

Diesel verde: a nova era dos biocombustíveis em uma revisão

NEVES, Thais Juliane
HARDER, Marcia Nalesso Costa

Resumo

Com a crescente busca por novos combustíveis, coloca-se em evidência novas tecnologias e novas formas de obtenção. Com o principal objetivo de diminuir emissões de GEE (gases do efeito estufa) e resíduos antes não utilizados tenham novos fins. O objetivo deste trabalho é evidenciar um biocombustível promissor para o país, com auxílio de pesquisas feitas durante o período de 2019 e 2021. A partir dos trabalhos encontrados, pode-se afirmar que, no meio desse cenário há o diesel verde, um combustível renovável que já é utilizado nos EUA e União Europeia que pode ser utilizado em motores do ciclo diesel sem nenhuma alteração e é um combustível *drop-in*. O diesel verde tem as mesmas propriedades do que o diesel feito de petróleo, podendo até mesmo ter características físico-químicas melhores, uma vez que seu número de cetanos é superior, o que ajuda na ignição do motor de ciclo diesel. Este biocombustível pode ser obtido a partir de quatro formas diferentes, hidrotreatamento de óleo vegetal ou animal, *Fischer-Tropsch*, processos fermentativos, oligomerização de álcoois, podendo até mesmo servir de matéria-prima biomassa da agroindústria, como bagaço de cana e briquetes. O diesel verde não precisa necessariamente substituir totalmente o diesel uma vez que há uma grande dependência dele, mas pode auxiliar no cumprimento de metas e objetivos para diminuição de poluentes. Este biocombustível foi regulamentado recentemente e faz parte da gama de combustíveis renováveis de segunda geração que o país pode investir e ser mais um exemplo de sua utilização como os países de primeiro mundo.

Palavras chave: química verde, biodiesel, biocombustíveis

Abstract

With the growing search for new fuels, new technologies and new ways of obtaining them are highlighted. With the main objective of reducing GHG emissions (greenhouse gases) and previously unused residues have new purposes. The objective of this work is to show a promising biofuel for the country, with the help of research carried out during the period 2019 and 2021. Based on the studies found, it can be stated that, in the middle of this scenario, there is green diesel, a renewable fuel which is already used in the US and European Union which can be used in diesel cycle engines without any changes and is a drop-in fuel. Green diesel has the same properties as diesel made from petroleum, and may even have better physicochemical characteristics, since its cetane number is higher, which helps ignite the diesel cycle engine. This biofuel can be obtained in four different ways, hydrotreating vegetable or animal oil, *Fischer-Tropsch*, fermentation processes, oligomerization of alcohols, and can even be used as a biomass raw material for agroindustry, such as sugarcane bagasse and briquettes. Green diesel does not necessarily need to completely replace diesel as it is highly dependent on it, but it can help meet targets and objectives to reduce pollutants. This biofuel was recently regulated and is part of the range of second generation renewable fuels that the country can invest in and be another example of its use as first world countries.

Key words: green chemistry, biodiesel, biofuels

Resumen

Con la creciente búsqueda de nuevos combustibles, se destacan las nuevas tecnologías y las nuevas formas de obtenerlos. Con el objetivo principal de reducir las emisiones de GEI (gases de efecto invernadero) y los residuos no utilizados anteriormente tienen nuevos propósitos. El objetivo de este trabajo es mostrar un biocombustible prometedor para el país, con la ayuda de investigaciones realizadas durante el período 2019 y 2021. Con base en los estudios encontrados, se puede afirmar que, en medio de este escenario, hay diésel verde, un combustible renovable que ya se utiliza en los EE. UU. y la Unión Europea, que se puede utilizar en motores de ciclo diésel sin ningún cambio y es un combustible directo. El diésel verde tiene las mismas propiedades que el diésel elaborado a partir del petróleo, e incluso puede tener mejores características fisicoquímicas, ya que su índice de cetano es mayor, lo que ayuda a encender el motor de ciclo diésel. Este biocombustible puede obtenerse de cuatro formas distintas, hidrotratando aceite vegetal o animal, Fischer-Tropsch, procesos de fermentación, oligomerización de alcoholes, e incluso puede utilizarse como materia prima de biomasa para la agroindustria, como el bagazo de caña de azúcar y las briquetas. El diésel ecológico no necesariamente debe reemplazar por completo al diésel, ya que depende en gran medida de él, pero puede ayudar a cumplir las metas y los objetivos para reducir los contaminantes. Este biocombustible fue regulado recientemente y forma parte de la gama de combustibles renovables de segunda generación en los que el país puede invertir y ser un ejemplo más de su uso como países del primer mundo.

