos compostos químicos, frequentemente de natureza desconhecida. De acordo com Kotas (1995) a relação entre a exergia química e o poder calorífico inferior (PCI) para gases e combustíveis líquidos é equivalente àquela para produtos químicos puros. Essa relação de exergia química é representada pela letra grega " $\varphi$ " e pode ser expressa pela seguinte Equação (4), (KOTAS, 1995):

$$\varphi = \frac{e_q}{PCI} \quad (4)$$

Na Equação (4), " $e_q$ " representa a exergia química e "PCI" é o Poder Calorífico Inferior, expresso em kJ/kg. Para combustíveis líquidos, a relação  $\varphi$  é uma medida adimensional e sua expressão é determinada empiricamente através da fórmula experimental expressada na Equação (5), (KOTAS, 1995):

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \frac{h}{c} + 0,0432 \frac{o}{c} + 0,2169 * \left(1 - 2,0628 \frac{h}{c}\right) \quad (5)$$

Donde as frações mássicas do carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), são representadas por c, h e o, respectivamente. O efeito do enxofre já está incorporado nessa correlação.

A exergia de um fluxo de calor  $Q$  que se transfere de um fluido a temperatura  $T$  para outro mais frio a temperatura  $T_0$  (onde  $T_0$  é a temperatura do ambiente ou do reservatório de baixa temperatura) pode ser expressa como o produto entre a quantidade de calor e o fator de Carnot. E é dada pela Equação (6):

$$\text{Exergia de fluxo de calor} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{fluido}}}\right) \quad (6)$$

### 3.3 Exergoeconomia

Uma vez que a exergia avalia os valores reais termodinâmicos do trabalho, calor e outras interações entre um sistema e seu ambiente, além de considerar o efeito das irreversibilidades internas ao sistema, também se torna uma base lógica para a atribuição de custos. Esse processo é conhecido como custo exergético. (TSATSARONIS, 1999).



Em 1985, George Tsatsaronis propôs a utilização do termo "exergoeconomia" como uma combinação clara das análises exergética e econômica. O termo exergoeconomia deriva de 'exergia' (do grego ergon, trabalho) e 'economia', refletindo a integração entre a análise exergética e a análise econômica. Tsatsaronis considerou que o termo "termoeconomia" poderia ter um sentido ambíguo, e sugeriu seu uso de forma mais geral, pois pode ser interpretado como a combinação de uma análise termodinâmica, baseada na primeira lei, com uma análise econômica convencional (PALMA, 2007). Assim, o conceito de exergoeconomia proporciona uma abordagem mais abrangente e precisa da análise de sistemas energéticos.

Nos projetos de sistemas térmicos, além do desempenho técnico, o desempenho financeiro é um dos fatores mais relevantes na definição da configuração final. Portanto, há uma necessidade de estimar os principais custos envolvidos no projeto, como custo de investimento de capital total, custos de insumos, despesas de operação e manutenção e custo dos produtos finais, entre outros. Embora a economia representa um fator decisivo na hora de selecionar uma configuração dentro de um processo de produção, o processo de tomada de decisão hoje em dia depende menos de critérios econômicos e vem gradativamente incluindo componentes ambientais (CAVALCANTI et al, 2019).

A técnica de análise exergoeconômica é uma ferramenta que não só avalia a quantidade de energia, mas também a sua qualidade, levando em conta as irreversibilidades e perdas de energia ao longo do processo. Ao integrar a análise exergética com a econômica, são considerados tanto a eficiência exergética quanto os aspectos econômicos de um sistema energético. Permitindo avaliar não apenas os custos econômicos, mas também a eficiência termodinâmica de um sistema, e o custo associado à perda de exergia.

Segundo Tuna (2019) a análise exergoeconômica completa de um sistema produtivo consiste basicamente de :

- uma análise exergética abrangente;
- uma análise econômica detalhada de cada componente do sistema;
- atribuição de custos exergéticos aos fluxos de energia;
- avaliação exergoeconômica do sistema como um todo e de cada componente individualmente.

A análise exergoeconômica é muito útil no aprimoramento de sistemas térmicos e processos industriais, permitindo a identificação de componentes ineficientes. Essa abordagem será utilizada no presente trabalho para avaliar os critérios técnicos e econômicos do desempenho da planta de produção de HVO.

## CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

O presente capítulo apresenta a metodologia da simulação do processo de produção de HVO no Aspen Plus, incluindo o esquema do processo e os parâmetros adotados com a finalidade de realizar a análise exergoeconômica. Por fim, são apresentados os testes experimentais de HDT, abrangendo a síntese dos catalisadores, o preparo das matérias-primas e a caracterização dos produtos.

### 4.1 Planta de HDT em estudo

A planta de HDT analisada nesta tese foi configurada para uma produção de aproximadamente 86.545 ton/ano de HVO, o que corresponde a 10.818,13 kg/h ou 8.438,14 L/h, considerando um tempo de operação de 8.000 h/ano. A matéria-prima empregada no processo é o óleo vegetal de palma, com composição representada pelos seus ácidos graxos majoritários: 37% de trioleína, 48,6% de tripalmitina, 10% de trilinoleína e 4,4% de tristearina. O catalisador adotado no reator de hidrotratamento foi 5%Ni–15%Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, amplamente empregado em estudos de HDT para produção de HVO. O processo é alimentado com hidrogênio a 5 bar, operando, no interior do reator, a 360 °C e 40 bar. A relação molar H<sub>2</sub>/óleo de 20:1 foi definida com base na revisão bibliográfica, buscando representar condições realistas de conversão e estabilidade catalítica. Todas as condições operacionais foram estabelecidas a partir de referências consolidadas na literatura técnica sobre a produção de HVO, de forma a permitir coerência entre o modelo desenvolvido e os processos industriais reportados. Para a avaliação econômica, considerou-se uma vida útil de 20 anos para a planta.

### 4.2 Simulação do processo de hidrotratamento de óleos vegetais no Aspen Plus

A modelagem de simulação de processo desempenha um papel fundamental em todas as atividades relacionadas à engenharia de processo, como pesquisa e desenvolvimento, projeto e operação. No presente trabalho, foi utilizado o software

Aspen Plus® (versão 11) para a simulação do processo de hidrotratamento na produção de HVO, empregando óleo de palma e hidrogênio ( $H_2$ ) como reagentes.

O Aspen Plus é um simulador baseado em técnicas de resolução de fluxogramas, amplamente adotado por engenheiros químicos (HAYDARY, 2019; RALPH SCHEFFLAN, 2011). O programa permite a simulação em regime permanente de diversos processos industriais, incluindo produção de hidrocarbonetos, produtos químicos, farmacêuticos, polímeros, sólidos e misturas de petróleo. Ele integra o pacote AspenOne, desenvolvido pela empresa AspenTech Inc. (HAYDARY, 2019).

Para a simulação do condicionamento dos reagentes e das etapas de reação, foi adotado o modelo termodinâmico Redlich-Kwong, adequado para sistemas de hidrocarbonetos sob alta pressão, por prever com precisão o equilíbrio de fases líquido-vapor de compostos como os triglicerídeos (PLAZAS-GONZÁLEZ; *et al.*, 2018).

A composição do óleo de palma foi definida com base na fração molar de seus principais triglicerídeos: 37% de trioleína, 48,6% de tripalmitina, 10% de trilinoleína e 4,4% de tristearina (GUZMAN *et al.*, 2010; PLAZAS-GONZÁLEZ *et al.*, 2018). A razão molar hidrogênio/óleo considerada na alimentação do reator foi de 18,25:1. O catalisador utilizado no processo foi o  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ , por ser promissor em relação à desoxigenação seletiva para a produção de HVO de triglicerídeos naturais segundo recomendado por Kordulis *et al.*, (2016).

A simulação foi estruturada em quatro seções principais de acordo com o tipo de processo desenvolvido. Essas seções estão representadas de forma esquemática na Figura 9, e serão apresentadas de maneira detalhada posteriormente, com a descrição das funções específicas de cada equipamento e processo, conforme a etapa à qual pertencem. As seções são as seguintes:

- Seção de alimentação dos insumos
- Seção de reação
- Seção de separação e purificação do HVO
- Seção de limpeza do gás.

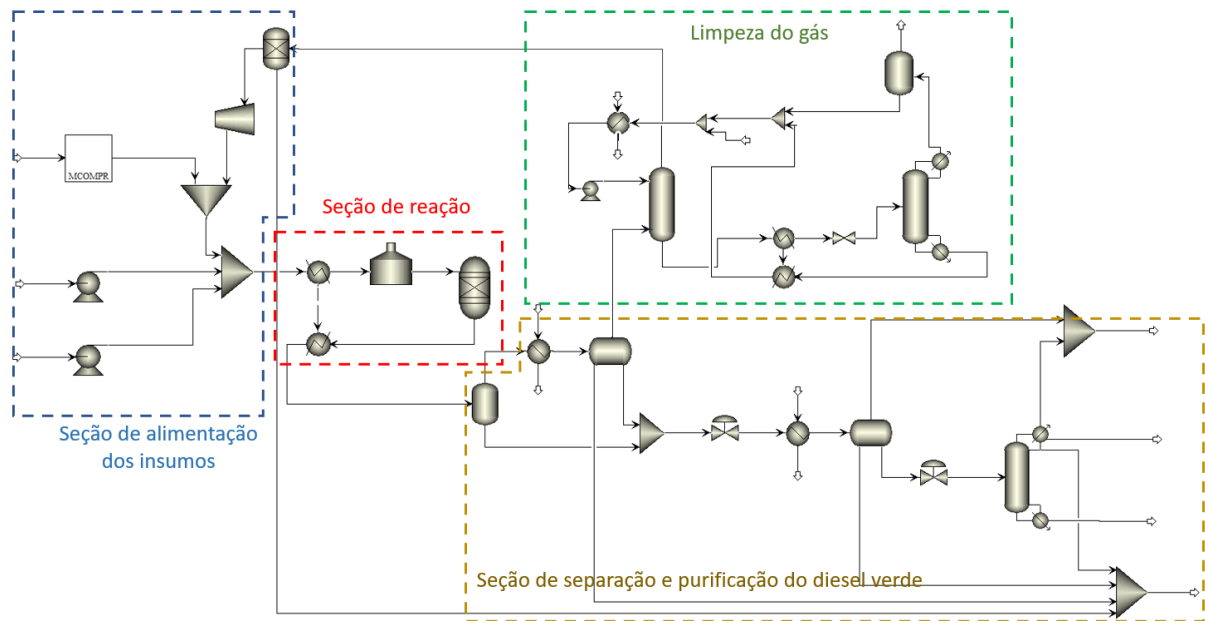


Figura 9. Divisão da planta de HDT segundo os processos principais.

A Figura 10 apresenta em detalhe o diagrama de processo da planta de HDT, com seus respectivos fluxos e nomes dos equipamentos.

Os resultados da configuração final do processo de hidrotratamento de óleo de palma para produção de HVO (detalhados na Seção 5.1 do capítulo de resultados) constituem a base para a aplicação da metodologia exergoeconômica. A partir das vazões, temperaturas, pressões, composições e cargas térmicas, foi possível estimar os ganhos e perdas de exergia, o porte dos equipamentos e os fluxos de exergia associados, informações fundamentais na análise exergoeconômica do processo.

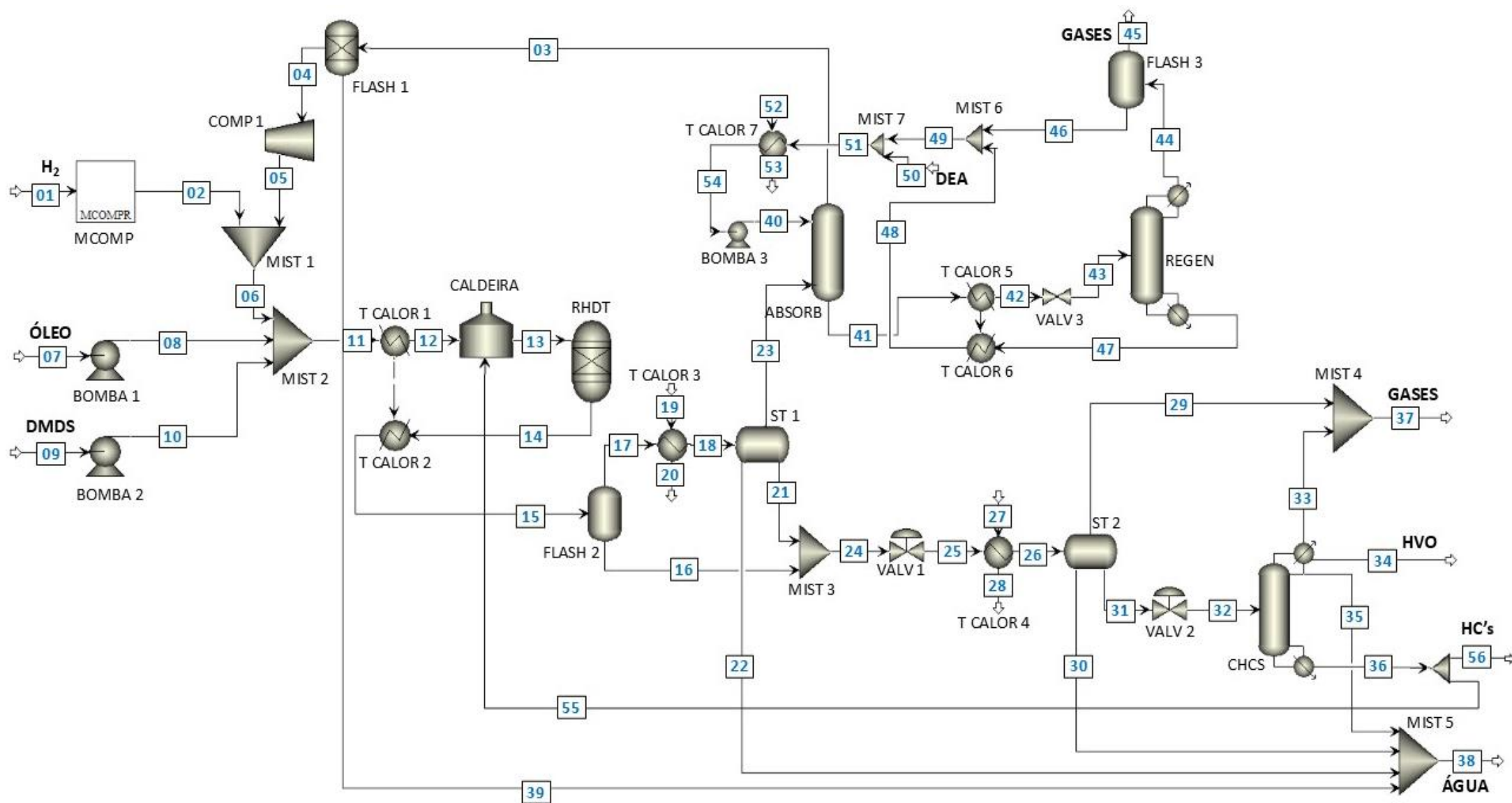


Figura 10. Diagrama do processo de hidrotratamento de óleo de palma para a produção de HVO no software Aspen Plus

#### 4.2.1 Seção de alimentação dos insumos

Conforme apresentado na Figura 10, do diagrama do processo de produção de HVO, a seção de carga tem início com a entrada e o condicionamento dos insumos (óleo de palma, hidrogênio e dimetil dissulfeto - DMDS) até atingir as condições operacionais de temperatura e pressão do reator. O H<sub>2</sub> (fluxo 01), inicialmente disponível a baixa pressão, é comprimido por meio de um compressor multiestágio (MCOMP), esse tipo de compressor é dividido em etapas sucessivas de compressão, e conta com arrefecimento interno entre as etapas de compressão, isto é feito com o intuito de remover parte do calor gerado pela compressão, mantendo a temperatura do gás controlada ao longo do processo. Esse controle térmico é necessário para evitar o superaquecimento do gás, permitindo reduzir o trabalho total necessário para a compressão. Ao H<sub>2</sub> que entra no processo (fluxo 02), é adicionado o H<sub>2</sub> recuperado internamente do próprio sistema de HDT (fluxo 05). Antes da mistura, o H<sub>2</sub> reaproveitado passa por um processo de desidratação (FLASH 1), seguido de um ajuste de pressão (COMP 1), de modo a atender às condições operacionais e evitar interferências da umidade na eficiência da reação.

Além do H<sub>2</sub>, o processo inclui a alimentação do óleo de palma (fluxo 07), fonte dos ácidos graxos a serem processados, e a adição de dimetil dissulfeto (fluxo 09), utilizado como agente sulfurante com a finalidade de minimizar a desativação do catalisador. Cada uma dessas correntes (óleo e DMDS) passa por bombas pressurizadoras específicas (BOMBA 1 e 2, respectivamente), antes de serem misturadas ao H<sub>2</sub> comprimido no misturador “MIST 2”.

Para manter a pressão operacional requerida no interior do reator de HDT, foram realizados ajustes nas pressões de descarga do compressor e das bombas, de forma a compensar as perdas de carga ao longo do trajeto dos insumos. Essas perdas ocorrem, principalmente, devido à passagem dos fluxos pelos trocadores de calor, pela caldeira e pelo próprio leito catalítico do reator de HDT.

A seção de carga finaliza com a mistura do H<sub>2</sub>, óleo de palma e DMDS, no misturador MIST 2, formando uma única corrente de alimentação que será conduzida à etapa de reação. Com o condicionamento adequado dos insumos essa etapa assegura que os fluxos entrem na seção de reação em condições ideais para o HDT.

#### 4.2.2 Seção de reação

A seção de reação é a etapa do processo em que as matérias-primas sofrem as principais transformações para conversão em hidrocarbonetos, gerando subprodutos. Nessa seção, há um sistema de trocadores de calor (T. CALOR 1 e T. CALOR 2). O T. CALOR 1 atua no pré-aquecimento da corrente de alimentação antes de sua entrada na caldeira, a qual utiliza como combustível um coproduto do próprio processo. A caldeira, por sua vez, eleva a temperatura da corrente até o nível operacional do reator (RHDT). Já os trocadores 1 e 2 operam de forma integrada, resfriando o fluxo de saída do reator e recuperando energia térmica para o aquecimento da corrente de entrada.

Para representar o RHDT do óleo de palma, foram utilizadas duas abordagens de simulação. A primeira, com um reator de rendimento (RYield), nomeado RHDT, permitiu estimar a distribuição de produtos com base em dados experimentais da literatura. Essa escolha se deve à alta complexidade cinética do processo, ainda não completamente aprofundada na bibliografia. Os rendimentos configurados no RHDT foram obtidos com base em dados experimentais reportados por Del Río *et al.*, (2021), que investigaram o HDT do óleo de palma com catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também foram consideradas informações de Barradas (2013), Srifa *et al.*, (2014) e (Kiatkittipong *et al.*, (2013), que apresentam uma gama mais ampla de hidrocarbonetos relevantes para uma simulação mais realista da purificação do HVO. Para os ácidos graxos remanescentes na saída do reator, utilizou-se a informação de percentual de material saponificável reportado por Del Río *et al.*, (2021), e já que autores não especificam os compostos de modo particular, foi adotada uma distribuição proporcional entre os ácidos graxos que compõem os triglicerídeos do óleo de palma. Os rendimentos configurados no RHDT são apresentados na Tabela 5.

O processo de HDT é exotérmico, e exige um controle da temperatura ao longo do reator para evitar o risco de fuga térmica (*runaway*). Para isso, o reator opera em regime contínuo e é dividido em seções com interresfriamento (*quenching*), que promovem o resfriamento interno dos reagentes durante o percurso. Caso a temperatura ultrapasse 400 °C, pode ocorrer a fuga térmica, fenômeno em que o calor gerado pela reação acelera ainda mais o processo, liberando mais calor e ampliando



significativamente o risco de acidentes (ANAND *et al.*, 2016; RAMIREZ *et al.*, 2023; SRIFA *et al.*, 2014; TIRADO; ALVAREZ-MAJMUTOV; ANCHEYTA, 2022).

Tabela 5. Distribuição de produtos utilizada na simulação do HDT do óleo de palma no reator RHDT (RYield).

<b>Componente</b>	<b>Frações mássicas de rendimento</b>	<b>Componente</b>	<b>Frações mássicas de rendimento</b>
N-C15	20,701%	AC-PALMI	0,151%
N-C16	6,590%	1-OCT-OL	0,039%
N-C17	32,408%	AC-STEAR	0,014%
N-C18	9,536%	1-HEX-OL	0,039%
N-C9	0,254%	H2O	5,505%
N-C10	0,210%	C2H6	2,148%
N-C11	0,179%	C3H8	2,774%
N-C12	0,161%	CO	2,670%
N-C13	0,165%	CO2	13,078%
N-C14	0,117%	CH4	0,318%
N-C19	1,198%	AC-LINOL	0,031%
N-C20	0,120%	H2	1,203%
AC-OLEIC	0,115%	H2S	0,277%

Foi adotada uma segunda abordagem na simulação do processo, com o objetivo de estimar a energia liberada pelas reações. Para isso, utilizou-se um reator de equilíbrio (bloco configurado dentro do Aspen Plus como “*REquil*”), operando em condições adiabáticas e à pressão de 40 bar. Esse tipo de reator é apropriado quando se conhece a estequiometria das reações e se deseja simular o sistema sob a suposição de equilíbrio químico, calculando a composição de saída com base na minimização da energia livre de Gibbs (RALPH SCHEFFLAN, 2011). A Tabela 6 apresenta as principais reações envolvidas na produção de HVO no reator de HDT.

Tabela 6. Reações envolvidas na conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos.

Reações iniciais			
$C_{57}H_{104}O_6$ (Trioleína) +	$3 H_2 \rightarrow$	$3 C_{18}H_{34}O_2$ (Ácido oleico) +	$C_3H_8$ (Propano)
$C_{51}H_{98}O_6$ (Tripalmitina) +	$3 H_2 \rightarrow$	$3 C_{16}H_{32}O_2$ (Ácido palmítico) +	$C_3H_8$ (Propano)
$C_{57}H_{98}O_6$ (Trilinoleína) +	$3 H_2 \rightarrow$	$3 C_{18}H_{32}O_2$ (Ácido linoleico) +	$C_3H_8$ (Propano)
$C_{57}H_{110}O_6$ (Tristearin) +	$3 H_2 \rightarrow$	$3 C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico) +	$C_3H_8$ (Propano)
Hidrogenação			
$C_{18}H_{34}O_2$ (Ácido oleico) +	$H_2 \rightarrow$	$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico)	
$C_{18}H_{32}O_2$ (Ácido linoleico) +	$2 H_2 \rightarrow$	$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico)	
Decarboxilação (deCO <sub>2</sub> )			
$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico)	$\rightarrow$	$C_{17}H_{36}$ (Heptadecano) +	$CO_2$
$C_{16}H_{32}O_2$ (Ácido palmítico)	$\rightarrow$	$C_{15}H_{32}$ (Pentadecano) +	$CO_2$
$C_{18}H_{34}O_2$ (Ácido oleico)	$\rightarrow$	$C_{17}H_{34}$ (Heptadeceno) +	$CO_2$
Decarbonilação (deCO)			
$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico) +	$H_2 \rightarrow$	$C_{17}H_{36}$ (Heptadecano) +	$CO$
$C_{16}H_{32}O_2$ (Ácido palmítico) +	$H_2 \rightarrow$	$C_{15}H_{32}$ (Pentadecano) +	$CO$
$C_{18}H_{34}O_2$ (Ácido oleico) +	$H_2 \rightarrow$	$C_{17}H_{34}$ (Heptadeceno) +	$CO$
Hidrodesoxigenação (HDO)			
$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico) +	$3 H_2 \rightarrow$	$C_{18}H_{38}$ (Octadecano) +	$2 H_2O$
$C_{16}H_{32}O_2$ (Ácido palmítico) +	$3 H_2 \rightarrow$	$C_{16}H_{34}$ (Hexadecano) +	$2 H_2O$
$C_{18}H_{34}O_2$ (Ácido oleico) +	$3 H_2 \rightarrow$	$C_{18}H_{36}$ (Octadeceno) +	$2 H_2O$
Formação de álcoois			
$C_{18}H_{36}O_2$ (Ácido esteárico) +	$2 H_2 \rightarrow$	$C_{18}H_{38}O$ (Octadecanol) +	$H_2O$
$C_{16}H_{32}O_2$ (Ácido palmítico) +	$2 H_2 \rightarrow$	$C_{16}H_{34}O$ (Hexadecanol) +	$H_2O$

Fonte: (Veriansyah *et al.*, 2012)

No estudo da segunda abordagem, com o reator de equilíbrio configurado como bloco “*REquil*”, obteve-se uma variação de temperatura ( $\Delta T$ ) de 180 °C ao longo do reator. Como referência, Tirado; Alvarez-Majmutov; Ancheyta, (2022) simularam o HDT de óleo de jatropha ou pinhão-mansão, e observaram um  $\Delta T$  de 250 °C sob condições de trabalho semelhantes.

Após a conversão catalítica do óleo de palma e o hidrogênio, os produtos seguem para as etapas de separação e purificação do HVO. O fluxo 15 corresponde à corrente resfriada do trocador de calor 2 (T. CALOR 2), o qual opera de forma integrada com o trocador 1 (T. CALOR 1), onde parte do calor do processo é recuperado.

### 4.2.3 Seção de separação e purificação do HVO

A corrente que entra na seção de purificação do HVO (fluxo 15) é uma mistura composta principalmente de hidrocarbonetos que constituem o HVO, e de outros compostos, que precisam ser retirados para a obtenção de um biocombustível com as propriedades desejadas. A separação desses compostos é realizada em uma sequência de unidades que inclui torres de destilação e separadores de fases.