Palabras clave: química verde, biodiesel, biocombustibles.

INTRODUÇÃO

Energia renovável é chamada em geral por energia limpa, o sol e o vento são dois exemplos simples do que seria energia renovável. O homem procura desde sempre novas formas de energia, já que há uma grande dependência do petróleo.

Há uma procura maior na substituição do petróleo como fonte de energia, uma vez que é um combustível finito. A produção de biocombustíveis é crescente e demonstra que se pode substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis.

Essa busca por energia alternativa está presente em maior parte dos setores do mundo, como por exemplo no transporte, na alimentação e iluminação. Nosso país é um dos países mais propícios para essa busca de energia renovável, uma vez que se tem uma gama gigantesca de matérias-primas.

No Brasil, dois biocombustíveis têm destaque, o etanol e o biodiesel, ambos são produzidos praticamente a base de cana-de-açúcar e soja, respectivamente.

O biodiesel produzido e especificado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) no Brasil, é obtido a partir de gordura animal e de plantas oleaginosas, a soja respectivamente, mas a produção pode ser feita com outras plantas, como palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. O processo químico utilizado é a transesterificação alcalina, mas pode ser obtido pelo craqueamento e esterificação também (ANP, 2020).

Além do convencional, há o diesel verde que pode ser produzido a partir de diferentes rotas tecnológicas e diferentes matérias-primas, como gorduras de origens vegetal e animal, cana-de-açúcar, álcool e biomassa. Ele não tem especificação no Brasil inviabilizando a utilização, já que em outros países esse biocombustível já é produzido.

Como descrito no parágrafo anterior, o biodiesel é obtido pela gordura e óleo de plantas oleaginosas, mas também há o diesel verde que pode ser produzido a partir de diferentes rotas tecnológicas e diferentes matérias-primas, como gorduras de origens vegetal e animal, cana-de-açúcar, álcool e biomassa. A diferença entre eles são a quantidade de moléculas de hidrogênio, entre outras (SBQ, 2020).

O diesel verde pode ser utilizado *drop-in* ou uma mistura com óleo diesel comercializado atualmente, como é feito com o biodiesel. Salientando, que as alternativas de combustíveis não fazem com que os derivados de petróleo não sejam mais utilizados, mas diminuem a poluição e auxiliam o país a chegar nos objetivos propostos no RenovaBio.

Rotas alternativas, ecológicas e sustentáveis existem, mas pouco conhecidas e exploradas. Além disso a agenda 2030 revela a necessidade de melhores tecnologias que vêm de encontro ao

apoio às ODS 7, 12, 13 e 15, que são os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável e cujos itens tratam sobre energia acessível e limpa, consumo e produção responsável, ação contra a mudança global do clima e da vida terrestre respectivamente.

Desta forma, esse trabalho teve como objetivo apresentar as formas de obtenção de diesel verde e demonstrar que ele vem de encontro com a química verde já que se trata de um combustível renovável e de segunda geração.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biodiesel e Diesel

A história do óleo diesel começou muito tempo atrás com Rudolf Diesel, tanto que o nome do combustível leva seu nome em homenagem, mas o combustível apresentado por ele foi um bem diferente do qual é chamado de óleo diesel atualmente. O óleo diesel segundo a ANP, óleo diesel é um combustível líquido derivado do petróleo, composto por hidrocarboneto que possui cadeia longa de 8 a 16 carbonos, com menores proporções de oxigênio, nitrogênio e enxofre. O qual é principalmente utilizado em motores de ciclo diesel, e pode ser usado em veículo ferroviários, rodoviários, marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2019).