Inicialmente, a corrente proveniente da seção de reação (fluxo 15), com temperatura em torno de 200 °C, e a pressão de saída do reator, é direcionada ao primeiro separador (FLASH 2). O equipamento realiza uma separação binária entre fases gasosa e líquida, removida pelas extremidades do equipamento, conforme o equilíbrio de fases (RALPH SCHEFFLAN, 2011).

A fração gasosa (fluxo 17) resultante dessa primeira separação segue para um segundo estágio, onde é submetida a um arrefecimento (T. CALOR 3) e a um novo processo de separação por meio de um separador triple (ST 1), que opera sob as mesmas condições de pressão, porém com um equilíbrio vapor-líquido-líquido mais rigoroso (AL-MALAH, 2017). Esse procedimento à menor temperatura permite uma maior recuperação de HCs, bem como a remoção de água. O gás residual (fluxo 23), rico em  $H_2$ , é encaminhado à seção de limpeza de gás, responsável pela recuperação do  $H_2$ .

Embora uma separação em baixa pressão e temperatura pudesse ser mais eficiente do ponto de vista técnico, essa abordagem exigiria um consumo energético mais elevado no resfriamento e posterior compressão dos gases antes do processo de adoçamento<sup>1</sup> (destinado à recuperação de  $H_2$ ). Os gases separados daqui em diante no processo não farão parte do adoçamento (para a recuperação do  $H_2$ ), devido a que contam com baixa pressão e o consumo de energia para integrá-los ao adoçamento seria alto em comparação ao conteúdo de  $H_2$  aproveitável.

O separador ST 1, de alta pressão apresenta três correntes de saída: uma gasosa (fluxo 23), uma líquida (fluxo 22) composta principalmente de água

---

<sup>1</sup> Adoçamento (do inglês *sweetening*) é a etapa de tratamento de correntes gasosas ou líquidas que visa remover compostos sulfurados leves e mercaptanos residuais por meio de adsorção, com o objetivo de melhorar a qualidade do produto final (IBRAHIM et al., 2022; PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

(posteriormente reunida com os demais fluxos de água residual do processo) e outra composta por HCs líquidos (fluxo 21). Esta última é combinada à fração líquida que sai do FLASH 2 por meio do misturador MIST 3, e em seguida passa por uma válvula de estrangulamento (VALV 1) para redução de pressão, dando início à etapa de purificação em baixa pressão a partir do fluxo 25.

A corrente do fluxo 25 é arrefecida (T. CALOR 4) e enviada a um separador triple (ST 2), que opera em baixa pressão e temperatura. Nessa unidade, os hidrocarbonetos (fluxo 31) são novamente separados da água residual (fluxo 30) e de eventuais gases remanescentes (fluxo 29).

A etapa final de purificação consiste na destilação fracionada da corrente líquida rica em HCs, fluxo 32, realizada na coluna de destilação (CHCS). Nesta coluna, os compostos são separados com base em suas diferenças nos pontos de ebulição. Sendo possível isolar no topo da coluna o fluxo 33 composto principalmente de gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{CO}$ . O fluxo 34 composto majoritariamente de n-parafinas entre n-C15 e n-C18, com pureza em torno de 95%. O fluxo 35 carrega o remanescente de água, e o fluxo 36 está composto de hidrocarbonetos e outros compostos, que não atingem as propriedades do HVO.

#### **4.2.4 Seção de limpeza do gás**

O processo de produção de HVO é conduzido com excesso controlado de  $\text{H}_2$ , com o objetivo de garantir a reação completa com os ácidos graxos presentes no óleo. A corrente de gases resultantes do processo de HDT apresenta alta concentração de  $\text{H}_2$ , tornando-os altamente recuperáveis e recicláveis no próprio ciclo produtivo. No processo de HDT, são gerados gases como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (devido ao uso de DMDS) e hidrocarbonetos leves, os quais alteram as propriedades físico-químicas do HVO, impedindo que o produto final atenda às normas de qualidade estabelecidas para sua comercialização (ANP, 2021). O objetivo da seção de simulação Limpeza do gás é tratar a corrente gasosa de alta pressão gerada no processo de HDT. Promovendo a separação do  $\text{H}_2$  para sua recirculação no processo e a remoção de gases ácidos e contaminantes, assegurando a integridade dos equipamentos.

Na purificação da corrente gasosa gerada no HDT, será empregado um processo de adoçamento, visando à remoção dos gases e à recuperação do  $\text{H}_2$

excedente. A Tabela 7 apresenta as frações molares dos componentes presentes nessa corrente (fluxo 23) destinada a purificação, destacando-se o potencial de reaproveitamento do hidrogênio com uma fração molar de aprox. 53%. O processo de purificação com aminas (conhecido como adoçamento ou *sweetening* em inglês) é amplamente utilizado para a remoção de gases ácidos, como  $H_2S$  e  $CO_2$ , que têm cheiro forte, são corrosivos e poluentes (AL-LAGTAH; AL-HABSI; ONAIZI, 2015).

Tabela 7. Frações molares dos componentes da corrente gasosa do HDT antes do adoçamento

Gás	Frações molares
$H_2$	53,07%
CO	8,44%
$CH_4$	1,73%
$C_2H_6$	5,93%
$CO_2$	25,09%
$C_3H_8$	4,87%
N-C9	0,01%
$H_2S$	0,65%
$H_2O$	0,21%

O processo de adoçamento é composto por dois equipamentos principais: a absorvedora (ABSORB) e a regeneradora ou coluna stripper (REGEN). Na coluna de absorção ABSORB, a solução aquosa de dietanolamina (DEA) absorve os gases ácidos ( $H_2S$  e  $CO_2$ ) da corrente gasosa. Na coluna REGEN, a DEA rica é aquecida, promovendo a liberação dos compostos absorvidos.

O gás de alta pressão (fluxo 23) proveniente da etapa de separação e purificação entra pela base da coluna absorvedora, enquanto a solução pobre de DEA livre de gases ácidos (fluxo 40), é alimentada pelo topo. O contato contracorrente promove a remoção de aproximadamente 100% dos gases que acompanham o  $H_2$ . À medida que o gás sobe e entra em contato com a DEA que desce, a DEA absorve o  $H_2S$  e o  $CO_2$ , resultando em um fluxo gasoso "doce", com pureza de  $H_2$  em torno de 96%; esse gás (fluxo 03) sai pelo topo e segue para o processo de HDT.

A DEA rica em gases ácidos (fluxo 41) é direcionada do fundo da absorvedora ao stripper, passando antes por um trocador de calor (T. CALOR 5), onde é preaquecida por meio da DEA pobre (fluxo 47) que sai quente da regeneradora (REGEN). Após o trocador, a solução rica (fluxo 42) passa por uma válvula de redução de pressão (VALV 3), o que favorece a etapa de regeneração subsequente. No interior da coluna REGEN, a solução é submetida à dessorção térmica, liberando os compostos absorvidos. O fluxo 44, que sai pelo topo da coluna REGEN é rico em vapor de água, que segue para o separador flash (FLASH 3). Nesse processo, os gases são separados da fase líquida, permitindo a recuperação da água (fluxo 46), que é reintegrada ao ciclo com a DEA pobre resfriada. Os gases remanescentes são então descartados (fluxo 45).

Uma solução nova de DEA em água (fluxo 50) é adicionada à corrente pobre por meio de um misturador (MIST 7), compensando as perdas ocorridas no processo e garantindo a concentração adequada do solvente. A corrente (fluxo 51) é então resfriada em um trocador de calor (T. CALOR 7), o que aumenta a eficiência da absorção e reduz a solubilidade do  $H_2$ . Finalmente, a DEA pobre (fluxo 54) é pressurizada até a pressão de operação da absorvedora (BOMBA 3) e retorna ao topo da coluna (fluxo 40), reiniciando o ciclo.

Para os processos referentes à seção de limpeza do gás, foi necessário ativar nos compostos a opção de “espécies verdadeiras”, as quais incluem a simulação de íons, e a implementação do método “*Electrolyte* NRTL” junto ao modelo RK para calcular as propriedades de líquido e vapor.

Os trocadores de calor utilizados para o resfriamento nas diferentes etapas do processo de separação empregam água como fluido de troca térmica. Para garantir a segurança operacional e evitar o cruzamento de temperaturas, implementou-se um sistema de controle que assegura uma diferença mínima de 5 °C entre os fluxos quente e frio nas entradas e saídas de todos os trocadores de calor.

### 4.3 Metodologia da análise exergoeconômica

A análise exergoeconômica pode ser fundamentada em duas abordagens principais (PALMA, 2007): (i) o método de contabilidade de custos, baseado na teoria dos custos exergéticos, que utiliza custos médios para estimar o valor dos fluxos e

produtos de um sistema termodinâmico (LOZANO; VALERO, 1993); e (ii) o método de análise funcional termoeconômica, que adota custos marginais e busca a minimização de uma função objetivo (FRANGOPOULOS, 1987). Esta última abordagem foi desenvolvida com base no trabalho de Evans e Tribus que realizaram seu trabalho no início da década de 1960 (TSATSARONIS, 1993; TUNA, 2019), e posteriormente aprimorada por diversos autores.

Para realizar uma análise exergoeconômica, é necessário conhecer as características dos fluxos do sistema, como pressão, temperatura, vazão, entalpia, entropia e realizar o cálculo da exergia de cada fluxo. Sendo indispensável o desenvolvimento do modelo físico da planta. O desenvolvimento do modelo físico da planta é, portanto, etapa essencial, pois, a partir da configuração e das propriedades termodinâmicas do processo, é possível determinar os estados termodinâmicos de cada estágio, e a construção do diagrama funcional termoeconômico.

No presente trabalho, a determinação do custo de produção do HVO foi realizada com base na metodologia que utiliza o diagrama funcional termoeconômico aplicado à alocação dos custos dos produtos da planta. Foi adotado o método algébrico, que integra a abordagem de análise de custos proposta por Silveira (1998) com os fundamentos da análise exergética. A metodologia desenvolvida por Silveira se baseia na análise funcional proposta por Frangopoulos (1987), que combina conceitos termodinâmicos e econômicos na representação de uma estrutura integrada do sistema. Nesse modelo os equipamentos da planta são representados como unidades com funções definidas, e são apresentadas por meio de um diagrama funcional. Com base no diagrama funcional, os custos são atribuídos aos produtos segundo o incremento exergético entre os equipamentos e os equipamentos com o exterior, com o objetivo de minimizar o custo total de manufatura. Inicialmente esta teoria foi desenvolvida e aplicada por Silveira a sistemas de cogeração e refrigeração, a metodologia foi posteriormente expandida por Tuna (1999) para plantas químicas. Trabalhos subsequentes (SILVEIRA; TUNA, 2003, 2004) consolidaram a abordagem, e Coronado, (2010) usou a metodologia pela primeira vez à produção de biodiesel, incorporando adicionalmente aspectos ambientais. Este estudo dá continuidade a essa linha, aplicando a metodologia à produção de HVO, estendendo seu uso a biocombustíveis avançados. Para a aplicação do método, foi necessário construir a representação física da planta de HVO, conforme ilustrado na Figura 11.

A Figura 11 apresenta o diagrama físico simplificado da unidade de produção de HVO, no qual as caixas representam os diferentes equipamentos do processo. As linhas azuis indicam os fluxos de massa, enquanto as linhas cinza correspondem aos requerimentos energéticos de cada equipamento, podendo ocorrer na forma de consumo de energia elétrica ou de trocas térmicas com o entorno.

A Tabela 8 mostra os principais dados físico-químicos das correntes da planta, conforme a numeração do diagrama da Figura 11. Esses valores foram obtidos a partir da simulação do processo no software Aspen Plus® (v11) e constituem a base para a análise exergoeconômica desenvolvida nas seções seguintes.



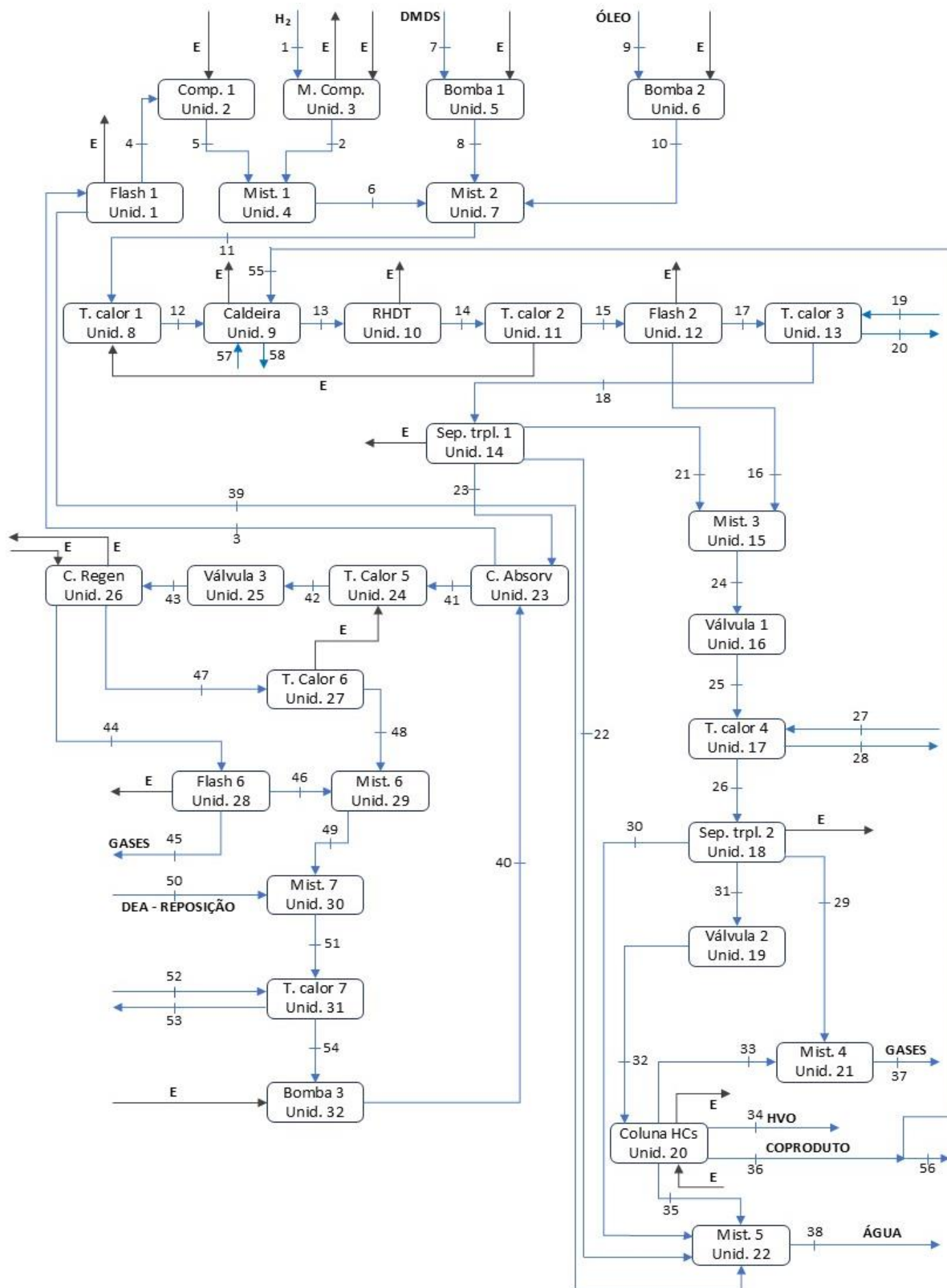


Figura 11. Diagrama físico da planta produção de HVO a partir do óleo de palma.

Tabela 8. Composição molar e propriedades dos fluxos do processo da planta de HVO.

[illegible]

Tabela 8. Continuação - Composição molar e propriedades dos fluxos do processo da planta de HVO

[illegible]

Tabela 8. Continuação - Composição molar e propriedades dos fluxos do processo da planta de HVO

Propriedade	Unidade	Fluxo 29	Fluxo 30	Fluxo 31	Fluxo 32	Fluxo 33	Fluxo 34	Fluxo 35	Fluxo 36	Fluxo 37	Fluxo 38	Fluxo 39	Fluxo 40	Fluxo 41	Fluxo 42
Temperatura	°C	40	40	40	40	40	40	40	322	40	41	41	41	42	110
Pressão	bar	20	20	20	3	2	2	2	2	2	2	35	39	36	36
Vazão mássica	kg/h	19	220	13345	13345	188	10818	2	2336	208	972	4	282792	286242	286242
Massa molar média	g/mol	12,3	18,0	204,4	204,4	33,6	216,9	18,0	240,6	28,9	18,0	18,0	21,7	21,8	21,8
Fração molar de vapor	—	1,0	0,0	0,0	0,1	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração molar de líquido	—	0,0	1,0	1,0	0,9	0,0	1,0	1,0	1,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Frações molares dos compostos principais</b>															
H <sub>2</sub>	—	0,69	0,00	0,01	0,01	0,15	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	—	0,09	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	—	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	0,03	0,00	0,02	0,02	0,13	0,01	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	—	0,14	0,00	0,05	0,05	0,47	0,01	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	0,02	0,00	0,02	0,02	0,13	0,02	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMDS	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-C15	—	0,00	0,00	0,27	0,27	0,00	0,33	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-C16	—	0,00	0,00	0,08	0,08	0,00	0,09	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-C17	—	0,00	0,00	0,37	0,37	0,00	0,38	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-C18	—	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	0,10	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ÓLEO	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> S	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	—	0,00	1,00	0,02	0,02	0,04	0,02	1,00	0,00	0,03	1,00	1,00	0,96	0,95	0,95
DEA	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04

Tabela 8. Continuação - Composição molar e propriedades dos fluxos do processo da planta de HVO

Propriedade	Unidade	Fluxo 43	Fluxo 44	Fluxo 45	Fluxo 46	Fluxo 47	Fluxo 48	Fluxo 49	Fluxo 50	Fluxo 51	Fluxo 52	Fluxo 53	Fluxo 54	Fluxo 55	Fluxo 56	Fluxo 57	Fluxo 58
Temperatura	°C	109	119	100	100	126	47	54	35	54	25	49	40	322	322	370	287
Pressão	bar	4	2	2	2	2	2	2	2	2	20	20	2	2	2	60	60
Vazão mássica	kg/h	286242	36277	5394	30883	249965	249965	280848	1945	282792	144122	144122	282792	108	2229	22941	22941
Massa molar média	g/mol	21,8	19,1	26,6	18,2	22,3	22,3	21,8	18,0	21,7	18,0	18,0	21,7	240,6	240,6	18,0	18,0
Fração molar de vapor	—	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
Fração molar de líquido	—	1,0	0,0	0,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0
<b>Frações molares dos compostos principais</b>																	
H <sub>2</sub>	—	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	—	0,00	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH <sub>4</sub>	—	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO <sub>2</sub>	—	0,00	0,02	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	0,00	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DMDS	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-C15	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	0,00
N-C16	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00
N-C17	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,58	0,00	0,00
N-C18	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20	0,00	0,00
ÓLEO	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> S	—	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O	—	0,95	0,94	0,53	0,99	0,95	0,95	0,96	1,00	0,96	1,00	1,00	0,96	0,00	0,00	1,00	1,00
DEA	—	0,04	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00

O cálculo do balanço de exergia considera as contribuições física e química, de acordo com a Equação (7), para um volume de controle em regime estacionário (KOTAS, 1995).

$$\sum \dot{m}_{entra} (e^{ch} + e^{ph})_{i,entra} + \dot{E}^Q = \sum \dot{m}_{sai} (e^{ch} + e^{ph})_{j,sai} + \dot{W} + \dot{I} \quad (7)$$

O lado esquerdo da Equação (7) representa a soma da exergia física e química dos fluxos de entrada de massa no sistema ( $\dot{m}_{entra}$ ), além da exergia transferida por calor ( $\dot{E}^Q$ ). Já o lado direito contabiliza a exergia dos fluxos de saída, a exergia associada ao trabalho realizado ( $\dot{W}$ ) e a exergia destruída pelas irreversibilidades ( $\dot{I}$ ). Este balanço é aplicado a sistemas em estado estacionário, sem variação temporal ou acúmulo de energia e massa no interior do volume de controle.

O calor aproveitável da transferência de calor  $Q$  que é transferida por um fluido com temperatura  $T$ , é dado pela Equação (8) (TUNA, 2019; KOTAS, 1995).

$$E^Q = \dot{Q} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (8)$$

A exergia física das taxas de fluxos de massa é calculada em função das mudanças de entalpia e entropia (Equação (9)):

$$e^{ph} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (9)$$

A exergia química é definida como o trabalho útil máximo que pode ser obtido ao levar uma substância ao estado de equilíbrio com o ambiente de referência, por meio de processos reversíveis que envolvem transformações químicas e físicas. O ambiente de referência é caracterizado por condições padrão de temperatura, pressão e composição química ( $T = 298,15 \text{ K}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ ) (VILARINHO, 2015; KOTAS, 1995). O cálculo da exergia química foi realizado por meio da Equação (10), implementada no cálculo de exergia química específica molar.

$$\bar{\varepsilon}_{quim} = \sum_i x_i \cdot \bar{\varepsilon}_{0i} + \bar{R}T_0 \sum_i x_i \ln x_i \quad (10)$$

Na Equação (10),  $x_i$  representa a fração molar de cada componente da mistura,  $\bar{\varepsilon}_{0i}$  é a exergia química molar padrão do componente puro  $i$ ,  $\bar{R}$  é a constante dos gases ideais, e  $T_0$  é a temperatura do ambiente de referência. O segundo termo da equação representa a contribuição entrópica da mistura ideal. O resultado é expresso em kJ/mol. A Equação (10) pode ser aplicada a soluções líquidas ideais. No caso de soluções reais, a correção é feita por meio da introdução do coeficiente de atividade  $\gamma$ , que multiplica a fração molar dentro do logaritmo natural. No entanto, considerando a indisponibilidade dos valores de  $\gamma$  para todos os compostos simulados, bem como a simplificação dos cálculos e o fato de que sua omissão representa um erro estimado de apenas 0,0052% na exergia química total (VILARINHO, 2015). O valor de  $\gamma$  foi desconsiderado no cálculo da exergia química dos fluxos líquidos.

O programa Aspen Plus V11 realiza somente o cálculo da exergia física. Para obter o valor total da exergia em cada ponto do processo, foi necessário calcular separadamente a exergia química de cada fluxo. A Tabela 9 apresenta as exergias químicas padrão dos compostos presentes na simulação. Algumas dessas exergias foram obtidas da bibliografia. Compostos menos comuns, como o 6-pentildodecano e o 8-propilpentadecano, tiveram suas exergias químicas determinadas por meio das Equações (4) e (5) do Capítulo 3. Alguns dos compostos foram desconsiderados no cálculo da exergia química dos fluxos, considerando a pequena contribuição nas composições dos fluxos e a falta de dados necessárias para o cálculo.

Para o cálculo da exergia total, a exergia das fases gasosa e líquida de cada fluxo foi determinada separadamente, multiplicada pelos respectivos fluxos molares e somada à exergia física correspondente. Os valores da exergia física considerados para o cálculo da exergia total de cada fluxo foram coletados do programa Aspen Plus.

Tabela 9. Exergia química padrão das principais substâncias do processo.

Componente	Exergia química padrão [kJ/mol]	Fonte
1-hexadecanol	10532980	Kotas, 1995
Água (vapor)	9500	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Água líquida	900	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Dietanolamina	2718	(Ibrahim <i>et al.</i> , 2022
Dimetil-dissulfido	5507277	Calculada
Dióxido de carbono	19870	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Etano	1495840	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Hidrogênio	236100	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Metano	831650	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Monóxido de carbono	275100	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
N-decano	6749750	Kotas, 1995
N-dodecano	8059340	Kotas, 1995
N-eicosano	7672028	Calculada
N-heptadecano	7669466	Calculada
N-hexadecano	10679	Lupton <i>et al.</i> , 2020
N-nonadecano	7671264	Calculada
N-nonano	6093550	Kotas, 1995
N-octadecano	7670415	Calculada
N-pentadecano	10024	Lupton <i>et al.</i> , 2020
N-tetradecano	9369	Lupton <i>et al.</i> , 2020
N-tridecano	8714	Lupton <i>et al.</i> , 2020
Óleo de palma	33895137	Calculada
Propano	2154000	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996
Sulfeto de hidrogênio	812000	Bejan; Tsatsaronis; Moran, 1996

### 4.3.1 Cálculo das irreversibilidades

Nos processos reais, é observado que a exergia de entrada em um componente da planta é sempre superior à exergia de saída, desde que não haja aplicação de uma força externa (trabalho) sobre ele. Essa discrepância de balanço é atribuída às irreversibilidades presentes no processo. Os processos encontrados na natureza têm algum grau de irreversibilidade. Somente no plano ideal são possíveis aqueles processos que não geram atrito e nem transferência de calor. Todos os processos irreversíveis podem ser identificados por três características básicas:



- Durante a operação há sempre dissipações de energia;
- Acontecem espontaneamente e numa única direção;
- Para acontecerem no sentido inverso é necessária a adição de energia.

Seguindo a Equação (7), para o cálculo das irreversibilidades e com ajuda dos valores dos fluxos exergéticos dentro da planta, são calculados os valores das irreversibilidades dos equipamentos.

#### 4.3.2 Identificação das funções de incremento exergético do sistema

A determinação das funções de incremento exergético segue a metodologia funcional termoeconômica desenvolvida por Silveira (1998), expandida por Tuna (1999) e aplicada ao contexto de biocombustíveis por Coronado (2010), conforme detalhado anteriormente na Seção 4.3 — Metodologia da análise exergoeconômica. Com base nessa metodologia, a representação física da planta (Figura 10) foi utilizada como referência para construir o diagrama funcional do sistema. O diagrama funcional é composto por figuras geométricas que representam as unidades operacionais e uma rede de conexões que simbolizam a distribuição das funções unitárias em termos de incrementos exergéticos. A notação usada para definir os fluxos do diagrama funcional é explicada a seguir.

$Y$  - Funções exergéticas (em base incremental);

$Y_{i,j}$  -  $j$ -ésima entrada para a  $i$ -ésima unidade (separadas por vírgula);

$Y_{i,k}$  -  $k$ -ésima saída para a  $i$ -ésima unidade (separadas por ponto).

Na determinação das funções exergéticas associadas aos diagramas funcionais termoeconômicos, foram desconsideradas as perdas nas tubulações, pois elas não são significativas e não comprometem a análise (TUNA, 2019). No diagrama funcional termoeconômico da planta de produção de HVO (Figura 12), os fluxos referem-se ao incremento exergético e não ao valor absoluto da exergia. A linha pontilhada que envolve o diagrama é a fronteira do processo em relação ao ambiente, e indica a separação do que é insumo e produto no processo.

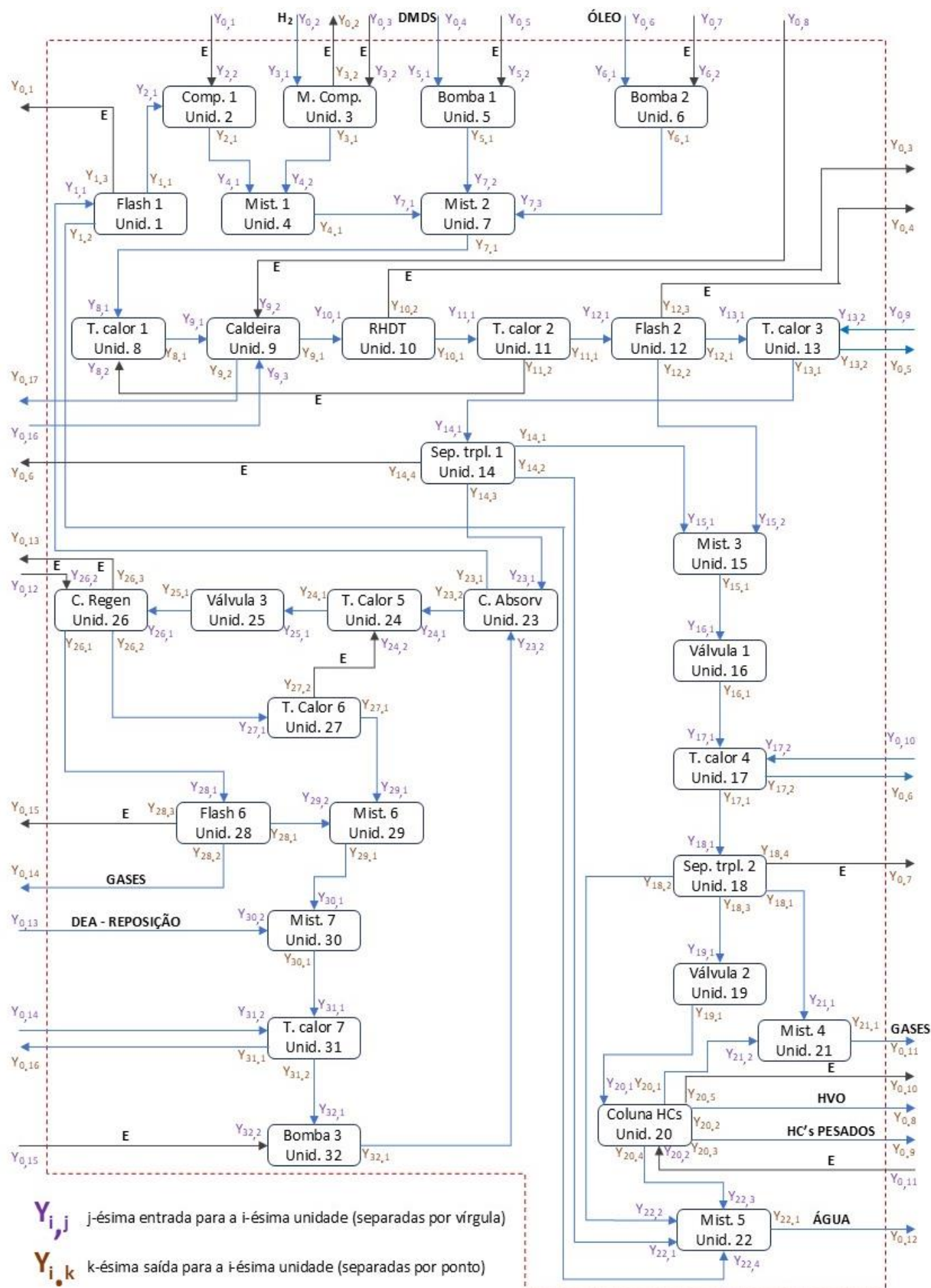


Figura 12 Diagrama funcional da planta de produção de HVO.

As Equações (11) a (126), correspondem às funções de incremento exergético associadas ao diagrama funcional da planta de produção de HVO.

#### UNIDADE 1: Flash 1

$$Y_{1,1} = Y_{23,1} \quad (11)$$

$$Y_{1,1} = \dot{m}_4(ex_4 - ex_3) \quad (12)$$

$$Y_{1,2} = \dot{m}_{39}(ex_3 - ex_{39}) \quad (13)$$

$$Y_{1,3} = \text{Carga térmica}_{Flash1} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,1} \quad (14)$$

#### UNIDADE 2: Compressor 1

$$Y_{2,1} = Y_{1,1} \quad (15)$$

$$Y_{2,2} = \text{Trabalho Neto}_{C1} = Y_{0,1} \quad (16)$$

$$Y_{2,1} = \dot{m}_2(ex_5 - ex_4) \quad (17)$$

#### UNIDADE 3: Compressor de múltiplas etapas

$$Y_{3,1} = \dot{m}_1(ex_1) = Y_{0,2} \quad (18)$$

$$Y_{3,2} = \text{Trabalho Neto}_{MComp} = Y_{0,3} \quad (19)$$

$$Y_{3,1} = \dot{m}_2(ex_2 - ex_1) \quad (20)$$

$$Y_{3,2} = \text{Carga térmica}_{MComp} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,2} \quad (21)$$

#### UNIDADE 4: Misturador 1

$$Y_{4,1} = Y_{2,1} \quad (22)$$

$$Y_{4,2} = Y_{3,1} \quad (23)$$

$$Y_{4,1} = \dot{m}_5(ex_6 - ex_5) + \dot{m}_2(ex_6 - ex_2) \quad (24)$$

#### UNIDADE 5: Bomba 1

$$Y_{5,1} = \dot{m}_7(ex_7) = Y_{0,4} \quad (25)$$

$$Y_{5,2} = \text{Trabalho Neto}_{\text{Bomba1}} = Y_{0,5} \quad (26)$$

$$Y_{5,1} = \dot{m}_8(ex_8 - ex_7) \quad (27)$$

#### UNIDADE 6: Bomba 2

$$Y_{6,1} = \dot{m}_9(ex_9) = Y_{0,6} \quad (28)$$

$$Y_{6,2} = \text{Trabalho Neto}_{\text{Bomba2}} = Y_{0,7} \quad (29)$$

$$Y_{6,1} = \dot{m}_{10}(ex_{10} - ex_9) \quad (30)$$

#### UNIDADE 7: Misturador 2

$$Y_{7,1} = Y_{4,1} \quad (31)$$

$$Y_{7,2} = Y_{5,1} \quad (32)$$

$$Y_{7,3} = Y_{6,1} \quad (33)$$

$$Y_{7,1} = \dot{m}_6(ex_6 - ex_{11}) + \dot{m}_8(ex_{11} - ex_8) + \dot{m}_{10}(ex_{10} - ex_{11}) \quad (34)$$

#### UNIDADE 8: Trocador de calor 1

$$Y_{8,1} = Y_{7,1} \quad (35)$$

$$Y_{8,2} = \text{Carga térmica}_{T_{\text{Calor1}}} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) \quad (36)$$

$$Y_{8,1} = \dot{m}_{12}(ex_{12} - ex_{11}) \quad (37)$$

#### UNIDADE 9: Caldeira

$$Y_{9,1} = Y_{8,1} \quad (38)$$

$$Y_{9,2} = \dot{E}_{\text{comb}} = \dot{m}_{55} * PCI = Y_{0,8} \quad (39)$$

$$Y_{9,3} = \dot{m}_{57}(ex_{57}) = Y_{0,16} \quad (40)$$

$$Y_{9,1} = \dot{m}_{13}(ex_{13} - ex_{12}) = Y_{10,1} \quad (41)$$

$$Y_{9,2} = \dot{m}_{57}(ex_{57} - ex_{58}) = Y_{0,17} \quad (42)$$

#### UNIDADE 10: Reator de HDT

$$Y_{10,1} = Y_{9,1} \quad (43)$$

$$Y_{10,1} = \dot{m}_{14}(ex_{13} - ex_{14}) \quad (44)$$

$$Y_{10,2} = Carga\ térmica_{RHDT} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,3} \quad (45)$$

#### UNIDADE 11: Trocador de calor 2

$$Y_{11,1} = Y_{10,1} \quad (46)$$

$$Y_{11,1} = \dot{m}_{15}(ex_{14} - ex_{15}) \quad (47)$$

$$Y_{11,2} = Y_{8,2} \quad (48)$$

#### UNIDADE 12: Flash 2

$$Y_{12,1} = Y_{11,1} \quad (49)$$

$$Y_{12,1} = \dot{m}_{17}(ex_{17} - ex_{15}) \quad (50)$$

$$Y_{12,2} = \dot{m}_{16}(ex_{16} - ex_{15}) \quad (51)$$

$$Y_{12,3} = Carga\ térmica_{Flash2} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,4} \quad (52)$$

#### UNIDADE 13: Trocador de calor 3

$$Y_{13,1} = Y_{12,1} \quad (53)$$

$$Y_{13,2} = \dot{m}_{19}(ex_{19}) = Y_{0,9} \quad (54)$$

$$Y_{13,1} = \dot{m}_{18}(ex_{17} - ex_{18}) \quad (55)$$

$$Y_{13,2} = \dot{m}_{20}(ex_{20} - ex_{19}) = Y_{0,5} \quad (56)$$

#### UNIDADE 14: Separador triple 1

$$Y_{14,1} = Y_{13,1} \quad (57)$$

$$Y_{14,1} = \dot{m}_{21}(ex_{21} - ex_{18}) \quad (58)$$

$$Y_{14,2} = \dot{m}_{22}(ex_{18} - ex_{22}) \quad (59)$$

$$Y_{14,3} = \dot{m}_{23}(ex_{23} - ex_{18}) \quad (60)$$

$$Y_{14.4} = \text{Carga térmica}_{ST1} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0.6} \quad (61)$$

#### UNIDADE 15: Misturador 3

$$Y_{15,1} = Y_{14.1} \quad (62)$$

$$Y_{15,2} = Y_{12.2} \quad (63)$$

$$Y_{15.1} = \dot{m}_{21}(ex_{24} - ex_{21}) + \dot{m}_{16}(ex_{16} - ex_{24}) \quad (64)$$

#### UNIDADE 16: Válvula 1

$$Y_{16,1} = Y_{15.1} \quad (65)$$

$$Y_{16.1} = \dot{m}_{24}(ex_{24} - ex_{25}) \quad (66)$$

#### UNIDADE 17: Trocador de calor 4

$$Y_{17,1} = Y_{16.1} \quad (67)$$

$$Y_{17,2} = \dot{m}_{27}(ex_{27}) = Y_{0,10} \quad (68)$$

$$Y_{17.1} = \dot{m}_{26}(ex_{25} - ex_{26}) \quad (69)$$

$$Y_{13.2} = \dot{m}_{28}(ex_{28} - ex_{27}) = Y_{0.6} \quad (70)$$

#### UNIDADE 18: Separador triple 2

$$Y_{18,1} = Y_{17.1} \quad (71)$$

$$Y_{18.1} = \dot{m}_{29}(ex_{29} - ex_{26}) \quad (72)$$

$$Y_{18.2} = \dot{m}_{30}(ex_{26} - ex_{30}) \quad (73)$$

$$Y_{18.3} = \dot{m}_{31}(ex_{31} - ex_{26}) \quad (74)$$

$$Y_{18.4} = \text{Carga térmica}_{ST2} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0.7} \quad (75)$$

#### UNIDADE 19: Válvula 2

$$Y_{19,1} = Y_{18.3} = \dot{m}_{24}(ex_{24}) \quad (76)$$

$$Y_{19.1} = \dot{m}_{32}(ex_{31} - ex_{32}) \quad (77)$$

## UNIDADE 20: Coluna separadora de hidrocarbonetos

$$Y_{20,1} = Y_{19,1} \quad (78)$$

$$Y_{20,2} = \text{Carga térmica}_{CS\_ent} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,11} \quad (79)$$

$$Y_{20,1} = \dot{m}_{33}(ex_{32} - ex_{33}) \quad (80)$$

$$Y_{20,2} = \dot{m}_{34}(ex_{34}) = Y_{0,8} \quad (81)$$

$$Y_{20,3} = \dot{m}_{56}(ex_{56}) = Y_{0,9} \quad (82)$$

$$Y_{20,4} = \dot{m}_{35}(ex_{32} - ex_{35}) \quad (83)$$

$$Y_{20,5} = \text{Carga térmica}_{CS\_sal} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0,10} \quad (84)$$

## UNIDADE 21: Misturador 4

$$Y_{21,1} = Y_{18,1} \quad (85)$$

$$Y_{21,2} = Y_{20,1} \quad (86)$$

$$Y_{21,1} = \dot{m}_{29}(ex_{29} - ex_{37}) + \dot{m}_{33}(ex_{37} - ex_{33}) = Y_{0,11} \quad (87)$$

## UNIDADE 22: Misturador 5

$$Y_{22,1} = Y_{14,2} \quad (88)$$

$$Y_{22,2} = Y_{18,2} \quad (89)$$

$$Y_{22,3} = Y_{20,4} \quad (90)$$

$$Y_{22,4} = Y_{1,2} \quad (91)$$

$$Y_{22,1} = \dot{m}_{22}(ex_{22} - ex_{38}) + \dot{m}_{30}(ex_{38} - ex_{30}) + \dot{m}_{35}(ex_{38} - ex_{35}) + \dot{m}_{39}(ex_{38} - ex_{39}) = Y_{0,12} \quad (92)$$

## UNIDADE 23: Coluna absorvedora

$$Y_{23,1} = Y_{14,3} \quad (93)$$

$$Y_{23,2} = Y_{32,1} \quad (94)$$

$$Y_{23.1} = \dot{m}_3 \left( ex_3 - \frac{(m_{40} * ex_{40}) + (m_{23} * ex_{23})}{m_{40} + m_{23}} \right) \quad (95)$$

$$Y_{23.2} = \dot{m}_{41} \left( \frac{(m_{40} * ex_{40}) + (m_{23} * ex_{23})}{m_{40} + m_{23}} - ex_{41} \right) \quad (96)$$

#### UNIDADE 24: Trocador de calor 5

$$Y_{24.1} = Y_{23.2} \quad (97)$$

$$Y_{24.2} = Carga\ térmica_{TCalor5} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) \quad (98)$$

$$Y_{24.1} = \dot{m}_{42}(ex_{42} - ex_{41}) \quad (99)$$

#### UNIDADE 25: Válvula 3

$$Y_{25.1} = Y_{24.1} \quad (100)$$

$$Y_{25.1} = \dot{m}_{43}(ex_{43} - ex_{42}) \quad (101)$$

#### UNIDADE 26: Coluna Regeneradora

$$Y_{26.1} = Y_{25.1} \quad (102)$$

$$Y_{26.2} = Carga\ térmica_{CReg\_ent} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0.12} \quad (103)$$

$$Y_{26.1} = \dot{m}_{44}(ex_{44} - ex_{43}) \quad (104)$$

$$Y_{26.2} = \dot{m}_{47}(ex_{43} - ex_{47}) \quad (105)$$

$$Y_{26.3} = Carga\ térmica_{CReg\_sal} \left( 1 - \frac{T_0}{T_Q} \right) = Y_{0.13} \quad (106)$$

#### UNIDADE 27: Trocador de calor 6

$$Y_{27.1} = Y_{26.2} \quad (107)$$

$$Y_{27.1} = \dot{m}_{48}(ex_{47} - ex_{48}) \quad (108)$$

$$Y_{27.2} = Y_{24.2} \quad (109)$$

#### UNIDADE 28: Flash 6



$$Y_{28,1} = Y_{26,1} \quad (110)$$

$$Y_{28,1} = \dot{m}_{46}(ex_{44} - ex_{46}) \quad (111)$$

$$Y_{28,2} = \dot{m}_{45}(ex_{45} - ex_{44}) \quad (112)$$

$$Y_{28,3} = Carga\ térmica_{Flash6} \left(1 - \frac{T_0}{T_Q}\right) = Y_{0,15} \quad (113)$$

#### UNIDADE 29: Misturador 6

$$Y_{29,1} = Y_{27,1} \quad (114)$$

$$Y_{29,2} = Y_{28,1} \quad (115)$$

$$Y_{29,1} = \dot{m}_{48}(ex_{49} - ex_{48}) + \dot{m}_{46}(ex_{46} - ex_{49}) \quad (116)$$

#### UNIDADE 30: Misturador 7

$$Y_{30,1} = Y_{29,1} \quad (117)$$

$$Y_{30,2} = \dot{m}_{50}(ex_{50}) = Y_{0,13} \quad (118)$$

$$Y_{30,1} = \dot{m}_{49}(ex_{49} - ex_{51}) + \dot{m}_{50}(ex_{51} - ex_{50}) \quad (119)$$

#### UNIDADE 31: Trocador de calor 7

$$Y_{31,1} = Y_{30,1} \quad (120)$$

$$Y_{31,2} = \dot{m}_{52}(ex_{52}) = Y_{0,14} \quad (121)$$

$$Y_{31,1} = \dot{m}_{53}(ex_{53} - ex_{52}) = Y_{0,16} \quad (122)$$

$$Y_{31,2} = \dot{m}_{54}(ex_{51} - ex_{54}) \quad (123)$$

#### UNIDADE 32: Bomba 3

$$Y_{32,1} = Y_{31,2} \quad (124)$$

$$Y_{32,2} = Trabalho\ Neto_{Bomba3} = Y_{0,15} \quad (125)$$

$$Y_{32,1} = \dot{m}_{40}(ex_{40} - ex_{54}) \quad (126)$$

### 4.3.3 Custos exergoeconômicos da produção de HVO

Para a estimativa dos custos de produção do HVO na planta simulada no Aspen Plus, foi aplicada a metodologia do custo de manufatura exergético (CMex), proposta originalmente por Silveira (1998) e posteriormente aplicada e otimizada nos trabalhos de Tuna (1999) e Coronado *et al.*, (2013, 2014b). O CMex é calculado conforme a Equação (127).

$$CM_{ex} = C_{HVO} \cdot Y_{20.2} + C_{HCS} \cdot Y_{20.3} \quad (127)$$

- O  $CM_{ex}$  representa o custo de manufatura exergético total da planta de produção de HVO [US\$/hora].
- Os termos  $C_{HVO}$  e  $C_{HCS}$  correspondem aos custos de produção do HVO e dos hidrocarbonetos coprodutos, respectivamente [US\$/kWh].
- Já  $Y_{20.2}$  e  $Y_{20.3}$  referem-se aos incrementos exergéticos do HVO e dos hidrocarbonetos coprodutos [kW].

Os custos de produção do HVO e dos hidrocarbonetos ( $C_{HVO}$  e  $C_{HCS}$ ) foram calculados com base no investimento anualizado atribuído a cada produto, somado aos custos operacionais. Os custos com matérias-primas ( $RM$ ) foram considerados somente no cálculo do  $C_{HVO}$ . Os custos operacionais com utilidades ( $UT$ ), mão de obra ( $DL$ ) e manutenção ( $MA$ ) são ponderados por fatores baseados no incremento exergético de cada produto. O investimento total é anualizado por meio do fator de anuidade ( $f$ ). Os custos totais atribuídos a cada produto foram divididos pelo incremento exergético de cada produto ( $Y_{20.2}$  ou  $Y_{20.3}$ ) e pelo número de horas anuais de operação da planta ( $H$ ), sendo expressos em US\$/kWh, conforme as Equações (128) a (131).

$$C_{HVO} = \frac{I_{HVO} \times f}{Y_{20.2} \times H} + \frac{RM}{Y_{20.2} \times H} + \frac{fp_{HVO}(UT + DL + MA)}{Y_{20.2} \times H} \quad (128)$$

$$C_{HCS} = \frac{I_{HCS} \times f}{Y_{20.3} \times H} + \frac{fp_{HCS}(UT + DL + MA)}{Y_{20.3} \times H} \quad (129)$$

$$fp_{HVO} = \frac{Y_{20.2}}{Y_{20.2} + Y_{20.3}} \quad (130)$$

$$fp_{HCS} = \frac{Y_{20.3}}{Y_{20.2} + Y_{20.3}} \quad (131)$$

Onde:

- $C_{HVO}$  e  $C_{HCS}$ : Custos do HVO e dos hidrocarbonetos [US\$/kWh].
- $I_{HVO}, I_{HCS}$ : Investimentos atribuídos ao HVO e hidrocarbonetos [US\$].
- $f$ : Fator de anuidade (ver Equação (132)).
- $MA$ : Manutenção [US\$].
- $DL$ : Salário anual dos empregados [US\$].
- $RM$ : Custos anuais das matérias-primas utilizadas na produção de HVO [US\$].
- $UT$ : Custos anuais com eletricidade, vapor e água utilizados pela planta [US\$].
- $fp_{HVO}, fp_{HCS}$ : Fatores de ponderação baseados no incremento exergético de cada produto.
- $Y_{20.2}, Y_{20.3}$ : Incremento exergético associado ao HVO e HCs, respectivamente [kW].
- $H$ : Horas anuais de operação da planta [hora].

O Fator de anuidade permite converter o investimento total da planta em um custo anual equivalente, considerando a porcentagem da taxa anual de desconto ( $r$ ) e o período de amortização ( $k$ , anos), Equações (132) a (133).

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (132)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (133)$$

A estimativa dos custos de capital e operacionais da planta foram realizados usando como base as metodologias descritas por Turton; Shaeiwitz; Bhattacharyya, (2018) e Peters; Timmerhaus; West, (2003). As faixas de porcentagens aplicadas para cada categoria e as respectivas bases de cálculo estão resumidas nas Tabelas 10 e 11. O custo de investimento da planta, também conhecido como CAPEX (*Capital Expenditure*), refere-se aos gastos necessários para aquisição de equipamentos, construção de instalações e implementação de infraestrutura auxiliar, esses valores correspondem à soma dos investimentos em capital fixo e capital de giro, sendo aqui denominados investimento total de capital (*TCI*), conforme detalhado na Tabela 10.

Tabela 10. Estimativas dos custos componentes do investimento total de capital da planta (TCI)

<b>Categoria</b>	<b>Intervalo percentual aplicado sobre a base de cálculo</b>	<b>Base de Cálculo</b>
<b>I. Investimento em Capital Fixo (FCI)</b>		
<i>A. Custos Diretos (DC)<sup>a</sup></i>		
<i>A.1 Onsite Cost (ONSC)</i>		
Custo de aquisição dos equipamentos (PEC)	-	Característica de desenho do equipamento
Instalação (Inst)	20–90%	PEC
Tubulação (Tb)	10–70%	PEC
Instrumentação (Instr)	6–40%	PEC
Equipamentos e Materiais Elétricos (Elect)	10–15%	PEC
<i>A.2 Ofsite Cost (OFSC)</i>		
Aquisição de terras (Terra)	0-10%	PEC
Obras civis (Oc)	15-90%	PEC
Serviços auxiliares (Aux)	30-100%	PEC
<i>B. Custos Indiretos (IC)<sup>b</sup></i>		
Engenharia e Supervisão (Eng)	25–75%	PEC
Contingência (Ct)	8–25%	DC + IC (sem contingência)
<b>II. Outras Despesas</b>		
Capital de Giro (WC)	~15%	FCI

<sup>a</sup> DC é calculada pela soma dos custos ONSC (PEC, Inst, Tb, Instr, Elect) e OFSC (Terra, Oc, Aux). <sup>b</sup> IC corresponde à soma dos custos de Eng e Ct. Fonte: (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003; TURTON; SHAEIWITZ; BHATTACHARYYA, 2018).

O investimento em capital fixo total da planta (*TCI*, em US\$) é calculado conforme a Equação (134):

$$TCI = PEC + Inst + Tb + Instr + Elect + Terra + Oc + Aux + Eng + Ct + WC \quad (134)$$

Para distribuir o investimento total de capital ( $TCI$ ) entre os produtos obtidos (HVO e HCs), foi adotado um critério proporcional ao volume produzido de cada um. Os fatores de ponderação foram definidos conforme as Equações (135) e (136):

$$F_{vol\_HVO} = \frac{V_{HVO}}{V_{HVO} + V_{HCs}} \quad (135)$$

$$F_{vol\_HCs} = \frac{V_{HCs}}{V_{HVO} + V_{HCs}} \quad (136)$$

O investimento para cada produto foi calculado pelas Equações (137) e (138):

$$I_{HVO} = TCI \times F_{vol\_HVO} \quad (137)$$

$$I_{HCs} = TCI \times F_{vol\_HCs} \quad (138)$$

Os custos operacionais (OPEX) representam os gastos recorrentes associados à operação da planta. A Tabela 11 apresenta os critérios adotados para a estimativa do OPEX. Os componentes incluem manutenção (MA), mão de obra direta (DL), matérias-primas (RM), utilidades (UT) e catalizador, sendo estimados a partir de percentuais do investimento total em capital fixo (TCI) ou de consumos do processo.