O biodiesel, não é um combustível tão novo já que desde os anos 70 já se desenvolvia pesquisas relacionadas a sua utilização em motores de ciclo diesel, o próprio Rudolf Diesel atestou a utilização de óleo de amendoim, na Exposição Mundial de Paris, em 1898. Mesmo naquela época, Diesel percebeu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados da mesma forma que óleos minerais são usados, único problema percebido foi que os óleos vegetais deixavam mais resíduos nos motores, fazendo com que a manutenção ocorresse com maior frequência (BIODIESELBR, 2020).

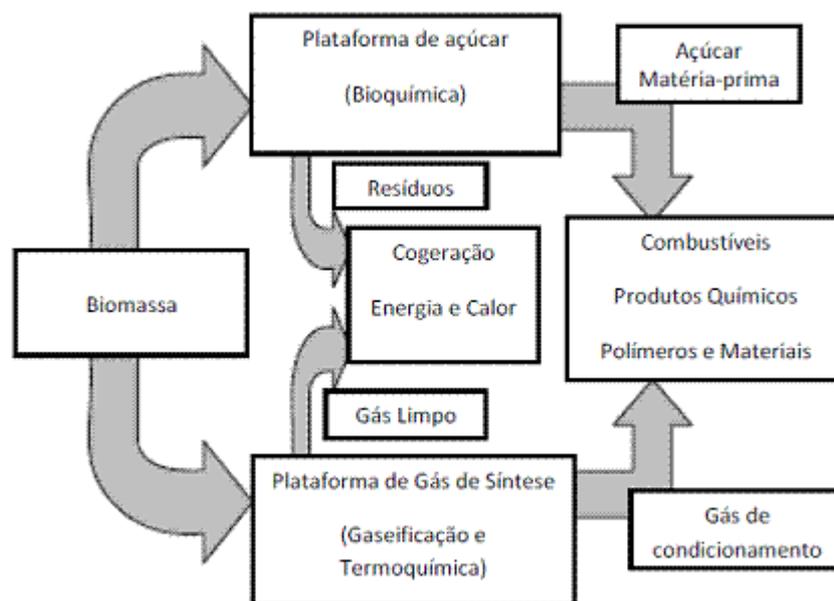
Biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna e ignição por compressão ou para produção de energia de outro tipo, pode substituir totalmente ou parcialmente os combustíveis fósseis (EPE, 2020).

1.2 Química Verde

Segundo Aguiar et al. (2014) a química verde é um campo emergente que tem como objetivo final desenvolver ações ecologicamente corretas, viabilizando processos e produtos de maneira que evite ou minimize o impacto negativo para o planeta e para o homem. Duas das

questões mundiais que mais assolam a humanidade, o aquecimento global e a disponibilidade de recursos híbridos podem ser resolvidos ou amenizados com a química verde, tanto que para muitos governantes do mundo ela é essencial para o cumprimento de metas sociais, econômicas e ambientais, otimizando processos de produção (Figura 1).

Figura 1 – Conceito de Biorrefinaria de duas plataformas para otimização dos produtos obtidos no processo



Fonte: Kamm et al. (2006).

Segundo Farias e Fávoro (2011) para a implementação da química verde existem doze tópicos a serem seguidos:

- 1- Prevenção: é melhor prevenir a formação de resíduos do que os tratar posteriormente,
- 2- Economia Atômica: os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos desejados,
- 3- Sínteses com Reagentes de Menor Toxicidade: Desenvolver metodologias que utilizam e geram substâncias com pouca ou nenhuma toxicidade para o meio ambiente e para o homem,
- 4- Desenvolvimento de Compostos Seguros: Desenvolver produtos que após realizarem a função desejada não causem danos ao meio ambiente,
- 5- Diminuição de Solventes e Auxiliares: A utilização de solventes deve ser evitada, e se forem utilizados devem ter o tratamento correto ou até mesmo incorporados ao processo novamente,