Tabela 11. Intervalos de Cálculo para o OPEX.

<b>Categoria</b>	<b>Intervalo percentual aplicado sobre a base de cálculo</b>	<b>Base de Cálculo</b>
<b>OPEX</b>		
Manutenção (MA)	2–10%	TCI
Mão de obra direta (DL)	-	Baseado em nº de operadores
Matérias-primas (RM)	-	Baseado em consumo
Utilidades (UT)	-	Baseado em consumo
Catalisadores (US\$)	\$10.000,00 - \$15.000,00	Aproximação

Fonte: (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003; TURTON; SHAEIWITZ; BHATTACHARYYA, 2018, LIMA et al., 2021)

No cálculo de custos da planta, foram implementados cenários otimista, base e pessimista, definidos a partir do limite inferior, do valor médio e do limite superior das

faixas apresentadas na coluna “Intervalo percentual aplicado sobre a base de cálculo”, de modo a representar a incerteza associada aos custos de capital.

Os custos anuais com matérias-primas (RM) e utilidades (UT) foram determinados a partir dos resultados da simulação do processo de produção de HVO no software Aspen Plus® (v11). A simulação forneceu as vazões mássicas de cada corrente do processo, bem como as cargas térmicas dos equipamentos e as potências requeridas pelos blocos simulados, permitindo quantificar os consumos específicos de cada insumo.

As matérias-primas consideradas no processo incluem hidrogênio, óleo vegetal, DMDS e DEA. As utilidades englobam eletricidade, água de resfriamento, vapor e o combustível utilizado na caldeira. Esse combustível (Fluxo 55) é um coproduto gerado na etapa de purificação do HVO, composto majoritariamente por hidrocarbonetos com poder calorífico semelhante ao do próprio HVO. Uma parcela do coproduto (Fluxo 36) é destinada à caldeira (Fluxo 55), enquanto o excedente pode ser comercializado (Fluxo 56). Por ser um recurso produzido internamente, não lhe foi atribuído custo monetário, sendo tratado como um insumo de custo de aquisição nulo.

Os custos anuais foram calculados considerando o tempo de operação da planta de 8.000 h/ano, conforme nas Equações (139) e (140).

$$RM = \sum_{i=1}^{n_{RM}} (\dot{m}_{i, RM} \cdot P_{i, RM}) \cdot H \quad (139)$$

$$UT = \sum_{j=1}^{n_{UT}} (\dot{m}_{j, UT} \cdot P_{j, UT}) \cdot H \quad (140)$$

Onde:

$\dot{m}_{i, RM}$  é a taxa de consumo da matéria-prima  $i$  (kg/h);

$P_{i, RM}$  é o preço unitário da matéria-prima  $i$  (US\$/kg);

$\dot{m}_{j, UT}$  representa a taxa de consumo da utilidade  $j$  (kWh, m<sup>3</sup>/h ou L/h);

$P_{j, UT}$  representa o preço unitário da utilidade  $j$  (US\$/kWh, US\$/m<sup>3</sup> ou US\$/L);

O PEC foi estimado com base nas características específicas de cada equipamento da planta de produção de HVO. O cálculo seguiu a metodologia proposta por Turton; Shaeiwitz; Bhattacharyya, (2018) e Bejan; Tsatsaronis; Moran (1996), na qual o custo de aquisição é determinado a partir do tipo de equipamento e de seus principais parâmetros de projeto e operação, como capacidade, pressão, temperatura e material de fabricação.

A atualização dos custos de aquisição dos equipamentos para o ano de 2025 foi realizada por meio da aplicação do *Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI), utilizando a Equação (141).

$$Custo\ atual = Custo\ base * \left( \frac{CEPCI\ atual}{CEPCI\ base} \right) \quad (141)$$

O CEPCI é um índice amplamente empregado para correção monetária de custos de capital em projetos da indústria de processos químicos (Peters; Timmerhaus; West, 2003). Segundo Jenkins, (2025), o valor preliminar do CEPCI para março de 2025 foi estimado em aproximadamente 793, representando uma redução de 1,1% em relação ao valor de 800,7 em março de 2024, segundo Maxwell (2025).

#### **4.3.3.1 Metodologia de cálculo dos custos de mão de obra direta**

O custo anual com mão de obra direta (DL) foi estimado segundo a metodologia de Turton *et al.* (2018), pelas Equações (142) a (144).

$$N_{OL} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^2 \quad (142)$$

$$N_{total} = 4,5 \times N_{OL} \quad (143)$$

$$C_{DL} = N_{total} \times S_{anual} \quad (144)$$

Onde,  $N_{OL}$  é o número de operadores por turno,  $P$  corresponde ao número de etapas com manuseio de sólidos (igual a zero para a produção de HVO),  $N_{np}$  é o número de equipamentos de processo não relacionados a sólidos,  $N_{total}$  e  $S_{anual}$  representam o total de operadores necessários para operação contínua da planta, e o salário anual médio por operador respectivamente.

#### **4.3.3.2 Metodologia de cálculo da receita anual e *payback***

O cálculo da receita anual (RA) foi realizado conforme a Equação (145), onde são implementados os custos  $C_{HVO}$  e  $C_{HCS}$  expressos em US\$/kWh.

$$RA = (PV_{HVO} - C_{HVO}) \cdot H \cdot Y_{20.2} + (PV_{HCS} - C_{HCS}) \cdot H \cdot Y_{20.3} \quad (145)$$

Onde,  $PV_{HVO}$  e  $PV_{HCS}$  são os preços de venda do HVO e dos hidrocarbonetos, respectivamente [US\$/kWh].

O *payback* é o tempo, em anos, necessário para que os fluxos de caixa anuais resultantes da operação da planta recuperem o investimento inicial realizado. Foi considerado o *payback* simples, obtido pela divisão entre o investimento inicial e a receita anual (RA), e o *payback* descontado, que leva em conta a desvalorização do dinheiro ao longo do tempo (BEJAN; TSATSARONIS; MORAN, 1996; TURTON; SHAEIWITZ; BHATTACHARYYA, 2018) (Equações (146) e (147)).

$$Payback = \frac{TCI}{RA} \quad (146)$$

$$Payback\ descontado = \min \left( n: \sum_{t=1}^n \frac{RA}{(1+r)^T} \geq TCI \right) \quad (147)$$

#### **4.3.3.3 Metodologia de cálculo do valor presente líquido (VPL)**

A avaliação econômica da planta de produção de HVO foi realizada a partir da análise dos fluxos de caixa anuais, considerando receitas, custos operacionais, impostos e depreciação dos ativos. Para determinar a viabilidade financeira do projeto, foi calculado o Valor Presente Líquido (VPL), que representa a diferença entre o valor presente dos fluxos de caixa futuros e o investimento inicial da planta de produção de HVO.

O VPL permite avaliar se o projeto gera valor econômico ao atualizar os fluxos de caixa ao valor presente mediante a taxa mínima de atratividade (TMA). Neste



estudo, adotou-se uma vida útil de 20 anos para a planta, sem considerar financiamento externo; portanto, não há pagamento de juros, e o lucro operacional antes dos tributos (EBIT) corresponde ao resultado operacional descontadas as despesas e a depreciação. O VPL foi calculado conforme a Equação (148)

$$VPL = \sum_{n=1}^{20} \frac{FC_n}{(1+i)^n} - TCI \quad (148)$$

Onde  $n$  é o ano de operação,  $FC_n$  é o fluxo de caixa líquido do ano  $n$ ,  $i$  é a taxa mínima de atratividade, e  $TCI$  corresponde ao investimento inicial.

Para determinar o fluxo de caixa anual, partiu-se da receita bruta de vendas, da qual foram descontados: (i) tributos proporcionais à receita (PIS, COFINS, ICMS e ISS), (ii) custos operacionais anuais (OPEX), (iii) depreciação dos equipamentos e (iv) tributos incidentes sobre o lucro (CSLL e IRPJ) (MOTA, 2025; PAVANELLO, 2025). Os parâmetros adotados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros considerados no cálculo do VPL

Parâmetro	Valor considerado	Base de cálculo
Tributos proporcionais à receita (PIS, COFINS, ICMS e ISS)	21%	Receita bruta
Contribuição Social sobre o Lucro Líquido (CSLL)	9%	Lucro antes dos tributos
Imposto de renda da pessoa jurídica (IRPJ)*	25% (simplificado)	Lucro antes dos tributos
Depreciação	10%	TCI
Taxa mínima de atratividade (i)	14,52%	-
Vida útil (anos)	20	-
Valor residual	10%	Investimento

\*Simplificação adotada para fins de modelagem.

## a) Receita Bruta de Vendas (RBV)

Corresponde ao valor total obtido com a venda dos produtos antes de deduções Equação (149). Neste estudo, é determinada a partir dos preços de venda do HVO e dos hidrocarbonetos (US\$/kWh), da produção anual e dos incrementos exergéticos  $Y_{20.2}$  e  $Y_{20.3}$ .

$$RBV = PV_{HVO} \cdot H \cdot Y_{20.2} + PV_{HCS} \cdot H \cdot Y_{20.3} \quad (149)$$

## b) Receita Líquida de Vendas (RLV)

É a receita bruta descontada de tributos proporcionais à receita sobre vendas e eventuais deduções comerciais, Equação (150).

$$RLV = RBV - \text{Tributos proporcionais à receita} \quad (150)$$

## c) Lucro Bruto (LB)

Representa o ganho obtido após o abatimento dos custos operacionais, Equação (151).

$$LB = RLV - OPEX \quad (151)$$

## d) Lucro Operacional (EBIT)

Define-se como o resultado operacional antes de juros e impostos. Equação (152). Como não há financiamento no projeto, não existem despesas financeiras, e, portanto, o EBIT é igual ao lucro antes dos tributos.

$$EBIT = RLV - OPEX - \text{Depreciação} \quad (152)$$

## e) Tributos (CSLL + IRPJ)

São calculados sobre o lucro antes dos tributos, por médio da Equação (153).

$$\text{Tributos} = (CSLL + IRPJ) * EBIT \quad (153)$$

## f) Lucro Líquido (LL)

Corresponde ao resultado final após o pagamento dos tributos, Equação (154).

$$LL = EBIT - \text{Tributos} \quad (154)$$

## g) Valor do Negócio (VN) e Valor Presente Líquido (VPL)

Corresponde ao valor presente dos fluxos de caixa futuros, Equação (155).

$$\text{Valor do Negócio} = \sum_{n=1}^{20} \frac{FC_n}{(1+i)^n} \quad (155)$$

O Valor Presente Líquido (VPL) incorpora o investimento inicial, Equação (156).

$$VPL = \text{Valor do negócio} - TCI \quad (156)$$

#### 4.4 Testes experimentais de hidrotratamento

Os catalisadores desempenham um papel fundamental em diversos processos químicos e industriais (GHAVIPOUR; KOPYSCINSKI, 2024). Seu desenvolvimento é essencial em áreas como o refino de hidrocarbonetos, produção de biocombustíveis, e indústria química. Os catalisadores utilizados no processo de HDT são geralmente constituídos por um suporte, que é um material altamente poroso idealmente com elevada área superficial, sobre o qual é depositada ou impregnada a fase ativa, composta por um metal ou uma mistura de metais (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). O contato entre o material a ser hidrotratado (como óleo vegetal ou frações de petróleo) e o catalisador permite reações como hidrogenação, descarboxilação, descarbonilação e hidrodessoxigenação, essenciais para a produção HVO.

No presente trabalho de tese foi investigada a síntese e caracterização de diferentes catalisadores voltados à aplicação em HDT de biocombustíveis. Foram produzidos experimentalmente óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e SAPO-34 (Silicoaluminofosfato,  $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z\text{O}_n$ ), uma zeólita, amplamente empregada como suporte catalítico em processos de HDT. Os suportes foram impregnados com níquel (Ni), misturas bimetálicas de níquel e molibdênio (NiMo), e cobalto e molibdênio (CoMo). Além disso, utilizou-se óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), adquirido comercialmente, como suporte adicional. Os catalisadores foram caracterizados com o objetivo de avaliar sua estrutura, composição e propriedades de superfície, por meio de técnicas como difração de raios X (DRX), análise elementar e adsorção de  $\text{N}_2$  (BET), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (SEM-EDX – pela sua escrita em inglês). A análise estrutural permite compreender a cristalinidade dos materiais, enquanto as propriedades texturais e composicionais ajudam a correlacionar as características físico-químicas dos catalisadores com suas condições de síntese.

Parte dos testes experimentais foi realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea (LabCat) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), em São José dos Campos (SP), como parte de um convênio entre a UNIFEI e a UNIVAP. Os testes preliminares de HDT foram realizados durante um treinamento dividido em duas

etapas, cada uma com duração de cinco dias, a primeira dedicada à síntese e caracterização de catalisadores bimetálicos, e a segunda à condução dos testes preliminares de HDT.

Foram também realizados ensaios na Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), em *Ciudad Real*, Espanha, durante uma estadia de cinco meses como parte do Doutorado Sanduíche no Exterior (SWE), financiado pelo CNPq. Essa atividade integrou o convênio de colaboração entre a UNIFEI e a UCLM e permitiu a realização de análises experimentais em diferentes laboratórios da universidade. No Laboratório de Combustíveis do Grupo de Combustibles y Motores (GCM-UCLM), foram conduzidas a síntese do SAPO-34, os testes de acondicionamento das matérias-primas e de hidrotratamento, além de parte das caracterizações. Já no *Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada* (IRICA), destacam-se o uso do difratômetro de raios X (DRX) e do microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM), utilizado para obtenção de imagens tridimensionais de alta resolução da morfologia das amostras.

Para os ensaios de HDT com matérias-primas recicláveis, foi investigada a viabilidade da recuperação de óleo residual proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais da região. Adicionalmente, foram utilizados óleos pirolíticos doados por uma empresa localizada na região de Castilla-La Mancha, obtidos a partir da pirólise de plásticos reciclados. Esses materiais foram submetidos a HDT empregando diferentes catalisadores, com o objetivo de avaliar sua efetividade na conversão dos compostos e remoção de oxigênio, visando à produção de combustíveis de maior valor agregado. A inclusão da etapa experimental tem o propósito de avaliar matérias-primas alternativas que ainda se encontram em estágios iniciais de desenvolvimento tecnológico e de exploração comercial. O uso desses recursos emergentes amplia o escopo de rotas potenciais para a produção de HDT, aspecto relevante considerando que, conforme indicado pela literatura, o custo de aquisição da matéria-prima é um dos fatores que mais influenciam o custo final de produção do HVO.

#### 4.4.1 Produção do catalisador

##### 4.4.1.1 Síntese dos suportes

O suporte SAPO-34 foi sintetizado por metodologia hidrotérmica usando isopropóxido de alumínio (99%, AIP), dióxido de silício (99,5%,  $\text{SiO}_2$ ), hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, 35% p/p em água) e ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% p/p em água). Inicialmente, o AIP foi dissolvido em água sob agitação por 2 horas. Simultaneamente, uma mistura de dióxido de silício e TEOH foi preparada até que uma solução límpida fosse obtida e, então, ambas as soluções foram gradualmente combinadas pela adição de ácido ortofosfórico gota a gota. O gel resultante foi envelhecido por 24 h com agitação e posteriormente submetido à cristalização hidrotérmica em autoclave de aço inoxidável Burton-Corblin (capacidade de 1 L) a 200 °C por 48 h (Figura 13), localizado no Laboratório de Combustíveis do GCM-UCLM. Este processo foi realizado em duas condições: com e sem um vaso ou jaqueta de teflon (PTFE) que revestia o vaso de aço inox. Na configuração sem jaqueta, o aço da autoclave foi previamente inertizado com uma solução de ácido cítrico de 40 g/L em água destilada, permitindo avaliar o impacto de ambas as configurações na síntese do SAPO-34.

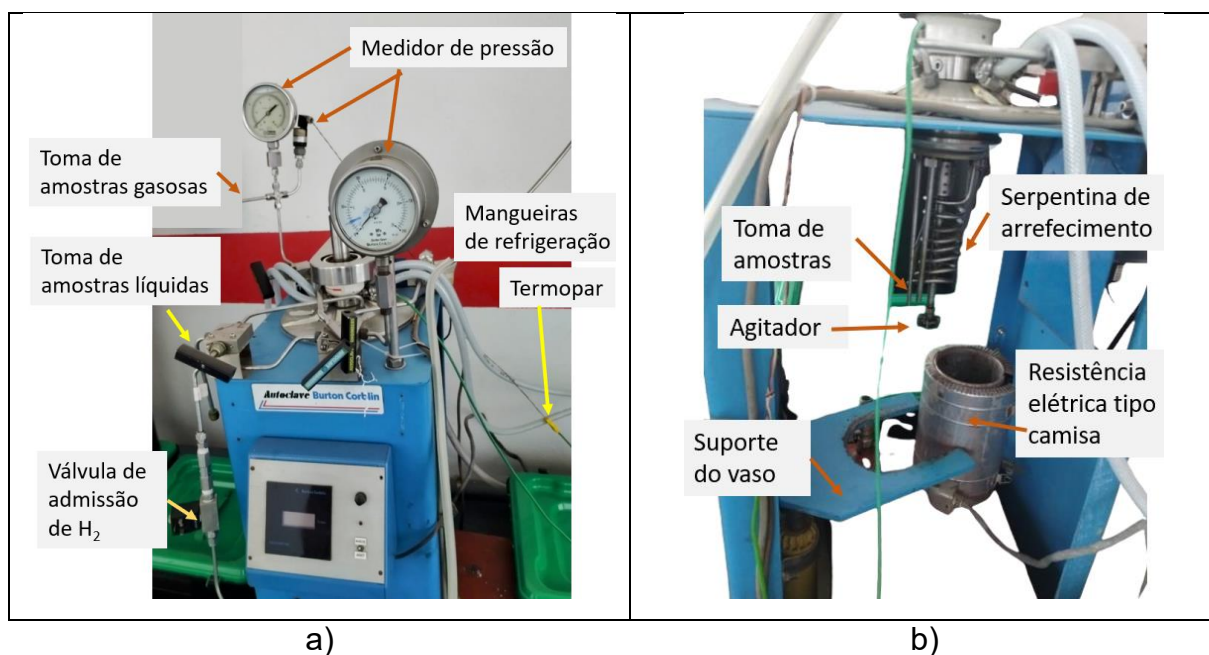




Figura 13. Autoclave de aço inoxidável Burton-Corblin. a) Vista frontal, b) vista lateral, c) controlador remoto de temperatura e pressão, d) vaso de aço inox de capacidade de 1 litro.

Equipamento localizado no GCM - UCLM.

Os cristais obtidos foram recuperados por filtração a vácuo, lavados com água deionizada até atingir pH neutro, secos a 90 °C durante a noite e calcinados a 650 °C por 6 horas. A composição molar final do gel foi 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1,0  $\text{P}_2\text{O}_5$ :0,3  $\text{SiO}_2$ :2 TEAOH:70  $\text{H}_2\text{O}$ .

O suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi sintetizado por precipitação controlada em um reator de vidro (Figura 14) de 2 L com agitação constante a 74 °C, com temperatura controlada por banho maria, localizado no Laboratório de Catálise Heterogênea-LABCAT na UNIVAP. Foram utilizados sulfato de alumínio, hidróxido de sódio (NaOH) em microesferas e aluminato de sódio, ajustando o pH com água destilada. O precipitado obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada, seco a 120 °C durante a noite e calcinado a 600 °C por 5 horas. Posteriormente, a alumina foi formada em pellets usando uma solução de hidróxido de sódio em água e ácido nítrico. A mistura foi homogeneizada por 120 min até a obtenção de uma pasta uniforme, que foi extrusada e cortada em cilindros de aproximadamente 5 mm. Por fim, os pellets foram secos a 120 °C por 2 h.

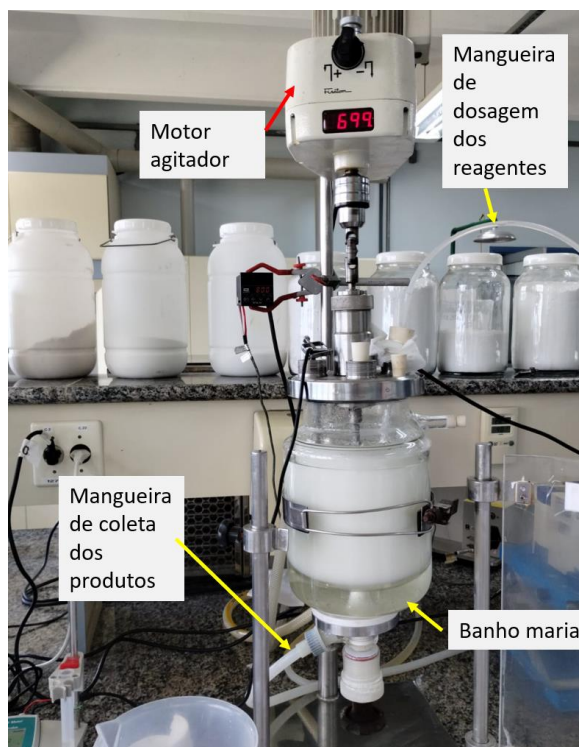


Figura 14. Reator de vidro implementado na sintetizado por precipitação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Equipamento localizado no LabCat - UNIVAP.

#### **4.4.1.2 Impregnação**

Os catalisadores de  $\text{TiO}_2$  e SAPO-34 foram dopados pelo método de impregnação úmida. Para tanto, o hexahidrato de nitrato de níquel (II) ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em água deionizada, mantendo-se a solução agitada por 2 horas a  $75^\circ\text{C}$  sob refluxo para garantir uma dissolução homogênea do precursor. Posteriormente, o suporte foi adicionado e a mistura foi mantida a  $75^\circ\text{C}$  sob agitação constante durante a noite, permitindo a correta impregnação do metal na estrutura do material. Os catalisadores foram então pré-secados a  $95^\circ\text{C}$  por 4 horas, seguidos de uma secagem final a  $110^\circ\text{C}$  durante a noite. Por fim, foram calcinados a  $440^\circ\text{C}$  por 4 horas e posteriormente triturados até obtenção de um pó homogêneo.

No caso da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), impregnada com Ni, foi utilizada a metodologia de impregnação incipiente. Para tanto, foi preparada uma solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água deionizada, seguindo as mesmas condições de dissolução aplicadas para  $\text{TiO}_2$  e SAPO-34. Essa solução foi então adicionada gota a gota na alumina, garantindo uma distribuição uniforme do precursor sobre a superfície do suporte. O material impregnado foi seco a  $110^\circ\text{C}$  durante a noite e posteriormente calcinado a  $440^\circ\text{C}$  por

4 horas, garantindo a conversão do precursor na forma ativa do metal no suporte. No caso do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnado com NiMo e CoMo, foi feita a mesma solução contendo ambos os metais. Após cada metal ser adicionado à água deionizada, a solução foi mantida em agitação por 2 h, como etapa final após a última agitação, foi adicionado 1 ml de etilenoglicol.

#### **4.4.1.3 Caracterização**

A difração de raios X (XRD) foi realizada em um equipamento Philips X'Pert MPD (Figura 15), utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, em uma faixa de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $75^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de varredura de 0,5 s por passo. A análise de imagem e composição dos catalisadores foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um Zeiss GeminiSEM 500 acoplado à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), operado a 10 kV e 60  $\mu\text{A}$ , sob condições de alto vácuo (Figura 16).



Figura 15. Difratorômetro de raios X, marca Philips modelo X'Pert MPD. Equipamento localizado no IRICA - UCLM.





Figura 16. Microscópio de emissão de campo, GeminiSEM 500 de alta resolução.

Equipamento localizado no IRICA - UCLM. Fonte: (IRICA, 2019)

A área superficial e o volume de poros foram medidos por sorção de nitrogênio ( $N_2$ ), utilizando o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), em um equipamento Micromeritics Gemini V. A pré-desgaseificação foi realizada a 375 °C por 2 horas, sob atmosfera de  $N_2$  a 2 bar de pressão. O equipamento para a análise de área superficial estava disponível tanto no LabCat–UNIVAP quanto no Laboratório de Combustíveis do GCM–UCLM.

#### 4.4.2 Preparação de matérias-primas e processo de HDT

Duas matérias-primas foram analisadas e processadas para verificar sua viabilidade de aplicação no processo de HDT voltado à produção de HVO.

Como primeira alternativa considerada, avaliou-se a recuperação dos óleos presentes nas águas residuais na cidade espanhola “*Ciudad Real*”, provenientes da estação depuradora local. Trata-se de uma matéria-prima de baixo ou até custo negativo, já que em alguns casos deve ser realizado um pagamento para que sua disposição final seja realizada por terceiros.

Como etapa inicial, foram coletadas diferentes amostras dessas águas residuais, variando quanto à consistência: uma amostra predominantemente líquida e outra com aspecto mais pastoso. Parte dessas amostras é apresentada na Figura 17.