- 6- Eficiência Energética: os métodos sintéticos devem ser conduzidos em pressões e temperaturas ambientes, para que assim o gasto de energia seja minimizado,
- 7- Uso de Matéria-Prima Renovável: sempre que for possível utilizar matéria-prima renovável
- 8- Redução do uso de derivados: Deve ser evitado o uso de bloqueadores de proteção e desproteção, pois muito possivelmente haverá geração de subprodutos no processo,
- 9- Catálise: o uso de reagentes catalisadores (tão seletivos quanto possível) são superiores aos reagentes estequiométricos.
- 10- Desenvolvimento de Compostos Degradáveis: os produtos químicos devem ser projetados para biocompatibilidade, não devendo permanecer no ambiente,
- 11- Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição: devem ser desenvolvidas metodologias que permitam o monitoramento do processo em tempo real para controlar assim a formação de produtos tóxicos,
- 12- Química Segura para a Prevenção de Acidentes: devem ser utilizadas substâncias que minimizem acidentes, tais como explosões e incêndios.

A Química Verde é definida como o desenvolvimento de materiais a partir de síntese química de produtos e processos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas à saúde das pessoas e ao ambiente (ANASTAS e WARNER, 2007; CLARK et al., 2012). Esta definição e o conceito de Química Verde foi formulado pela primeira vez no início da década de 1990 há quase 30 anos. E desde então, houve adoção internacional que resultou na criação de literalmente centenas de programas e iniciativas em Química Verde em todo o mundo com programas líderes localizados nos EUA, Reino Unido e Itália (ANASTAS e EGHBALI, 2010).

Ainda de acordo com os autores anteriores, o aspecto mais importante da Química Verde é o conceito de desenvolvimento. O desenvolver é uma declaração da intenção humana e não se pode fazer um projeto por acidente. Ne se inclui novidades, inovação, planejamento e concepção sistemática. Por isso os Doze Princípios de A Química Verde são "regras de desenvolvimento" para ajudar os projetos a alcançarem o objetivo intencional de sustentabilidade. Química Verde é caracterizado, portanto, por um planejamento cuidadoso da síntese química e desenho molecular para reduzir consequências adversas e potencialmente poluidoras. Através de um design adequado, pode-se alcançar sinergias e não apenas reações químicas.

A abordagem da Química Verde se esforça para alcançar a sustentabilidade no nível molecular. Por causa desse objetivo, não é surpreendente que tenha sido aplicado a todos os setores de muitas indústrias. Do setor aeroespacial, automotivo, cosmético, eletrônico, energia, produtos

domésticos, farmacêuticos, para a agricultura e biocombustíveis, existem centenas de exemplos bem-sucedidos, tecnologias de ponta e economicamente competitivas (OPPT, 2009).

De acordo com Clark et al. (2012) o desafio fundamental que enfrentamos neste novo século é a conversão de uma sociedade baseada no consumo e controlado apenas pela demanda e forças de mercado em uma sociedade sustentável baseada em necessidades e recursos naturais mais realistas. A reavaliação da nossa relação com o planeta deve ocorrer enquanto enfrentamos uma taxa de crescimento sem precedentes na demanda por recursos, como o das novas economias emergentes.

Para Clark (2006) a indústria química que foi tão eficaz durante grande parte do século XX agora sob enorme pressão para mudar em quase todos os aspectos de como têm trabalhado. Knight (2006) e Harrison e Hester (2006) chamam atenção, nesta ordem cronológica, que ao final do século XX, o mundo viu um crescimento exponencial nas organizações, projetos, metodologias e legislações que afetam a fabricação de produtos químicos processos, uma vez que a indústria também está enfrentando custos crescentes de energia e de descarte de resíduos perigosos; esses custos estão aumentando a uma taxa maior do que o preço de seus associados produtos.

Clark et al. (2012) traz a luz que nos primeiros anos do século XXI o mundo também viu um aumento dramático na preocupação sobre a segurança humana e ambiental dos produtos. Isso é em grande parte uma consequência de preocupações com o meio ambiente e relatórios de organizações governamentais e não governamentais (ONGs) sobre a detecção de produtos químicos sintéticos em animais e humanos, tanto como resultado de melhorias em ciências analíticas e pesquisas a partir de qualquer aumento na exposição a produtos químicos. Ao longo de dos períodos, tem-se observado um rápido aumento no preço da matéria-prima primária da indústria química e do petróleo. As alternativas ao petróleo para a fabricação de produtos químicos sustentáveis de longo prazo são essenciais. Assim, a fabricação de produtos químicos enfrenta um grau de pressão sem precedentes estágios do ciclo de vida ou da cadeia de abastecimento de produtos químicos.