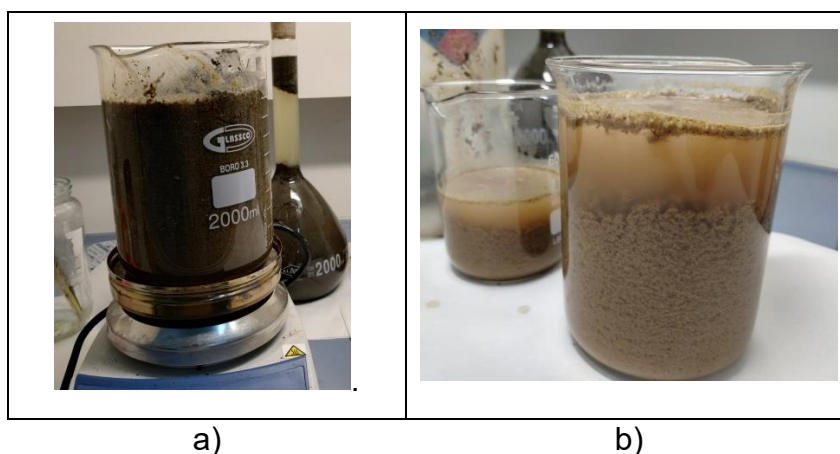
a)

b)

c)

Figura 17. Amostras coletadas da estação de tratamento de águas residuais. a) Amostra como recebida, b) fase mais sólida da amostra, c) fase líquida.

Todas as amostras foram filtradas e processadas de acordo com sua consistência, separando as fases sólidas das líquidas. Em seguida, as amostras foram misturadas, na proporção volumétrica 1:1, com uma solução ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 6% (v/v), e submetidas a aquecimento a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  com agitação vigorosa por 60 minutos. Posteriormente, foram mantidas em repouso, ainda a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , por mais 60 minutos. Metodologia segundo Contreras V., (2024). A Figura 18 apresenta o aspecto da amostra no início do tratamento ácido e após este.



a)

b)

Figura 18. Tratamento das amostras com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Início do processo de aquecimento com ácido; (b) aspecto final da amostra após o tratamento.

Após o processo com solução ácida, espera-se que o material graxo contido nos lodos e nas águas residuais, por diferença de massa específica, se acumule na superfície, possibilitando sua coleta.

A segunda matéria-prima considerada para aplicação no processo de HDT foi o óleo pirolítico obtido por pirólise de plásticos reciclados. Esse óleo foi fornecido pela

empresa Nimo Iniciativas S.L., localizada na Comunidade Autônoma de *Castilla-La Mancha*, Espanha. Devido à sua consistência heterogênea, e à presença de impurezas suspensas, e uma fração de aspecto gomoso, o óleo foi submetido a filtração e centrifugação. Esta última foi realizada a 1500 rpm durante 15 minutos, utilizando uma centrífuga DLAB, modelo DM0636. Como resultado, obteve-se uma fase líquida transparente, de coloração amarelada, e uma fase mais densa, e gomosa. A Figura 19 apresenta a amostra inicial, o material ainda no recipiente da centrífuga após o processo, e, por fim, as fases separadas em frascos distintos. Para a realização da centrifugação, foram usados dez tubos de centrífuga, assegurando o balanceamento durante a rotação.

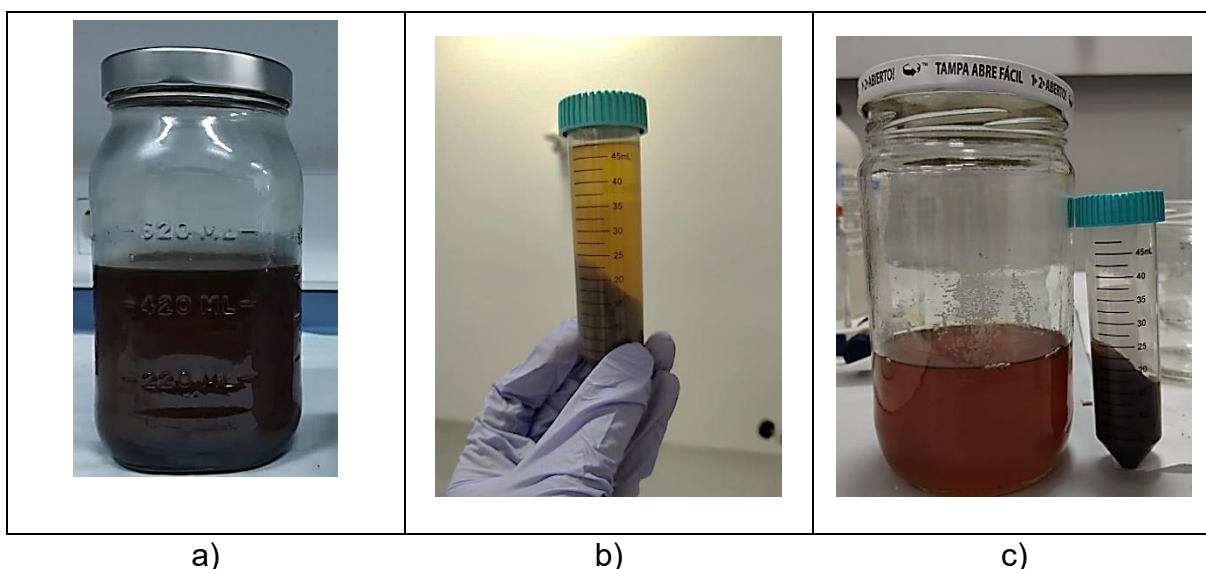


Figura 19. Amostras de óleo pirolítico: (a) como recebida; (b) após centrifugação; (c) fases separadas.

Antes de dar início ao processo de HDT, os catalisadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram ativados no reator sob atmosfera de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) a 10 bar por 1 hora. A mistura reacional foi composta por óleo e etanol na proporção 1:1 (v/v), com uma razão de 6,65% em massa de catalisador em relação ao óleo. O HDT foi realizado na autoclave Burton Corblin de 1 L, sob atmosfera de  $\text{H}_2$  a 12 bar, temperatura de 100 °C e agitação vigorosa. Após o atingimento das condições operacionais, a reação foi mantida por 1 hora.

As amostras resultantes do HDT, assim como o óleo pirolítico original, foram caracterizadas quanto ao número de bromo, massa específica e poder calorífico.

O número de bromo foi determinado conforme o método ASTM D1159-07, este método quantifica o grau de insaturação dos compostos orgânicos presentes.

A massa específica foi determinada por picnometria (Figura 20.a), utilizando 10 mL de amostra e banho-maria a 15 ° C (Figura 20.b), conforme a norma NBR 7148. O cálculo baseou-se na diferença de massa entre o picnômetro vazio e cheio, e no volume conhecido do frasco.

O poder calorífico das amostras foi determinado por calorimetria, utilizando um calorímetro Parr, modelo 1351 (Figura 20.c), conforme a norma ASTM D240. Aproximadamente 0,5 g de cada amostra foi transferida para cadinhos e pesada. Dentro da bomba calorimétrica foi usado um fio de ignição de 10 cm, conectado a eletrodos no extremo, com a parte do médio submersa na amostra, sem contato com as paredes do cadinho. A bomba foi então fechada e pressurizada com oxigênio a 40 bar, e posteriormente imersa em um recipiente com água, sob monitoramento contínuo da temperatura antes, durante e após a combustão. A variação de temperatura da água foi utilizada para o cálculo do poder calorífico, considerando a capacidade calorífica total do sistema.



a) Picnômetro de 10 ml

b) Banho termostático



c) Bomba calorimétrica e calorímetro de Parr, modelo 1351.

Figura 20. Equipamentos usados nas medições de massa específica e poder calorífico.  
Localizados no GCM - UCLM.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

Este capítulo apresenta os principais resultados obtidos nesta tese. Inicialmente, são explorados os resultados exergoeconômicos obtidos a partir da simulação do processo de HDT no software Aspen Plus, incluindo o custo exergoeconômico da produção de HVO e a estimativa do *payback*. Por fim, são apresentados os resultados experimentais da caracterização dos catalisadores e da avaliação das matérias-primas utilizadas na síntese do HVO.

### 5.1 Resultados da análise exergoeconômica

Com base na simulação do processo de HDT de óleo de palma para a produção de HVO, realizada no software Aspen Plus e descrita no Capítulo 4 (Metodologia), foram calculadas as propriedades termodinâmicas de cada fluxo, bem como as demandas energéticas, os custos, as irreversibilidades e demais dados necessários para a determinação do custo exergoeconômico da produção de HVO na planta em estudo. Na Tabela 13 são apresentadas as exergias dos fluxos do processo, utilizadas no cálculo das funções de incremento exergético e das irreversibilidades. Também estão discriminados os respectivos componentes de exergia física, exergia química e exergia total.

Tabela 13. Características termodinâmicas da planta de produção.

Fluxo	Exergia física [kW] <sup>1</sup>	Exergia química [kW] <sup>2</sup>	Exergia total [kW]	Exergia total específica [kJ/kg]
1	551	17317	17868	120846
2	692	17317	18009	121803
3	259	6714	6973	73125
4	258	6714	6973	74049
5	276	6714	6990	74235
6	968	24028	24997	103284
7	1	191381	191383	40096
8	78	191381	191459	40112
9	0	1121	1121	58463
10	0	1121	1121	58467

Tabela 13. Continuação - Características termodinâmicas da Planta de produção

Fluxo	Exergia física [kW] <sup>1</sup>	Exergia química [kW] <sup>2</sup>	Exergia total [kW]	Exergia total específica [kJ/kg]
11	1043	216521	217564	43217
12	2063	216517	218580	43418
13	2410	216517	218927	43487
14	2705	92109	94814	18834
15	1108	92153	93261	18525
16	325	71209	71534	19164
17	703	20944	21647	16632
18	496	20919	21415	16454
19	1	70	71	50
20	154	74	228	163
21	1	676	676	16729
22	1	12	13	63
23	489	20235	20723	19665
24	324	71884	72208	19137
25	315	71892	72207	19137
26	26	71887	71913	19059
27	1	88	88	50
28	253	136	389	222
29	3	127	130	24089
30	0	3	3	56
31	20	71777	71797	19369
32	7	71784	71791	19367
33	2	878	879	16799
34	3	54015	54018	17976
35	0	0	0	53
36	169	16897	17065	26295
37	2	1004	1006	17422
38	1	15	16	58
39	0	0	0	56
40	404	7881	8284	105
41	476	21102	21578	271
42	3505	21133	24638	310

Tabela 13. Continuação - Características termodinâmicas da Planta de produção

Fluxo	Exergia física [kW] <sup>1</sup>	Exergia química [kW] <sup>2</sup>	Exergia total [kW]	Exergia total específica [kJ/kg]
43	3259	21407	24665	310
44	5111	24032	29143	2892
45	268	13780	14048	9375
46	301	6364	6665	777
47	4178	1565	5743	83
48	271	1565	1836	26
49	464	7857	8321	107
50	0	27	27	51
51	463	7881	8344	106
52	79	2000	2079	52
53	236	2000	2236	56
54	158	7881	8039	102
55	8	778	786	26295
56	161	16119	16280	26295
57	7	1497	1504	236
58	6	1497	1503	236

<sup>1</sup> Os valores de Exergia física foram obtidos a partir dos resultados do programa Aspen Plus.

<sup>2</sup> Os valores de Exergia química foram calculados segundo o equacionamento exposto na seção 4.3, Equação (10).

### 5.1.1 Irreversibilidades do sistema

O total de irreversibilidades calculado para a planta de produção de HVO é de 156304 kW. O reator é o principal responsável pelas irreversibilidades, respondendo por 81,5% do total, devido à complexidade das reações químicas e às condições de operação. As colunas de destilação contribuem com 11,36% das irreversibilidades, evidenciando a relevância dos processos de separação. Os trocadores de calor contribuem com 4,08%, seguidos pelos equipamentos de flash e separação, com 2,87%. Equipamentos de flash e separadores totalizam 2,87%. Bombas e compressores representam apenas 0,16% do total, e outros equipamentos somam



0,03%. A participação percentual segundo o tipo de equipamento está apresentada na Figura 21.

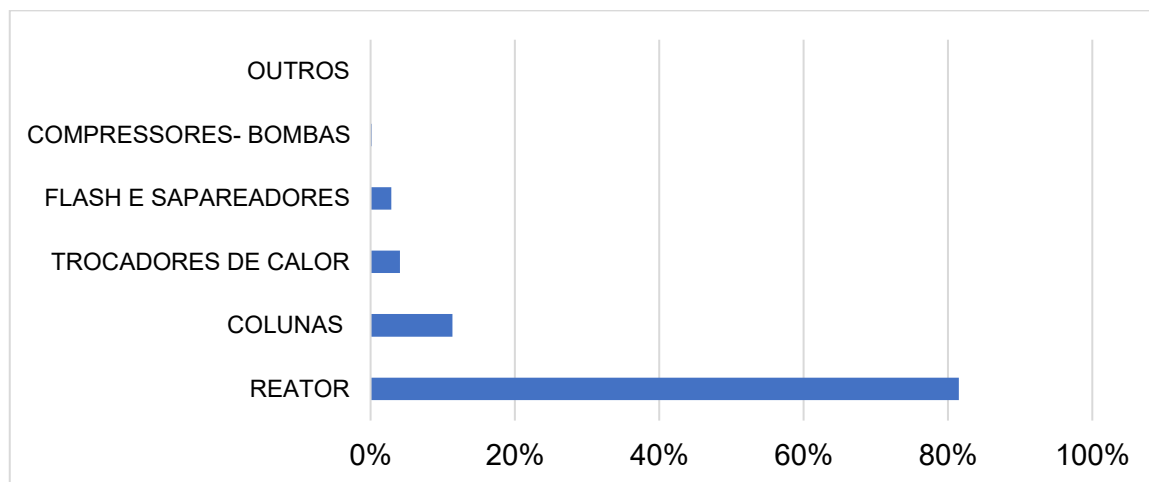


Figura 21. Participação percentual de irreversibilidades por equipamento.

As irreversibilidades por equipamento estão detalhadas na Tabela 14. A irreversibilidade, da ordem de 80 %, observada no reator de HDT provem principalmente da forte exotermicidade das reações de hidrogenação e hidrodesoxigenação, que exigem resfriamentos internos, para evitar fuga térmica (*runaway*). Parte do calor liberado no reator é dissipado sem ser aproveitado pelo equipamento. Além disso, a complexidade da alimentação e as múltiplas reações (HDO, decarboxilação, hidrogenação de insaturações) aumentam a destruição de exergia. Esses resultados estão em concordância com Chang, Hsu e Wang, (2021), os quais obtiveram altas irreversibilidades no conjunto de reator, colunas de destilação e trocadores de calor durante a produção de *jet fuel* via HDT de glicerídeos, mesmo sem considerar os efeitos exotérmicos das reações. De forma similar, no caso da produção de biodiesel, Coronado *et al.*, (2014b) identificaram o reator de transesterificação como o equipamento com as maiores irreversibilidades, embora operando a pressões e temperaturas menores. Por outro lado, em HDT de frações fósseis, foram reportados irreversibilidades menores no reator (BANDYOPADHYAY; ALKILDE; UPADHYAYULA, 2019), compatíveis com a menor exotermicidade das reações em cargas pouco oxigenadas (ANCHEYTA; ALVAREZ-MAJMUTOV; LEYVA, 2016).

Tabela 14. Irreversibilidades dos equipamentos da planta de produção de HVO.

Unidade	Equipamento	I [kW]	Unidade	Equipamento	I [kW]
1	Flash 1	0,2	17	Trocador de calor 4	258,0
2	Compressor 1.	5,8	18	Separador triple 2	60,0
3	Compressor de múltiplas etapas	98,4	19	Válvula 2	6,0
4	Misturador 1	2,7	20	Coluna separadora HCs	899,9
5	Bomba 1	20,8	21	Misturador 4	3,5
6	Bomba 2	0,02	22	Misturador 5	0,9
7	Misturador 2	12,6	23	Coluna absorvedora	456,5
8	Trocador de calor 1	35,2	24 e 27	Trocador de calor 5 e 6	4113,4
9	Caldeira	731,5	25	Válvula 3	27,4
10	Reator de HDT	127387,6	26	Coluna Regeneradora	16401,8
11	Trocador de calor 2	1552,5	28	Flash 6	4255,3
12	Flash 2	168,8	29	Misturador 6	4,7
13	Trocador de calor 3	253,3	30	Misturador 7	4,7
14	Separador triple 1	3,3	31	Trocador de calor 7	148,7
15	Misturador 3	2,2	32	Bomba 3	122,2
16	Válvula 1	0,3	TOTAL		156322,3

### 5.1.2 Resultados da estimativa dos custos exergoeconômicos da produção de HVO

As estimativas de custo apresentadas são preliminares e sujeitas a incertezas inerentes ao estágio de desenvolvimento do projeto da planta de produção de HVO. O projeto, pode ser classificado com uma estimativa de Classe IV, precisão entre -30% e +50% em relação ao custo final (PALO; IAQUANIELLO; MOSCA, 2020; PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003; TURTON; SHAEIWITZ; BHATTACHARYYA, 2018). A

Tabela 15 apresenta a classificação das estimativas de custos, indicando o nível de maturidade.

Tabela 15. Classificação das Estimativas de Custos Segundo Nível de Maturidade e Faixa de Precisão.

<b>Classe</b>	<b>Grau de maturidade do Projeto</b>	<b>Finalidade Principal</b>	<b>Faixa de Precisão (<math>\pm\%</math>)</b>
Classe V	0% a 2%	Triagem de conceitos	-50% a +100%
Classe IV	1% a 15%	Avaliação e viabilidade	-30% a +50%
Classe III	10% a 40%	Orçamento preliminar e controle de custos	-20% a +30%
Classe II	30% a 75%	Controle de custos detalhado / Licitação	-15% a +20%
Classe I	65% a 100%	Estimativa final / Proposta	-10% a +15%

Fonte: (PALO; IAQUANIELLO; MOSCA, 2020).

Os custos apresentados nas Tabela 16 até a Tabela 20 foram obtidos com base na metodologia proposta por Turton *et al.* (2018), e tem como ano base o 2001 e CEPCI de 397. Alguns equipamentos, como vasos de pressão, separadores, colunas e trocadores de calor, foi necessário realizar a estimativa de dimensões físicas, com base em dados de processo extraídos do Aspen Plus. Os equipamentos da Tabela 21 tiveram seus custos base obtidos de diferentes fontes bibliográficas, sendo os anos de referência e os valores do CEPCI utilizados para atualização monetária indicados na própria tabela.

Tabela 16. Estimativa de custo de compra dos trocadores de calor da planta de produção de HVO

Equipamento	Tipo	Pressão casco (barg)	Pressão tubos (barg)	Material Casco / Tubo	Área de troca (m²)	Custo base (US\$)	Custo atual (US\$)
Trocadores 1 e 2	Cabeçote Flutuante	40	40	Aço Inox	41	87.000,00	173.781,00
TCALOR3	Chapa tubular fixa	45,4	6,25	Aço Inox / Carbono	56,5	152.000,00	303.617,00
TCALOR4	Cabeçote Flutuante	27	10	Aço Inox / Carbono	148	203.000,00	405.489,00
TCALOR5	Chapa tubular fixa	5	5	Aço Inox	2.360	885.000,00	1.767.771,00
TCALOR7	Cabeçote Flutuante	10	30	Aço Carbono	547	349.000,00	697.121,00

Tabela 17. Estimativa de custo de compra dos vasos de pressão e/ou separadores

Equipo	Comprimento (m)	Ø (m)	Material	P (barg)	Custo base (US\$)	Custo atual (US\$)
Flash 2	7,68	2,56	Aço Inox	40	101.000,00	201.746,00
Flash 1	2,25	0,75	Aço Inox	42	17.400,00	34.756,00
ST1	1,8	0,6	Aço Inox	40	13.200,00	26.367,00
ST2	1,2	0,4	Aço Inox Revestido	22	10.900,00	21.773,00
Flash 3	7	2	Aço Inox Revestido	2,5	109.000,00	217.725,00

Tabela 18. Estimativa de custo de compra das torres de processo (colunas).

Equipo	Configuração interna	Altura (m)	Ø (m)	Material	P (barg)	Custo base (US\$)	Custo atualizado (US\$)
Coluna de HCs	6 bandejas tipo válvula	6,5	0,6	Aço Carbono	1,6	35.500,00	70.911,00
Coluna Absorvedora	15 bandejas tipo válvula	10	0,45	Aço Inox Revestido	45	51.700,00	103.270,00
Coluna Regeneradora	19 bandejas tipo peneira	16,2	0,58	Aço Inox	4,3	56.200,00	112.258,00

Tabela 19. Estimativa de custo de compra da caldeira

Equipamento	Carga térmica (MJ/h)	Material	P (barg)	Custo base (US\$)	Custo atualizado (US\$)
Caldeira	4.730	Aço Inoxidável	40	1.400.000,00	2.796.474,00

Tabela 20. Estimativa de custo de compra das bombas.

Equipamento	Tipo	Potência (kW)	Material	Pressão de descarga (barg)	Custo base (US\$)	Custo atualizado (US\$)
Bomba de Óleo	Centrífuga	97,4	Aço Inox	43,5	112.000,00	223.718,00
Bomba DMDS	Deslocamento Positivo	0,107	Aço Inox	43,5	26.500,00	52.933,00
Bomba Adoçamento	Recíproca	368	Aço Inox	40	720.000,00	1.438.186,00

Tabela 21. Estimativa de custo de compra de outros equipamentos

Equipamento	Custo base (US\$)	Ano base	CEPCI base	Custo atualizado (US\$)
<sup>1</sup> Compressor 1	983.700,00	2018	603,1	1.293.441,00
<sup>1</sup> Compressor de múltiplas etapas	1.483.200,00	2018	603,1	1.950.220,00
<sup>2</sup> Reator de HDT	909.090,00	2017	567,5	1.270.323,00

<sup>1</sup>Baseado na simulação do Software Aspen Plus; <sup>2</sup>Fonte Lorenzi *et al.*, (2020).

O custo total dos equipamentos da planta de HDT para a produção de HVO considerados nas Tabela 16 a Tabela 21 apresentou um total de US\$ 13.161.880,00.

#### **5.1.2.1 Mão de obra direta (DL)**

Para a planta em questão, estimou-se a existência de 20 equipamentos principais. O número total de operadores necessários para garantir o funcionamento contínuo e eficiente da planta foi estimado em 16 operadores por ano. Nos cálculos de DL na análise de Monte Carlo, foram considerados salários anuais para cada um dos operadores entre US\$ 10.000,00 e US\$ 17.000,00 (aprox. R\$ 52.000,00 a R\$ 88.400,00. Considerando uma taxa de câmbio de 5,20 R\$/US\$) anuais por operador.

#### **5.1.2.2 Utilidades (UT) e matérias-primas (RM)**

Os custos anuais com utilidades (UT) e matérias-primas (RM) foram estimados a partir da simulação do processo de produção de HVO no software Aspen Plus. As utilidades consideradas incluem eletricidade, água de resfriamento, vapor e combustível da caldeira. As demandas de eletricidade foram calculadas com base nas potências dos equipamentos simulados como blocos dentro do processo de produção de HVO, enquanto as demandas térmicas foram obtidas diretamente das cargas de calor dos trocadores, colunas e reator. Os consumos anuais foram determinados considerando as horas de operação por ano. O vapor utilizado na coluna de destilação é suprido pelo excedente gerado nos processos de troca térmica. Os preços unitários adotados e as quantidades estimadas encontram-se resumidos nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22. Utilidades da planta de produção de HVO, e faixa de custos de cada utilidade.

Utilidade	Taxa de consumo	Unidade	Faixa de preço unitário (US\$)	Unidade de custo	Referência
Eletricidade	972,62	kWh	0,036 – 0,055	US\$/kWh	(ANEEL, 2025)
Água	1988,00	m³/h	0,35 – 0,86	US\$/m³	(FUSATI, 2020)
Combustível do processo	972,62	L/h	-	US\$/L	

O combustível do processo (Fluxo 36) é um coproduto da etapa de purificação do HVO. Composto principalmente por hidrocarbonetos, com poder próximo ao do HVO suficiente para ser utilizado como combustível na própria caldeira da planta. Por ser um recurso interno e não adquirido externamente, não foi atribuído custo monetário, sendo considerado um insumo com custo aquisição nulo.

Tabela 23. Matérias-primas da planta de produção de HVO, e faixa de custos.

Matéria-Prima	Taxa de consumo	Unidade	Faixa de preço unitário (US\$)	Unidade de custo	Referência
Hidrogênio	532,27	kg/h	0,67 – 6,00	US\$/kg	(HOSSAIN BHUIYAN; SIDDIQUE, 2025; LEITÃO, 2024)
Óleo Vegetal	19526,29	kg/litro	0,40 – 0,60	US\$/litro	(INDEXMUNDI, 2025)
DMDS	69,01	kg/h	1,50 – 2,50	US\$/kg	(SALOMÃO, 2012)
DEA	0,0001	kg/h	0,90 – 2,00	US\$/kg	(INTRATEC, 2025)

No cálculo dos custos operacionais da planta, as utilidades e matérias-primas foram tratadas por meio de cenários otimista, base e pessimista, estabelecidos a partir do limite inferior, valor médio e limite superior das faixas apresentadas nas colunas “Faixa de preço unitário” das Tabelas 22 e 23.

### **5.1.2.3 Valorização do coproduto como combustível**

No processo de produção de HVO, foi gerado um coproduto parafínico composto majoritariamente por alcanos lineares de cadeia longa. Com elevado poder calorífico inferior, ausência de oxigênio e enxofre, esse coproduto apresenta alta estabilidade devido à ausência de oxigênio e pode ser valorizado como combustível industrial, especialmente em caldeiras e motores estacionários. Nessas aplicações, os requisitos técnicos são menos rigorosos que nos combustíveis veiculares, tornando a comercialização uma alternativa viável. Refletindo numa redução do custo de produção do HVO. A Tabela 24 apresenta a taxa de produção dos HCs. Neste cálculo, já foi subtraído o valor correspondente ao combustível consumido na caldeira do processo.

Tabela 24. Valorização econômica do coproduto da produção de HVO.

Coproduto	Taxa de produção	Unidade	Unidade de custo
HCs excedentes	2229	(L/h)	US\$/litro

#### **5.1.2.4 Custo de produção do HVO, HCs e CMex**

Na Tabela 25 são apresentados os valores otimista, base e pessimista estimados para o investimento na produção de HVO e de hidrocarbonetos ( $I_{HVO}$  e  $I_{HCs}$  respectivamente), bem como os custos de matéria-prima (RM), utilidades (UT), mão de obra direta (DL) e manutenção (MA). Esses valores correspondem às faixas mínima, média e máxima consideradas para os componentes do CAPEX e do OPEX, discutidas na Seção 4.3.3. Esses dados fornecem a base para a avaliação do custo manufatura exergético (CMex) e dos produtos.

Tabela 25. Cenários otimista, base e pessimista estimados para os custos da planta de produção de HVO

	$I_{HVO}$ (US\$ milhões)	$I_{HCs}$ (US\$ milhões)	RM (US\$ milhões)	UT (US\$ milhões)	DL (US\$ milhões)	MA (US\$ milhões)
Otimista	29,04	6,27	66,17	2,44	0,16	0,61
Base	58,44	12,62	93,41	4,11	0,22	3,71
Pessimista	91,80	19,83	120,66	5,78	0,27	9,71



Com base nos cenários da Tabela 25, foram calculados os custos de produção do HVO e dos hidrocarbonetos ( $C_{HVO}$  e  $C_{HCs}$  respectivamente), considerando cenário otimista, base e pessimista, para uma vida útil de 20 anos e taxas anuais de desconto ( $r$ ) entre 8% e 18%. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Cenários otimista, base e pessimista de produção do HVO e dos hidrocarbonetos em função da taxa anual de desconto ( $r$ ).

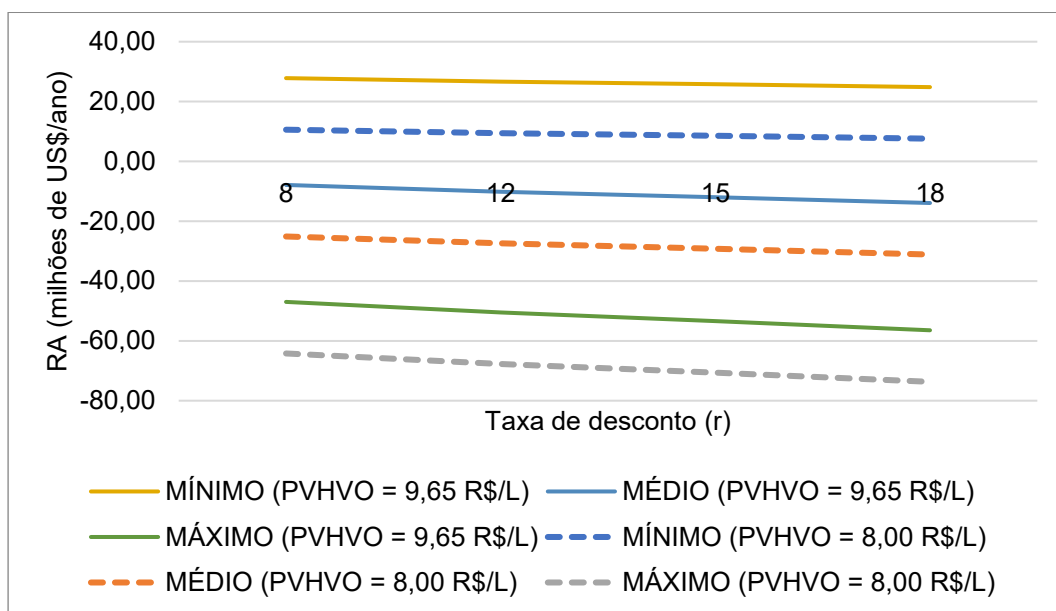
a) Custos do cenário otimista						
$r$ (%)	$f$	$C_{HVO}$ (US\$/kWh)	$C_{HVO}$ (US\$/L)	$C_{HCs}$ (US\$/kWh)	$C_{HCs}$ (US\$/L)	$CMex$ (US\$/h)
8	0,102	R\$ 0,17	R\$ 1,54	R\$ 0,01	R\$ 0,09	R\$ 9.122,53
12	0,134	R\$ 0,17	R\$ 1,56	R\$ 0,01	R\$ 0,10	R\$ 9.263,89
15	0,160	R\$ 0,17	R\$ 1,58	R\$ 0,01	R\$ 0,11	R\$ 9.378,13
18	0,187	R\$ 0,17	R\$ 1,60	R\$ 0,01	R\$ 0,12	R\$ 9.497,55
b) Custos do cenário base						
$r$ (%)	$f$	$C_{HVO}$ (US\$/kWh)	$C_{HVO}$ (US\$/L)	$C_{HCs}$ (US\$/kWh)	$C_{HCs}$ (US\$/L)	$CMex$ (US\$/h)
8	0,102	R\$ 0,24	R\$ 2,28	R\$ 0,02	R\$ 0,20	R\$ 13.585,48
12	0,134	R\$ 0,25	R\$ 2,32	R\$ 0,03	R\$ 0,23	R\$ 13.869,97
15	0,160	R\$ 0,25	R\$ 2,35	R\$ 0,03	R\$ 0,25	R\$ 14.099,89
18	0,187	R\$ 0,26	R\$ 2,38	R\$ 0,03	R\$ 0,27	R\$ 14.340,25
c) Custos do cenário pessimista						
$r$ (%)	$f$	$C_{HVO}$ (US\$/kWh)	$C_{HVO}$ (US\$/L)	$C_{HCs}$ (US\$/kWh)	$C_{HCs}$ (US\$/L)	$CMex$ (US\$/h)
8	0,102	R\$ 0,33	R\$ 3,06	R\$ 0,04	R\$ 0,36	R\$ 18.472,90
12	0,134	R\$ 0,34	R\$ 3,13	R\$ 0,05	R\$ 0,40	R\$ 18.919,79
15	0,160	R\$ 0,34	R\$ 3,18	R\$ 0,05	R\$ 0,44	R\$ 19.280,95
18	0,187	R\$ 0,35	R\$ 3,23	R\$ 0,05	R\$ 0,47	R\$ 19.658,51

#### **5.1.2.5 Sensibilidade da receita anual a custos e preço de venda**

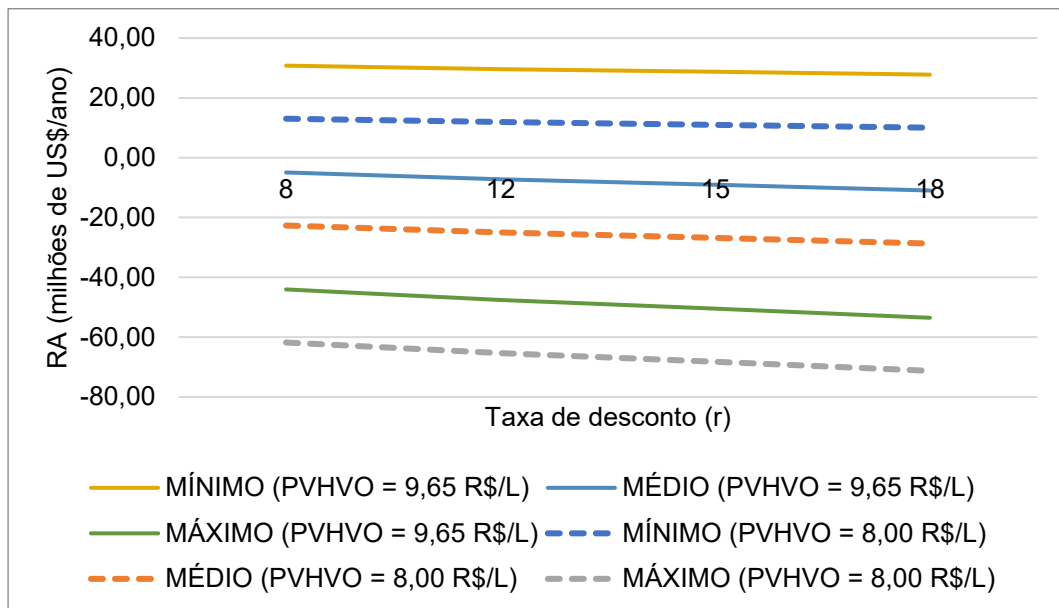
No cálculo da receita anual, os preços de venda do HVO e dos hidrocarbonetos foram fixados em 0,165 e 0,090 US\$/kWh, equivalentes a 8,00 e 4,00 R\$/L, respectivamente, considerando a taxa de câmbio de 5,20 R\$/US\$. O valor de 8,00 R\$/L para o  $PV_{HVO}$  foi definido com base na série histórica dos preços máximos de revenda do diesel fóssil no Brasil (janeiro de 2022 a julho de 2025), disponibilizada pela ANP (2025) (Figura A.1). Esse valor corresponde ao percentil 96,8 da série,

situando-se acima da mediana, com 3,2% das observações na faixa de 8,0–9,65 R\$/L. Também foi considerado o preço de venda de 9,65 R\$/L (0,20 US\$/kWh ou 1,86 US\$/L) para o  $PV_{HVO}$  equivalente ao valor máximo já registrado para o diesel fóssil segundo os dados da ANP (2025). Nas simulações, o  $PV_{HCS}$  foi assumido como 50% e 60% do  $PV_{HVO}$ .

A Figura 22 apresenta a RA calculada com base na Equação (145) e nos cenários da Tabela 26. No eixo das abscissas é representada a taxa de desconto anual ( $r$ ), variando entre 8% e 18%, utilizada no cálculo do fator de anuidade ( $f$ ) aplicado ao investimento total (TCI). No eixo das ordenadas encontra-se a receita anual correspondente, obtida para cada combinação de preço de venda e cenário econômico considerado.



a)  $PV_{HCS}$  50% do  $PV_{HVO}$



b)  $PV_{HCS}$  60% do  $PV_{HVO}$

Figura 22. Comparação da Receita Anual entre cenários otimista, base e pessimista para diferentes taxas de desconto (8, 12, 15 e 18%).

A análise da receita anual, para ambos os preços de venda do HVO ( $PV_{HVO}$ ) considerados (8,00 e 9,65 R\$/L), apenas o cenário otimista resulta em valores positivos de RA. Nos cenários base e pessimista, a receita permanece negativa, indicando inviabilidade econômica nessas condições.

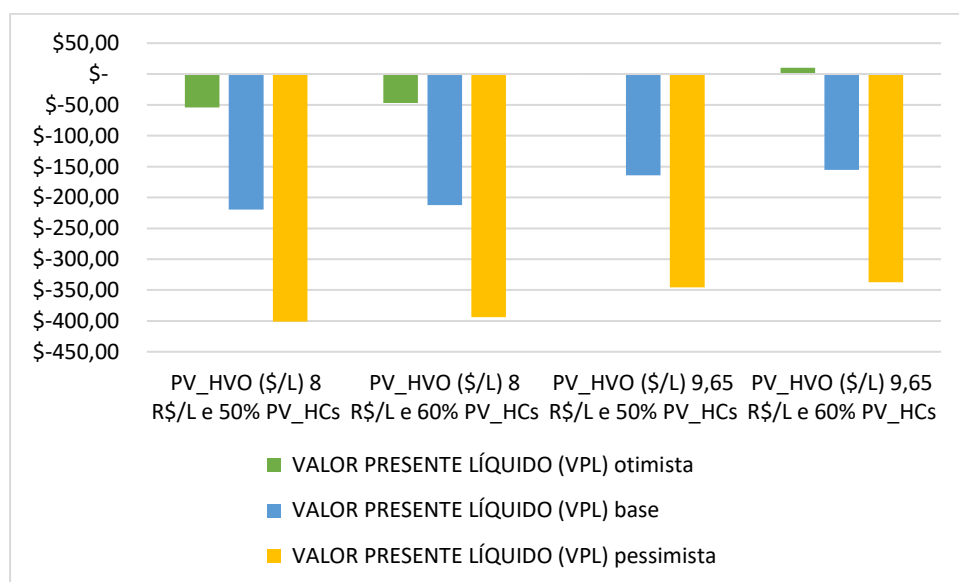
Observa-se também que o aumento da taxa de desconto ( $r$ ) reduz a RA em todos os casos, sendo esse efeito mais pronunciado nos cenários base e pessimista. No cenário otimista, o impacto da taxa de desconto é menos expressivo, resultando em uma linha quase horizontal, o que indica maior resiliência econômica sob condições favoráveis de custo e preço. É importante destacar que os cenários apresentados consideram apenas valores fixos dentro das faixas de custo: no cenário otimista, adotam-se os limites inferiores; no cenário base, os valores médios; e no cenário pessimista, os limites superiores. Dessa forma, não são realizadas combinações entre variáveis nem introduzida aleatoriedade nos custos. Estes aspectos são estudados por meio de uma Análise de Monte Carlo, conforme será apresentado adiante.

### 5.1.2.6 Valor Presente Líquido (VPL)

Os resultados mostram que o projeto de produção de HVO não apresenta viabilidade econômica nas condições mais prováveis analisadas. Em todos os cenários base e pessimista, o VPL permanece negativo, variando entre os valores negativos de 155 e 401 milhões US\$, o que indica desempenho econômico insuficiente para recuperar o investimento inicial.

A análise de sensibilidade evidencia que o preço de venda do HVO é o principal fator que influencia os resultados: ao elevar o preço de 8,00 para 9,65 R\$/L, o VPL melhora aproximadamente 55 a 57 milhões US\$. Já o aumento da valorização dos hidrocarbonetos (HCs) de 50% para 60% do preço do HVO produz impactos menores, entre 7 e 9 milhões US\$.

Apesar de dois cenários apresentarem VPL positivo na condição otimista, os valores são baixos (1,39 e 9,90 milhões US\$) e dependem de premissas extremamente favoráveis, não refletindo condições realistas de mercado. Assim, conclui-se que, nas hipóteses adotadas, a planta não demonstra viabilidade econômica ao longo da sua vida útil.

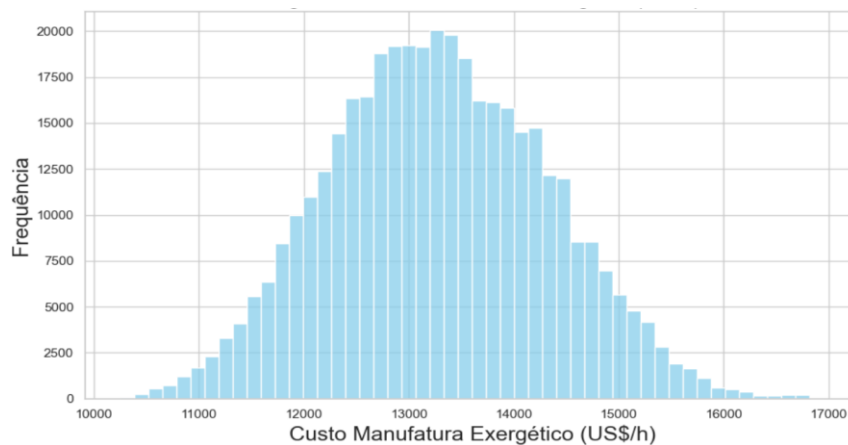


### 5.1.2.7 Análise de Monte Carlo

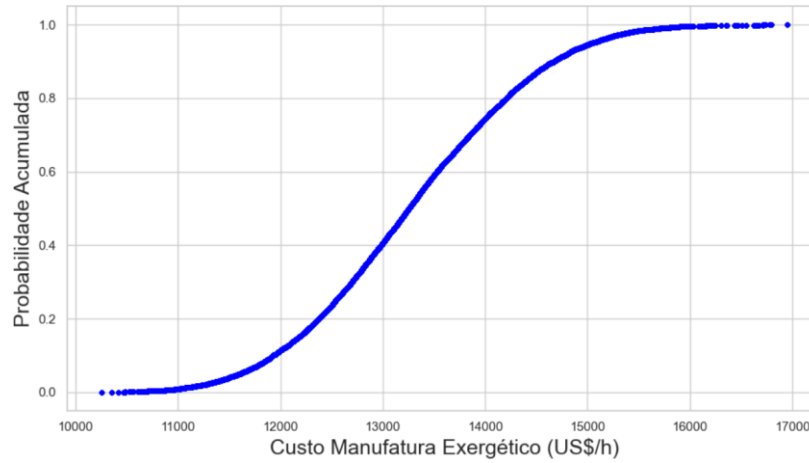
A análise de incertezas do CMex da planta foi realizada utilizando uma simulação de Monte Carlo com 10.000 iterações. O objetivo foi avaliar como a

variabilidade dos parâmetros financeiros impacta o resultado final e a probabilidade associada a diferentes valores de CMex. Foram consideradas incertezas tanto nos componentes de CAPEX quanto de OPEX. As faixas de variação mínima e máxima para cada parâmetro financeiro foram definidas com base nas Tabelas 10, 11, 20 e 23, de forma a representar a incerteza associada à produção de HVO. As simulações foram implementadas utilizando a linguagem Python (versão 3.11.13) no Jupyter Notebook, com o apoio das bibliotecas NumPy, Pandas, Matplotlib e Seaborn.

A Figura 23 apresenta a distribuição dos resultados obtidos para o CMex da planta de HVO. A Figura 23 (a) exibe o histograma das simulações, evidenciando uma concentração maior de ocorrências na faixa entre aproximadamente 12.700,00 e 13.300,00 US\$/h. Na Figura 23 (b), a curva de probabilidade acumulada do CMex evidencia que valores inferiores a 11.000 US\$/h têm baixa ocorrência nas simulações, com probabilidade acumulada próxima de zero, indicando baixa ocorrência nas simulações. A partir de 12.000,00 US\$/h, observa-se um crescimento acentuado da probabilidade, alcançando cerca de 60% em 13.500,00 US\$/h e ultrapassando 80% por volta de 14.200,00 US\$/h. Esses resultados demonstram que a maioria das simulações se concentra em um intervalo relativamente estreito.



a)



b)

Figura 23. (a) Histograma do custo CMex; (b) Curva de probabilidade acumulada do CMex para a planta de HVO.

Na Figura 24 é apresentado o *boxplot* das contribuições sobre o  $C_{HVO}$ , onde o óleo se destaca como o componente influencia, com aproximadamente 70 a 75% de impacto sobre o  $C_{HVO}$  seguido pelo  $H_2$  e pelo investimento de capital fixo relativo ao HVO ( $I_{HVO}$ ). O óleo apresenta a maior contribuição média para o  $C_{HVO}$  (~73%) com variabilidade de  $\pm 10\%$  ao redor da mediana seguido pelo  $H_2$  e pelo  $I_{HVO}$ . Componentes como DMDS, UT, DL e MA têm contribuições menores e menor dispersão.

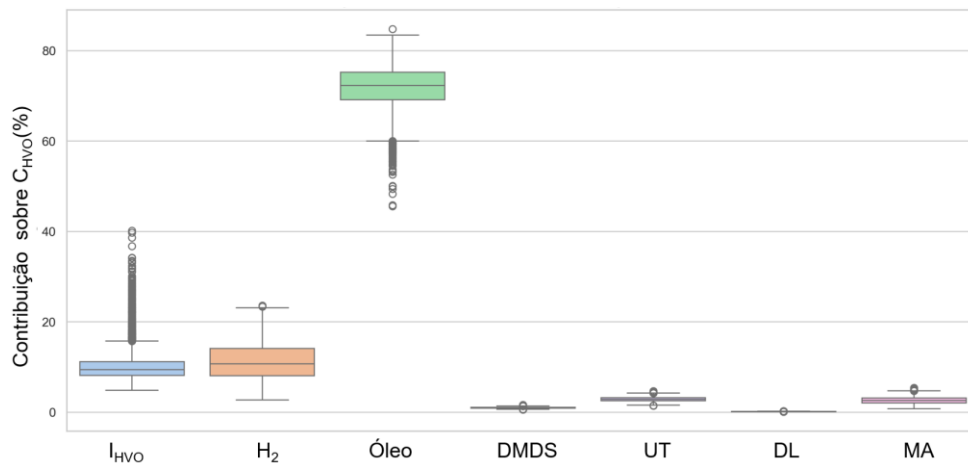


Figura 24. Distribuição Monte Carlo das contribuições relativas ao  $C_{HVO}$

A Figura 25 apresenta a relação entre o preço de venda do HVO e o lucro anual da planta. Observa-se que o ponto de equilíbrio (*break-even*) não ocorre em um valor único de preço, mas em uma faixa de valores de  $PV_{HVO}$ , sendo atingido inicialmente em aproximadamente 1,57 US\$/L. A linha verde representa a aproximação linear da

relação entre o  $PV_{HVO}$  e a RA obtida nas simulações. A área sombreada em cinza indica o intervalo de preços de venda do HVO mais prováveis para atingir o *break-even*, definido pelos percentis 5 e 95 dos preços que geraram lucro positivo. A faixa não representa diretamente a incerteza do lucro, e sim a variabilidade dos preços que, dentro das condições simuladas, resultam em receita para cobrir o investimento inicial.

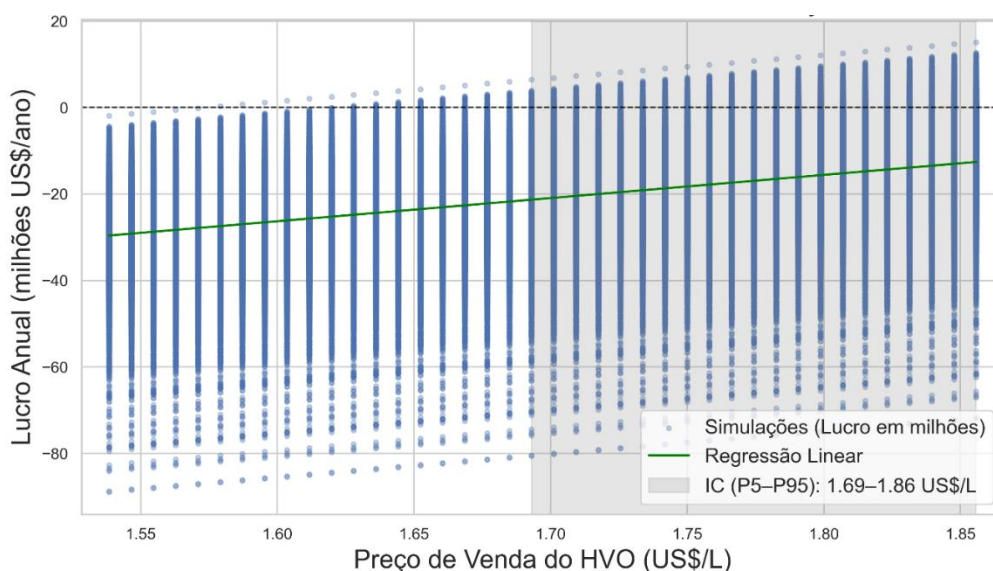


Figura 25. Estimativa do lucro e ponto de *break-even* em função do preço de venda do HVO.

A Figura 26 mostra a probabilidade de a receita anual ser maior que zero para diferentes  $PV_{HVO}$ , considerando dois cenários de  $PV_{HCS}$  de 50% e 60% do  $PV_{HVO}$ . Observa-se que, para preços de HVO abaixo de aproximadamente 1,58 US\$/L, a probabilidade de lucro é praticamente nula em ambos os cenários. À medida que o preço aumenta, a probabilidade de RA positiva cresce de forma gradual, sendo maior quando os HCs são vendidos a 60% do preço do HVO. Para o preço máximo de 1,86 US\$/L, a probabilidade de lucro atinge cerca de 9,5% no cenário de 50% e aproximadamente 16% no cenário de 60%, evidenciando que o preço relativo dos HCs exerce impacto relevante sobre a viabilidade do projeto.

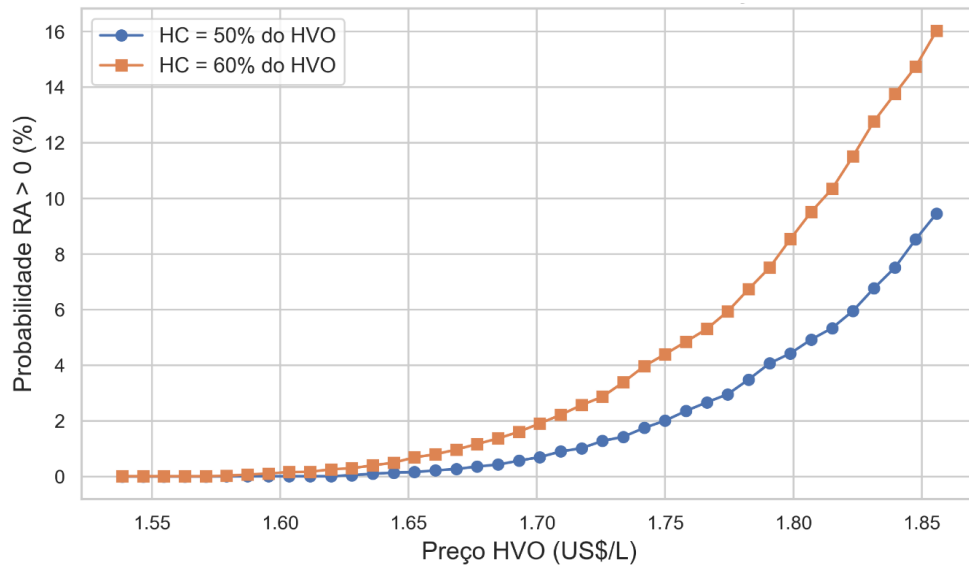


Figura 26. Probabilidade da RA ser positiva em função do preço de venda do HVO, considerando diferentes porcentagens de preço dos HCs em relação ao HVO.

A Figura 27 apresenta as curvas de probabilidade acumulada do *payback* descontado para cenários em que o  $PV_{HCs}$  corresponde a 50% e 60% do  $PV_{HVO}$ . Quanto maior o valor relativo atribuído aos HCs, menor é o tempo necessário para recuperar o investimento. Para uma probabilidade acumulada de 50%, o *payback* ocorre em aproximadamente 11 anos quando  $PV_{HCs} = 50\% PV_{HVO}$ , e em cerca de 10 anos quando  $PV_{HCs} = 60\% PV_{HVO}$ .

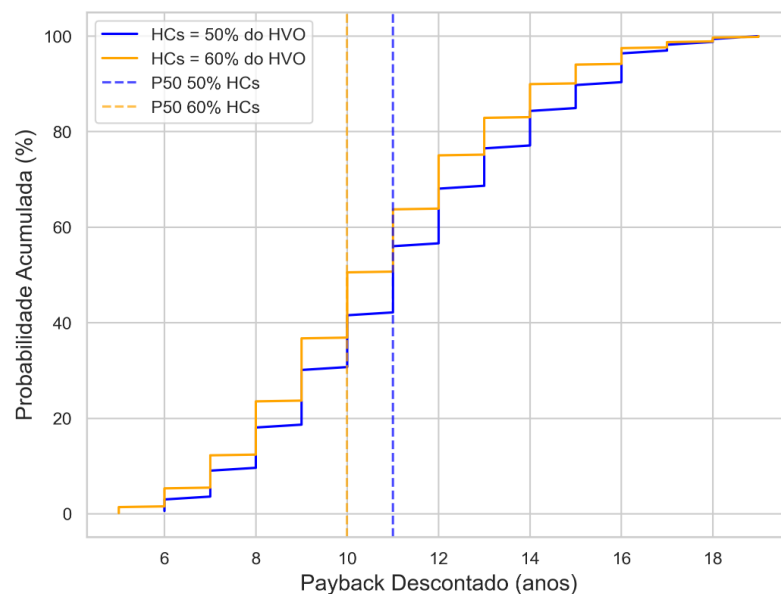


Figura 27. Probabilidade acumulada do *payback* descontado para diferentes relações do preço de venda dos HCs respeito do preço de venda do HVO



A análise de Monte Carlo permitiu avaliar a incerteza do CMex, identificar os principais contribuintes de custo, estimar a faixa de preços para *break-even* e compreender o impacto do preço dos HCs sobre a viabilidade e o *payback* da produção de HVO.

## 5.2 Caracterização dos catalisadores produzidos para hidrotratamento

A Tabela 27 apresenta os valores de área superficial do SAPO-34 sintetizado com e sem revestimento de teflon, tanto antes quanto após a etapa de calcinação. Os prefixos 0 e 1 são utilizados para indicar, respectivamente, a ausência ou presença do processo de calcinação, bem como o uso do revestimento de teflon nas condições avaliadas. As abreviações para as quatro combinações estudadas são: 0c-1t, 1c-1t, 0c-0t e 1c-0t. Nesse contexto, "0c-1t" refere-se à amostra não calcinada e sintetizada com teflon, sendo aplicável analogamente às demais combinações. Os resultados indicam que a presença do revestimento de teflon influenciou negativamente a área superficial do material, provavelmente em decorrência de sua degradação sob as severas condições de síntese. Tal degradação pode ter promovido alterações na estrutura do suporte, resultando em diminuição da área superficial e obstrução parcial dos poros. Como consequência, o SAPO-34 0c-1t apresentou uma área superficial de 277,5 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente 52% inferior à do SAPO-34 0c-0t. No entanto, após a calcinação, o SAPO-34 1c-1t atingiu uma área superficial de 573,3 m<sup>2</sup>/g, valor comparável ao do SAPO-34 1c-0t, sugerindo que a calcinação contribuiu para a remoção de resíduos de teflon da superfície do material.

Para os resultados de fisissorção de nitrogênio, técnica usada para medir a área superficial específica dos materiais, estão apresentados nas Tabelas 27 e 28, o SAPO-34 apresentou a maior área superficial, seguido por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e TiO<sub>2</sub>. O SAPO-34 impregnado com níquel apresentou uma redução de 68% na área superficial em comparação ao suporte não impregnado. A ordem decrescente de redução na área superficial em relação ao valor inicial do suporte puro foi: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com reduções de 53%, 44%, 33% e 15%, respectivamente.

Tabela 27. Propriedades do suporte SAPO-34.

	SAPO-34 0c-1t	SAPO-34 1c-1t	SAPO-34 0c-0t	SAPO-34 1c-0t
BET - área superficial	277.5 m <sup>2</sup> /g	573.3 m <sup>2</sup> /g	535.4 m <sup>2</sup> /g	583.1 m <sup>2</sup> /g
Composição atômica média (% peso)				
Al	20.0	21.2	21.4	24.6
C	13.6	1.9	14.0	1.5
O	39.1	48.5	39.4	45.3
P	18.7	19.6	19.9	22.7
Si	8.4	8.6	5.3	5.9

Tabela 28. Características superficiais de suportes puros e impregnados.

Parâmetro	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/SAPO34
BET - área superficial	108.3 m <sup>2</sup> /g	288.5 m <sup>2</sup> /g	135.6 m <sup>2</sup> /g	244.1 m <sup>2</sup> /g	194.6 m <sup>2</sup> /g	185.6 m <sup>2</sup> /g

A difração de raios X (XRD) (Figura B.1) confirmou a presença das fases cristalinas correspondentes a cada suporte do tipo SAPO-34 sintetizado (MINTOVA, 2016) (ARSTAD *et al.*, 2016). A Figura 28 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do SAPO-34 0c-1t e 1c-1t, nas quais são visíveis alterações estruturais decorrentes da degradação do Teflon durante o processo hidrotérmico. As imagens de MEV do TiO<sub>2</sub> e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 29) não exibem uma estrutura organizada como a observada no SAPO-34. O TiO<sub>2</sub> apresenta esferas uniformes, em ampliação de 100 nm.

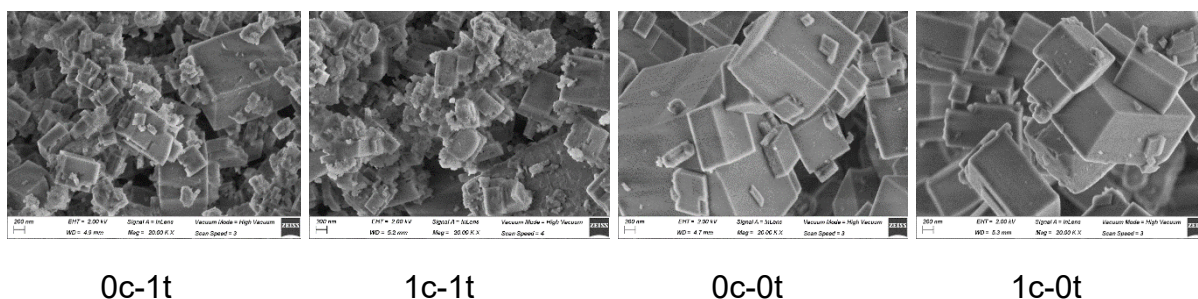
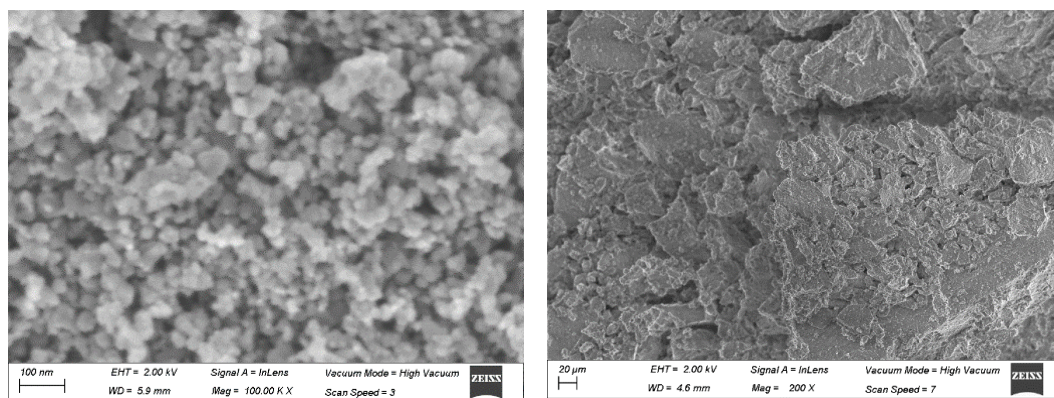


Figura 28. Imagens de SEM-EDX da zeólita SAPO-34: (a) não calcinada com Teflon (0c-1t), (b) calcinada com Teflon (1c-1t), (c) não calcinada sem Teflon (0c-0t) e (d) calcinada sem Teflon (1c-0t).

 $\text{TiO}_2$  $\text{Al}_2\text{O}_3$ Figura 29. Imagens de SEM-EDX dos suportes  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A Tabela 29 apresenta os valores de composição dos suportes em seus estados puro e impregnado. Embora os cálculos de impregnação tenham considerado composições metálicas teóricas variando de 4-8 %peso para o níquel (Ni), os resultados da análise da composição atômica apresentaram discrepâncias em relação aos valores teóricos. Isto pode estar relacionado à eficiência do processo de impregnação, perdas de material durante a síntese, capacidade de adsorção ou tempo de impregnação.

Tabela 29. Composição atômica média dos suportes puros e impregnados (%peso).

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	Ni/ $\text{TiO}_2$	SAPO34	Ni/SAPO34
Al	47.9	37.1	33.7	32.1			24.6	23.3
C		5.7				2.5	1.5	1.9
Co				6.4				
Mo			16.9	16.4				
Ni		6.7	7.8			2.5		3.3
O	49.1	47.4	39.7	43.1	35.7	33.1	45.3	44.4
P							22.7	21.5
Si	2.8	2.4	2.0	1.9			5.9	5.6
Ti					64.0	61.4		

### 5.3 Avaliação de matérias-primas e processo de HDT

As amostras de águas e lodos residuais, previamente tratadas com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 6% (v/v), foram submetidas à separação da fase orgânica contendo compostos graxos. No entanto, mesmo após repetidas tentativas, a fração oleosa recuperada foi muito pequena, com pouca quantidade de material na superfície, como ilustrado na Figura 30. A recuperação final foi de aproximadamente 10 gramas, a partir de cerca de 6 kg de amostras provenientes da estação depuradora.

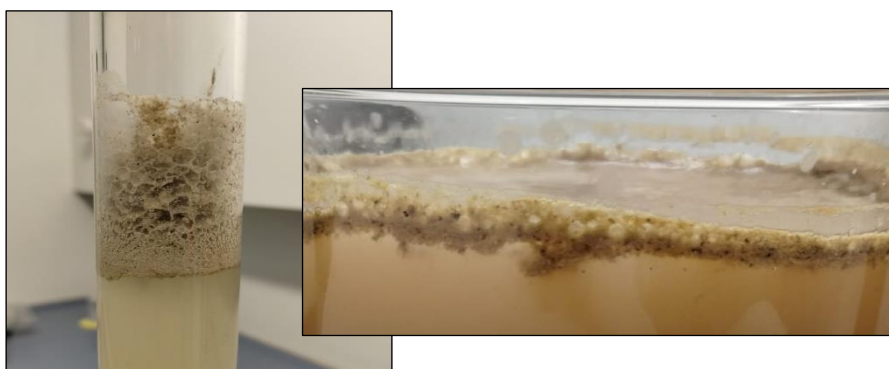


Figura 30. Fração oleosa das amostras de águas e lodos residuais tratadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

O baixo rendimento pode estar relacionado a políticas locais de manejo de resíduos e maior conscientização ambiental quanto à destinação adequada de óleos residuais. Na Espanha, assim como no Brasil, têm-se intensificado campanhas educativas e práticas de reciclagem que desestimulam o descarte inadequado de óleos de cozinha.

A Tabela 30 apresenta os resultados da caracterização das amostras de óleo pirolítico, antes e após o processo de HDT com os catalisadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . O óleo pirolítico bruto apresentou um número de bromo elevado (94,88), indicando alta concentração de compostos insaturados. Após o processo de HDT, observou-se uma redução significativa desses valores, para 20,93 com o catalisador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e 14,87 com  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , evidenciando a eficácia de ambos na hidrogenação das insaturações. O catalisador  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se mais eficiente na redução do grau de insaturação, refletindo em um produto mais saturado.

Tabela 30. Resultados da caracterização do óleo pirolítico, antes a após o processo de HDT com os catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Medição	Unidade	Óleo pirolítico original	HDT com NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HDT com CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Número de bromo	-	94,88	14,87	20,93
Massa específica	kg/m <sup>3</sup>	771,12	785,56	785,70
Poder calorífico inferior	MJ/kg	45,33	43,43	44,39

A massa específica apresentou pequeno aumento após o HDT, passando de 771,12 kg/m<sup>3</sup> para cerca de 785,6 kg/m<sup>3</sup> em ambas as amostras tratadas, possivelmente devido à maior compactação pela saturação das ligações duplas. O poder calorífico inferior apresentou leve redução, de 45,33 MJ/kg para valores entre 43,43 e 44,39 MJ/kg, mantendo-se em valores compatíveis com combustíveis líquidos comerciais como o do diesel fóssil.

As amostras obtidas após o processo de HDT apresentaram coloração variando entre caramelo e marrom translúcido. No entanto, quando submetidas a baixas temperaturas, apresentaram turbidez característica de um ponto de nevoa elevado, indicando a formação de microcristais que comprometem a transparência do líquido. (Figura 31.a). No óleo pirolítico tratado com o catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se a formação de duas fases (Figura 31.b). Uma fase superior e uma inferior, de menor proporção (menor ao 1% do volume total), com coloração mais escura. Essa separação de fases pode estar associada com diferentes graus de saturação.

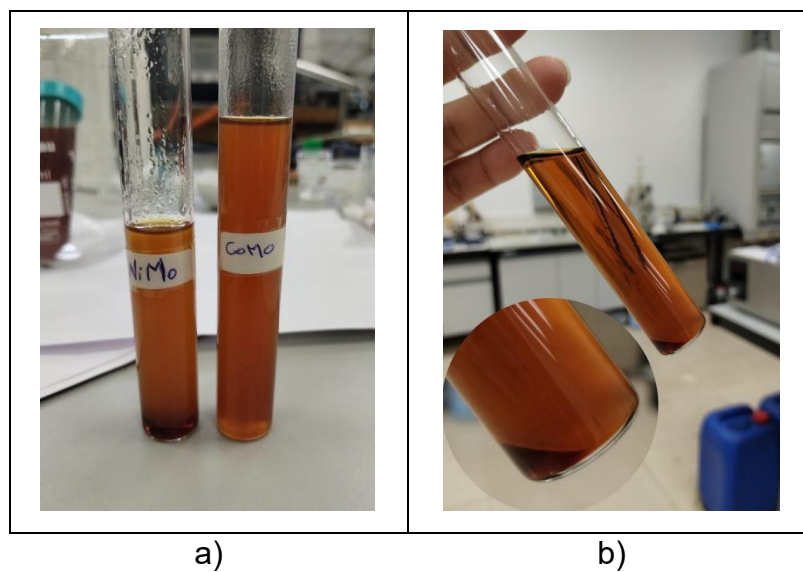


Figura 31. Amostras após o HDT. (a) Turbidez observada a baixa temperatura; (b) Separação de fases do óleo pirolítico após o HDT com  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O presente trabalho realizou uma avaliação integrada do HVO, abrangendo aspectos exergéticos e econômicos, utilizando como base a simulação computacional do processo de HDT do óleo de palma no software Aspen Plus. A pesquisa incluiu também uma etapa experimental, voltada à síntese e caracterização de catalisadores bimetálicos para o processo de HDT de matérias-primas residuais. Os resultados obtidos permitem traçar as seguintes conclusões principais:

A análise exergoeconômica, fundamentada na construção do diagrama funcional e na metodologia do CMex, permitiu avaliar os custos de capital anualizados e operacionais da planta de produção de HVO para uma produção anual aproximada de 86.545 ton/ano que equivale a 10.818,13 kg/h ou 8.438,14 L/h de HVO e com um tempo de operação de 8000 h/ano, considerando o produto principal (HVO) e coproduto (hidrocarbonetos) segundo seus incrementos exergéticos.

Os resultados indicam baixa viabilidade econômica para a produção de HVO nas condições avaliadas, com VPL predominantemente negativo e baixa probabilidade de lucro nas simulações de Monte Carlo. O preço de venda do HVO mostrou-se o principal fator de sensibilidade, exigindo valores acima dos históricos para atingir o break-even. O custo do óleo vegetal permanece como o maior contribuinte do CMex, limitando a competitividade da rota. Mesmo cenários otimistas geram retornos modestos e pouco prováveis.

Assim, produção de HVO requer redução do custo das matérias-primas ou instrumentos de política pública para tornar-se competitiva. Incentivos governamentais e a valorização dos hidrocarbonetos coprodutos podem melhorar o desempenho econômico. A ampla incerteza observada reforça a necessidade de maior maturidade tecnológica e de estimativas financeiras com menor grau de incertezas.

No que diz respeito à análise exérgica, verificou-se que as maiores irreversibilidades da planta concentram-se no reator (81,5%), devido à natureza das reações químicas, seguido pelas colunas de destilação (11,36%). Assim, melhorias futuras na eficiência exérgica devem priorizar esses equipamentos.

Na vertente experimental, o suporte SAPO-34 apresentou a maior área superficial entre os materiais estudados, seguido por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . A impregnação com níquel reduziu a área superficial, sobretudo para  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (68%). As composições

atômicas dos catalisadores impregnados apresentaram desvios em relação às cargas teóricas, possivelmente associados à eficiência do processo de síntese. Os resultados confirmam que a escolha e a preparação do catalisador influenciam diretamente a atividade do HDT, indicando que catalisadores otimizados podem reduzir custos operacionais e melhorar o rendimento global.

Quanto às matérias-primas e ao desempenho dos catalisadores no HDT, observou-se baixa recuperação da fração oleosa de águas residuais. O óleo pirolítico bruto apresentou elevado índice de insaturação, substancialmente reduzido após o HDT com  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ , com superioridade do  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ . Após o tratamento, houve leve aumento da massa específica e manutenção do poder calorífico inferior em níveis compatíveis com combustíveis comerciais. No entanto, foram observados problemas de estabilidade, como turvação a baixas temperaturas e separação de fases no óleo tratado com  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ , indicando limitações de qualidade do produto.

Do ponto de vista econômico, o processo apresenta potencial, desde que haja redução dos custos das matérias-primas e estratégias comerciais adequadas. Esses resultados reforçam a relevância de abordagens integradas, como a análise exergoeconômica, para apoiar decisões de investimento e orientar políticas públicas. Em conjunto, os resultados evidenciam o potencial do HVO como biocombustível, ao mesmo tempo em que destacam os principais desafios técnicos e econômicos que precisam ser superados para sua produção em escala industrial.

## 6.1 Pesquisas futuras

Futuras pesquisas devem se concentrar na redução das incertezas econômicas e na otimização dos processos catalíticos, a fim de garantir a viabilidade e a sustentabilidade da cadeia produtiva do HVO. Devem ser direcionados esforços para a implementação da planta de produção de HVO em conjunto com uma planta de refino de petróleo, o que permitiria possíveis reduções no custo de investimento. Tendo em conta o impacto do reator de HDT no cálculo das irreversibilidades do processo, novas pesquisas podem focar esforços na otimização da operação desses equipamentos.



## REFERÊNCIAS

- AL-LAGTAH, N. M. A.; AL-HABSI, S.; ONAIZI, S. A. Optimization and performance improvement of Lekhwa natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 26, p. 367–381, Sep. 2015.
- AL-LAL, A.-M. et al. Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics. **Fuel**, v. 150, p. 208–216, 2015.
- AL-MALAH, K. I. M. **Aspen Plus Chemical Engineering Applications**. Ruwais: John Wiley & Sons, 2017.
- ALVES, C. M. et al. Techno-economic assessment of biorefinery technologies for aviation biofuels supply chains in Brazil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 6, p. 743, 2016.
- ALWAN, B. A. AL. **Biofuels production via catalytic hydrocracking of Ddgs Corn Oil and hydrothermal decarboxylation Of Oleic Acid over transition metal carbides supported On Al-Sba-15**. [s.l.] Wayne State University, 2014.
- ANAND, M. et al. Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 144–152, 2016.
- ANCHEYTA, J.; ALVAREZ-MAJMUTOV, A.; LEYVA, C. Hydrotreating of oil fractions. In: JOHN WILEY & SONS (Ed.). **Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications**. Mexico City: [s.n.]. p. 295–329.
- ANEEL. **Relatório Mercado Cativo - SAMP (Atualização Mensal)**. Disponível em: <<https://portalrelatorios.aneel.gov.br/luznatarifa/cativo>>.
- ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 842, DE 14 DE MAIO DE 2021**. Brasil, 2021. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616>>
- ANP. **Série histórica do levantamento de preços**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/precos-e-defesa-da-concorrenca/precos/precos-revenda-e-de-distribuicao-combustiveis/serie-historica-do-levantamento-de-precos>>. Acesso em: 30 jul. 2025.
- ARABIOURRUTIA, M. et al. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 129, n. May, 2020.
- ARSTAD, B. et al. Structural changes in SAPO-34 due to hydrothermal treatment. A NMR, XRD, and DRIFTS study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 421–431, 2016.
- ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 240–255, 2015.
- ATSONIOS, K. et al. Integration of hydroprocessing modeling of bio-liquids into flowsheeting design tools for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, v. 171, n. April 2017, p. 148–161, 2018.
- AUSTIN, K. G.; JONES, J. P. H.; CLARK, C. M. A review of domestic land use change attributable to U.S. biofuel policy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112181, May 2022.
- BANDYOPADHYAY, R.; ALKILDE, O. F.; UPADHYAYULA, S. Applying pinch and exergy analysis for energy efficient design of diesel hydrotreating unit. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 337–349, 2019.
- BARMA, N. H. Do petroleum rents fuel conflict in developing countries? A case study of political instability in Timor-Leste. **Energy Research & Social Science**, v. 75,

p. 102018, May 2021.

BARRADAS, M. Estudo da reacção de hidrogenação de misturas de óleos de origem animal e vegetal. p. 104, 2013.

BEJAN, A.; MAMUT, E. **Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems**. Neptun: Springer Science & Business Media, 1999.

BEJAN, A.; TSATSARONIS, G.; MORAN, M. **Thermal design and optimization**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1996. v. 21

BIODIESELBR. **MG abrigará planta experimental de HVO com tecnologia inglesa**. Disponível em:

<<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/cana/mg-abrigara-planta-experimental-de-hvo-com-tecnologia-inglesa-201120>>. Acesso em: 12 sep. 2023.

BIODIESELBR. **Acelen prevê R\$12 bi para diesel verde na Bahia**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/geracao/acelen-preve-r-12-bi-para-diesel-verde-na-bahia-demandara-oleo-de-soja-no-inicio-170423>>.

Acesso em: 12 sep. 2023.

BORTEL, I.; VÁVRA, J.; TAKÁTS, M. Effect of HVO fuel mixtures on emissions and performance of a passenger car size diesel engine. **Renewable Energy**, v. 140, p. 680–691, 2019.

BROWN, A. et al. Advanced Biofuels - Potential for Cost Reduction. **IEA Bioenergy**, p. 1–88, 2020.

CAVALCANTI, C. J. S. et al. Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, n. February, p. 100004, Mar. 2022.

CAVALCANTI, E. J. C.; CARVALHO, M.; OCHOA, A. A. V. Exergoeconomic and exergoenvironmental comparison of diesel-biodiesel blends in a direct injection engine at variable loads. **Energy Conversion and Management**, v. 183, p. 450–461, Mar. 2019.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **TERMODINÂMICA SÉPTIMA**. Sétima edi ed. México, D.F.: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2016.

CHANG, Y. H.; HSU, H. W.; WANG, W. C. Exergy analysis of renewable jet fuel production through hydro-conversion of glyceride-based oil. **Applied Thermal Engineering**, v. 182, n. January 2020, p. 115934, 2021.

CHRYSIKOU, L. P. et al. Waste cooking oils exploitation targeting EU 2020 diesel fuel production: Environmental and economic benefits. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, n. 2019, p. 566–575, 2019.

CONTRERAS V., E. **PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS BIOTURBOSINA A PARTIR DE ÁCIDOS GRASOS LIBRES PRESENTES EN LODOS RESIDUALES: ANÁLISIS DE IMPACTO AMBIENTAL**. [s.l.] UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2024.

CORONADO, C. J. **Análise termoeconômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.

CORONADO, C. R. et al. Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production - Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 138–146, 2013.

CORONADO, C. R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 97–104, 2014a.

CORONADO, C. R. et al. Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study. **Renewable and**

**Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 565–572, 2014b.

D'AMBROSIO, S.; MANCARELLA, A.; MANELLI, A. Utilization of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) in a Euro 6 Dual-Loop EGR Diesel Engine: Behavior as a Drop-In Fuel and Potentialities along Calibration Parameter Sweeps. **Energies**, v. 15, n. 19, 2022.

DE SOUZA, L. M.; MENDES, P. A. S.; ARANDA, D. A. G. Oleaginous feedstocks for hydro-processed esters and fatty acids (HEFA) biojet production in southeastern Brazil: A multi-criteria decision analysis. **Renewable Energy**, v. 149, p. 1339–1351, Apr. 2020.

DEL RÍO, J. I. et al. Pre-hydrogenation stage as a strategy to improve the continuous production of a diesel-like biofuel from palm oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 505–515, 2021.

DIETZ, A. **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE HIDROTRATAMENTO (HDT) DE CORRENTES DE DIESEL**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2014.

DJANDJA, O. S. et al. Hydrotreatment of pyrolysis oil from waste tire in tetralin for production of high-quality hydrocarbon rich fuel. **Fuel**, v. 285, n. May 2020, p. 18–24, 2021.

DOUVARTZIDES, S. L. et al. Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. **Energies**, v. 12, n. 5, 2019.

EPBR. **Bahia assina acordo para biorrefino com a Acelen**. Disponível em: <<https://epbr.com.br/bahia-assina-acordo-para-biorrefino-com-a-acelen/>>. Acesso em: 12 sep. 2023.

EPE. Plano Nacional de Energia 2030. **PLoS ONE**, v. 4, p. 324, 2007.

EPE. Combustíveis renováveis para uso em motores do ciclo Diesel. **Empresa de Pesquisa Energética - Nota Técnica DPG-SDB No. 01/2020**, p. 1–18, 2020.

EPE. **Combustível do Futuro**. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/combustivel-do-futuro#:~:text=A %22Lei do Combustível,fontes de energia mais sustentáveis.>](https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/combustivel-do-futuro#:~:text=A%20Lei%20do%20Combustível,fontes%20de%20energia%20mais%20sustentáveis.). Acesso em: 28 jul. 2024.

FLACH, B.; LIEBERZ, S.; BOLLA, S. EU Biofuels Biofuels Annual 2019. n. GAIN Report Number: NL9022, p. 40, 2019.

FORTUNE. **Hydrotreated Vegetable Oil Market Size [2023-2030] Exhibits 12.95 % CAGR to Reach USD 35.19 billion in 2030**. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2023/12/06/2791605/0/en/Hydrotreated-Vegetable-Oil-Market-Size-2023-2030-Exhibits-12-95-CAGR-to-Rreach-USD-35-19-billion-in-2030.html>>.

FRANGOPOULOS, C. A. Thermo-economic functional analysis and optimization. **Energy**, v. 12, n. 7, p. 563–571, 1987.

FUCUCHIMA, L. **Coprocessado da Petrobras não pode competir com combustível verde, diz Silveira**. Disponível em: <<https://www.infomoney.com.br/mercados/coprocessado-da-petrobras-nao-pode-competir-com-combustivel-verde-diz-silveira/>>. Acesso em: 30 jun. 2025.

FUSATI. **O Custo da Água no Brasil**. Disponível em: <<https://fusatiambiental.com.br/o-custo-da-agua-no-brasil/>>.

GAMBOA, A. R. et al. Tire pyrolysis oil in Brazil: Potential production and quality of fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, n. May 2019, 2020.

GHAUIPOUR, M.; KOPYSCINSKI, J. Direct growth of SAPO-34 crystals on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres: A designated catalyst for fluidized-bed reactors of methanol

conversion to light olefins. **Catalysis Today**, v. 437, n. April, p. 114784, 2024.

GHOLIZADEH, M. et al. Advances and Perspectives of Bio-oil Hydrotreatment for Biofuel Production. **Energy and Fuels**, v. 37, n. 14, p. 10134–10154, 2023.

GLISIC, S. B.; PAJNIK, J. M.; ORLOVIC, A. M. Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production. v. 170, p. 176–185, 2016.

GLISIC, S. B.; PAJNIK, J. M.; ORLOVIĆ, A. M. Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production. **Applied Energy**, v. 170, p. 176–185, 2016.

GREENEA. **Greenea horizon 2030 The Year 2021 Which investments will see the light in the biofuel industry ?** Disponível em: <<https://www.greenea.com/wp-content/uploads/2021/01/Greenea-Horizon-2030-Which-investments-will-see-the-light-in-the-biofuel-industry-1.pdf>>. Acesso em: 7 sep. 2023.

GUZMAN, A. et al. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. **Catalysis Today**, v. 156, n. 1–2, p. 38–43, 2010.

HAN, Y. et al. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 195, n. July, 2019.

HAN, Y.; STANKOVIC, F.; GARCIA-PEREZ, M. Co-hydrotreatment of tire pyrolysis oil and vegetable oil for the production of transportation fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 159, n. May, p. 328–339, 2017.

HARTIKKA, T.; KURONEN, M.; KIISKI, U. Technical performance of HVO (hydrotreated vegetable oil) in diesel engines. **SAE Technical Papers**, v. 9, 2012.

HAYDARY, J. **Chemical Process Design and Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications**. first ed. Bratislava: John Wiley & Sons, Inc., 2019.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63–76, May 2017.

HITA, I. et al. Prospects for Obtaining High Quality Fuels from the Hydrocracking of a Hydrotreated Scrap Tires Pyrolysis Oil. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 8, p. 5458–5466, 2015.

HOSSAIN BHUIYAN, M. M.; SIDDIQUE, Z. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 102, p. 1026–1044, Feb. 2025.

HSU, H. W. et al. Energy, economic and environmental (3E) analysis for the renewable jet fuel production process. **Sustainable Production and Consumption**, v. 33, p. 146–157, 2022.

IBRAHIM, A. Y. et al. Exergy study of amine regeneration unit for diethanolamine used in refining gas sweetening: A real start-up plant. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 1, p. 101–112, Jan. 2022.

IEA. **Renewables 2019 – Market analysis and forecast from 2019 to 2024**. **International Energy Agency**, p. 204, 2019.

INDEXMUNDI. **Óleo de palma Preço Mensal - Real brasileiro por Tonelada**. Disponível em: <<https://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=óleo-de-palma&meses=240&moeda=brl>>.

INTRATEC. **Diethanolamine Prices Worldwide**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/solutions/primary-commodity-prices/commodity/diethanolamine-prices>>.

IRICA. **Equipos en servicio**.

JENKINS, S. **2025 CEPCI updates: March (prelim.) and February (final)**. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/2025-cepci-updates-march-prelim>>.

and-february-final/?printmode=1>.

JESWANI, H. K.; CHILVERS, A.; AZAPAGIC, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 476, n. 2243, 25 Nov. 2020.

JULIO, A. A. **Avaliação Exergoeconômica e Exergoambiental de Biorrefinarias de Óleo de Palma**. [s.l.] UNIFEI, 2020.

JULIO, A. A. V. et al. Energy, exergy, exergoeconomic, and environmental assessment of different technologies in the production of bio-jet fuel by palm oil biorefineries. **Energy Conversion and Management**, v. 243, n. February, 2021a.

JULIO, A. A. V. et al. Exergoeconomic and Environmental Analysis of a Palm Oil Biorefinery for the Production of Bio-Jet Fuel. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 10, p. 5611–5637, 2021b.

KAARSTAD, O. Fossil fuels and responses to global warming. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6–9, p. 869–872, Jun. 1995.

KARGBO, D. M. Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2791–2794, 20 May 2010.

KIATKITTIPONG, W. et al. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 16–26, 2013.

KOLOSZ, B. W. et al. Life cycle environmental analysis of “drop in” alternative aviation fuels: A review. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 7, p. 3229–3263, 2020.

KORDULIS, C. et al. **Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: A critical review**. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 181

KOTAS, T. J. The exergy method of thermal plant analysis fotos. **International Journal of Refrigeration**, v. 20, n. 5, p. 374, 1995.

LEITÃO, Y. **Indústria de fertilizantes será chave para o crescimento do mercado de H2V”, diz ABIC**. Disponível em: <<https://canalsolar.com.br/crescimento-mercado-hidrogenio-entrevista/>>. Acesso em: 30 jun. 2025.

LEUCK, M. **Neste progresses with renewable fuels expansions**. Disponível em: <<https://www.ogj.com/members/article/55039812/neste-progress-with-renewable-fuels-expansions>>. Acesso em: 30 jun. 2025.

LEWANDOWSKI, M. T. et al. Numerical investigation of glycerol/diesel emulsion combustion in compression ignition conditions using Stochastic Reactor Model. **Fuel**, v. 310, p. 122246, Feb. 2022.

LIMA, A. V. F. et al. Produção de HVO a partir do hidrotreatamento catalítico do óleo de farelo de arroz. 2021.

LORENZI, G. et al. Use of waste vegetable oil for hydrotreated vegetable oil production with high-temperature electrolysis as hydrogen source. **Fuel**, v. 278, n. June, p. 117991, 2020.

LOZANO, M. A.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939–960, 1993.

LUCANTONIO, S. et al. Green Diesel Production via Deoxygenation Process: A Review. **Energies**, v. 16, n. 2, p. 1–44, 2023.

LUPTON, R. C. et al. **Chemical Exergy Calculator**. Disponível em: <<https://exergy-calculator.ricklupton.name/browser/information/>>. Acesso em: 15 may. 2025.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Global Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)**

- Market Overview.** Disponível em: <<https://www.marketresearchfuture.com/reports/hydrotreated-vegetable-oil-hvo-market-24009>>.
- MARTINEZ-HERNANDEZ, E. et al. Process simulation and techno-economic analysis of bio-jet fuel and green diesel production — Minimum selling prices. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 146, p. 60–70, 2019.
- MATTEO PARRAVICINI, CHRISTOPHE BARRO, K. B. Experimental characterization of GTL, HVO, and OME based alternative fuels for diesel engines. **Fuel**, v. 56, n. 25, p. 570–573, 2021.
- MAXWELL, C. **Cost Indices.** Disponível em: <<https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>>.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 1–19, 2009.
- MEDEROS, F. S.; ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: A review. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 51, n. 4, p. 485–607, 2009.
- MEDINA, R. **YPFB confirma avance del estudio para la construcción de planta de biodiesel en El Alto.** Disponível em: <<https://www.la-razon.com/economia/2023/03/05/ypfb-confirma-avance-del-estudio-para-la-construccion-de-planta-de-biodiesel-en-el-alto/>>. Acesso em: 20 sep. 2023.
- MIKULSKI, M. et al. Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 85, 2021.
- MINTOVA, S. **Verified syntheses of zeolitic materials.** Third Revi ed. Caen: [s.n.].
- MOTA, H. **Quais impostos incidem sobre uma nota fiscal: ICMS, ISS, PIS e COFINS explicados.** Disponível em: <<https://clicknotas.com.br/impostos-sobre-nota-fiscal/>>. Acesso em: 29 oct. 2025.
- MÜLLER-LANGER, F.; MAJER, S.; KEEFFE, S. O. Benchmarking biofuels — a comparison of technical , economic and environmental indicators. p. 1–14, 2014.
- MULLIGAN, D. et al. **Assessing GHG default emissions from biofuels in EU legislation review of input database to calculate “Default GHG emissions”, following expert consultation 22-23 November 2011, Ispra (Italy).** Ispra (Italy): Joint Research Centre of the European Commission, 2013.
- NESTE. **Renewable Products.** Disponível em: <<https://www.neste.com/investors/market-data/renewable-products>>. Acesso em: 8 feb. 2025.
- NESTE OIL. Neste oil HVO. **Angewandte Chemie International Edition**, 6(11), 951–952., p. 5–24, 2014.
- NEXANTECA. **HVO: Hydrogenated vegetable oil and high value opportunity.** Disponível em: <[https://www.nexanteca.com/blog/202110/hvohydrogenated-vegetable-oil-and-high-value-opportunity#:~:text=Currently%2C there is no HVO,European markets%2C starting in 2022.](https://www.nexanteca.com/blog/202110/hvohydrogenated-vegetable-oil-and-high-value-opportunity#:~:text=Currently%2C%20there%20is%20no%20HVO,European%20markets%20starting%20in%202022.)>. Acesso em: 11 sep. 2023.
- PALMA, S. R. **ANÁLISE EXERGÉTICA, TERMOCONÔMICA E AMBIENTAL DE UM SISTEMA DE GERAÇÃO DE ENERGIA. ESTUDO DE CASO: USINA TERMOELÉTRICA UTE - RIO MADEIRA.** [s.l.] UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, 2007.
- PALO, E.; IAQUANIELLO, G.; MOSCA, L. Calculate the production costs of your own process. p. 141–157, 2020.
- PAVANELLO, A. D. **Formação de Preços e Repasse de Tributos.** Disponível em: <<https://www.meucontadoronline.com.br/blog/formacao-de-precos-e-repasse-de>>.

tributos/>. Acesso em: 29 oct. 2025.

PÉREZ-RANGEL, N. V. et al. HVO Adoption in Brazil: Challenges and Environmental Implications. v. 1, p. 1–19, 2025.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical engineers' handbook**. SEVENTH ED ed. Kansas: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5. ed. ed. New York: [s.n.].

PINTO, G. M. et al. Experimental investigation of performance and emissions of a CI engine operating with HVO and farnesane in dual-fuel mode with natural gas and biogas. **Energy**, v. 277, n. December 2022, p. 127648, 2023a.

PINTO, G. M. et al. Combustion, performance and emission analyses of a CI engine operating with renewable diesel fuels (HVO/FARNESANE) under dual-fuel mode through hydrogen port injection. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 51, p. 19713–19732, Jun. 2023b.

PLAZAS-GONZÁLEZ, M.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R. Modelling and simulation of hydrotreating of palm oil components to obtain green diesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 301–308, 2018.

PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. Maquinário para a instalação de usina de de de Fora biodiesel chega a Juiz. p. 9–10, 2021.

RALPH SCHEFFLAN. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2011.

RAMIREZ, C. X. et al. Alternatives for Exothermicity Control of Vegetable Oils in Existing Hydrotreatment Plants to Produce Diesel and Jet Renewable. **Chemical Engineering Transactions**, v. 100, n. April, p. 697–702, 2023.

RODRIGUES, D. J. D. **A IMPORTÂNCIA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS ETANOL E BIODIESEL PARA O BRASIL**. [s.l.] UNILAB, 2018.

RODRIGUEZ SOTOMONTE, C. A. **Otimização multiobjetivo para a seleção de fluidos de trabalho e parâmetros de projeto no ciclo Rankine orgânico**. [s.l.] UNIFEI, 2015.

ROQUE, L. F. A. et al. Experimental analysis and life cycle assessment of green diesel (HVO) in dual-fuel operation with bioethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 389, n. January 2022, p. 135989, 2023.

ROSER, M.; RITCHIE, H. **How has world population growth changed over time?** Disponível em: <<https://ourworldindata.org/population-growth-over-time>>. Acesso em: 5 sep. 2023.

SALOMÃO, W. **Um estudo de viabilidade em microencapsulação de DMDS**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

SAMAVATI, M. et al. Integration of solid oxide electrolyser, entrained gasification, and Fischer-Tropsch process for synthetic diesel production: Thermodynamic analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 10, p. 4785–4803, 2018.

SCALDAFERRI, C. A. **SÍNTESE DE BIO-HIDROCARBONETOS VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO E DIESEL VERDE**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. **Fuel**, v. 245, n. January, p. 458–466, 2019.

SILVA, G. C. R.; DE ANDRADE, M. H. C. Simulation of deoxygenation of vegetable oils for diesel-like fuel production in continuous reactor. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

SILVEIRA, J. L. **Uma contribuição para a Modelagem termoeconômica: Otimização da Operação e do projeto de sistemas energéticos.** [s.l.] UNESP, 1998.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems. Part I. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29, n. 6, p. 479–485, 2003.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E. Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power systems - Part II. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 6, p. 673–678, 2004.

SOARES, G. **Como andam os biocombustíveis avançados?** Disponível em: <<https://ensaioenergetico.com.br/como-andam-os-biocombustiveis-avancados/>>. Acesso em: 19 sep. 2023.

SONTHALIA, A.; KUMAR, N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 1, p. 1–17, 2019.

SOTELO-BOYAS, R.; TREJO-ZARRAGA, F.; JESUS HERNANDEZ-LOYO, F. DE. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In: **Hydrogenation**. [s.l.: s.n.].

SOTOMONTE, C. A. R. Análise Exergética , Termoeconômica e Ambiental de uma Usina Termoelétrica Supercrítica a Carvão Mineral. **Unifei**, v. 1, p. 135, 2009.

SRIFA, A. et al. Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 81–90, 2014.

SZETO, W.; LEUNG, D. Y. C. Is hydrotreated vegetable oil a superior substitute for fossil diesel? A comprehensive review on physicochemical properties, engine performance and emissions. **Fuel**, v. 327, n. March, p. 125065, 2022.

TIRADO, A.; ALVAREZ-MAJUTOV, A.; ANCHEYTA, J. Modeling and simulation of a multi-bed industrial reactor for renewable diesel hydroprocessing. **Renewable Energy**, v. 186, p. 173–182, 2022.

TIRADO, A.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F. Kinetic and Reactor Modeling of Catalytic Hydrotreatment of Vegetable Oils. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 7, p. 7245–7261, 2018.

TORRES-MANCERA, P.; ANCHEYTA, J.; MARTÍNEZ, J. Deactivation of a hydrotreating catalyst in a bench-scale continuous stirred tank reactor at different operating conditions. **Fuel**, v. 234, n. April, p. 326–334, 2018.

TSATSARONIS, G. Thermoeconomic analysis and optimization of energy systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 3, p. 227–257, 1993.

TSATSARONIS, G. Design Optimization Using Exergoeconomics. **Thermodynamic Optimization of Complex Energy Systems**, p. 101–115, 1999.

TUNA, C. E. **Um Método de Análise Exergoeconômica Para Otimização de Sistemas Energéticos.** [s.l.] UNESP, 1999.

TUNA, E. C. **Análise exergética e termoeconomia: sistematização crítica da produção científica.** [s.l.] UNESP, 2019.

TURTON, R.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** 5th ed. ed. Boston: Pearson Education, 2018.

UN; DESA. **World Population Prospects 2022.** Disponível em: <<http://population.un.org/wpp/>>. Acesso em: 6 sep. 2023.

VAN DYK, S. et al. “Drop-in” Biofuels - The key role that co-processing will play in productionTask 39. [s.l.: s.n.].

VÉLEZ MANCO, J. F. **Conceptual design of a palm oil hydrotreatment**



**reactor for commercial diesel production.** [s.l.] Universidad Nacional de Colombia, 2014.

VILARINHO, A. Análise Exergética da Fábrica de Aromáticos da Refinaria de Matosinhos. 2015.

WOOD, L. **Global Renewable Diesel Markets Report.** Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2022/11/24/2562072/28124/en/Global-Renewable-Diesel-Markets-Report-2022-2027-Featuring-Neste-PBF-Energy-Chevron-Valero-Energy-GEVO-Phillips-66-Aemetis-Marathon-Petroleum-Shell-Global-Clean-Energy-Ryze-Renewab.htm>>. Acesso em: 30 jun. 2025.

## APÊNDICE A

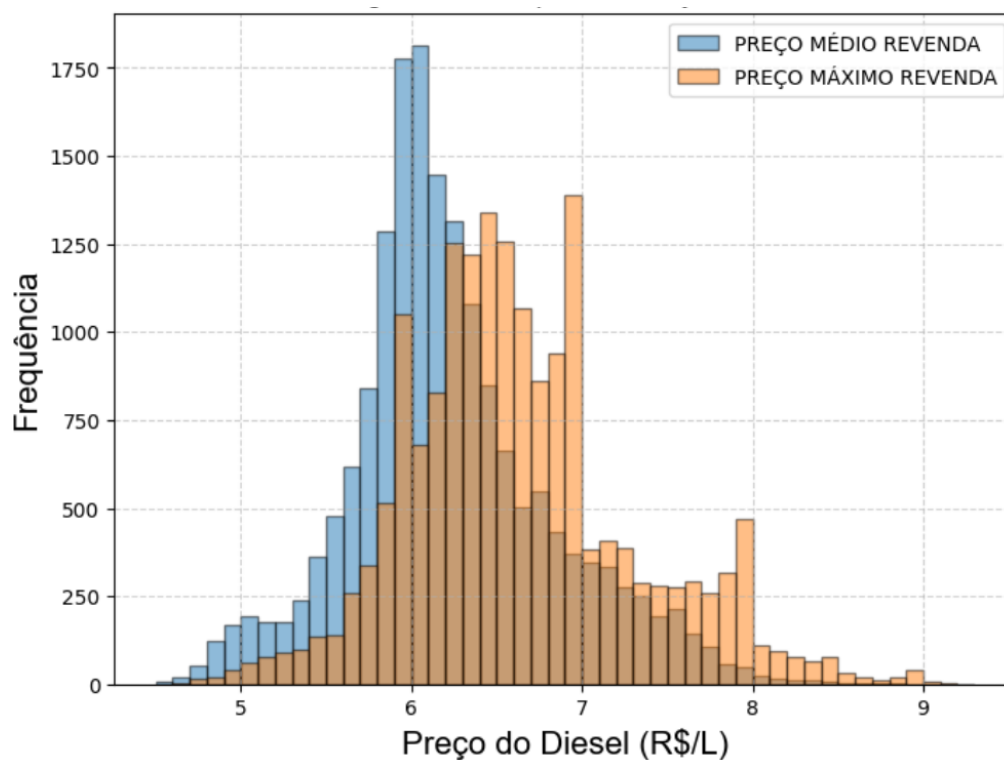


Figura A.1 – Distribuição de frequência dos preços máximos de revenda do diesel fóssil no período de janeiro de 2022 a julho de 2025.

Fonte: Elaborado pela autora, com base em ANP (2025).

## APÊNDICE B

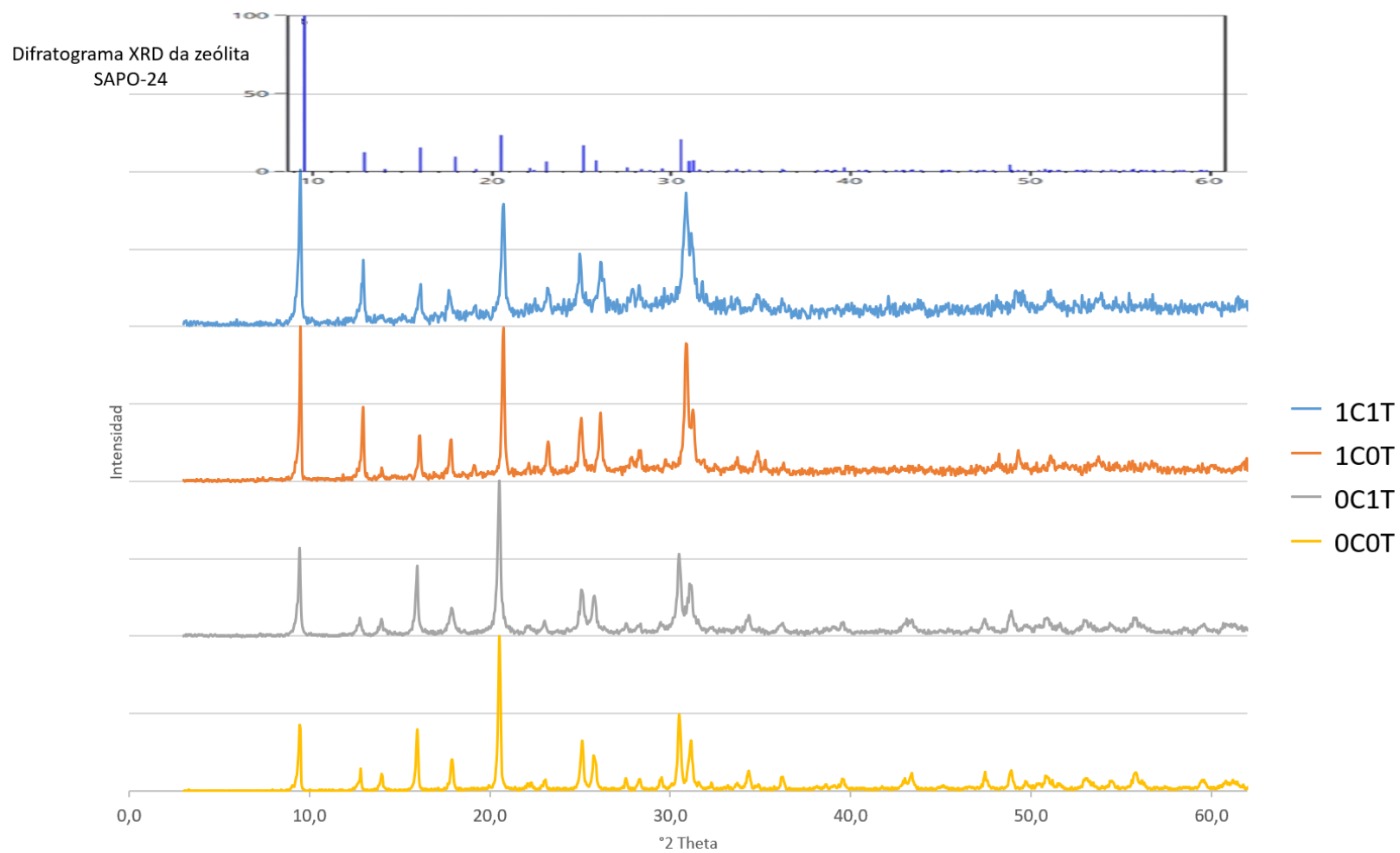


Figura B.1. Difração de raios X (XRD) do suporte SAPO-34 para 1c-1t, 1c-0t 0c-1t e 0c-0t.