1.3 Biocombustíveis

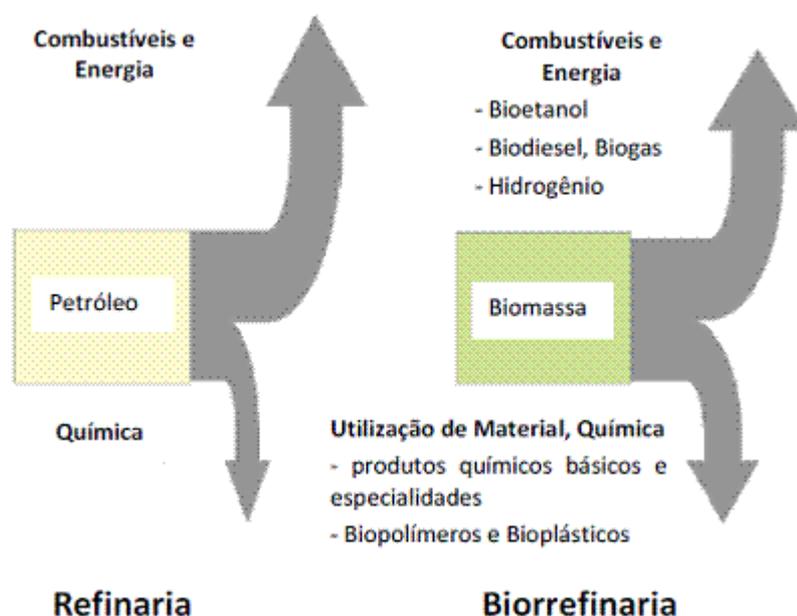
Os biocombustíveis são uma forma importante de energia renovável e estão fazendo avanços significativos em direção ao setor de transporte sustentável (terrestre, aéreo e marítimo) (BALDWIN, 2007).

Exemplos de biocombustíveis líquidos e gasosos incluem biodiesel, bioálcoois (biometanol, bioetanol, biobutanol e isobutanol), bio-dimetil éter (bio-DME), bio-óleo, biogás (uma mistura de CH₄ e CO₂), biohidrogênio e gás de aterro (predominantemente CH₄). Ao contrário de suas

contrapartes do petróleo, os biocombustíveis são considerados neutros em CO₂ porque eles absorvem CO₂ da atmosfera durante a fotossíntese e liberam a mesma quantidade quando queimado. Além disso, muitos biocombustíveis são oxigenados (por exemplo, bioálcoois) e ajudam a reduzir as partículas e emissões de NO_x da combustão. Por outro lado, certos bioálcoois (por exemplo, bioetanol) têm uma densidade de energia mais baixa do que a gasolina; um litro de bioetanol produz 65–70% do equivalente em energia (~21 MJ litro⁻¹) de um litro de gasolina (~32 MJ litro⁻¹) (BALDWIN, 2007; CLARK et al., 2012).

Mas quando se considera outras formas de energia alternativa ou renovável, os biocombustíveis são os únicos tipos capazes de produzir a jusante na produção vertical, permitindo a obtenção de produtos químicos e produtos derivados, bem como energia, imitando assim uma convencional refinaria de petróleo, ou seja, são uma biorrefinaria (Figura 2) (CLARK et al., 2012).

Figura 2 – Refinaria de petróleo versus Biorrefinaria



Fonte: Kamm et al. (2006).

Kalnes et al. (2007) são taxativos ao afirmar que já estão estabelecidas as tecnologias para a produção de óleo diesel a partir de óleos vegetais como colza, soja e palma centrado na transesterificação de óleos com metanol para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME, RME) ou biodiesel. Numerosas avaliações do ciclo de vida (ACVs) foram publicadas comparando biodiesel ao diesel de petróleo convencional. O consenso desses estudos indica que a substituição diesel de petróleo para o biodiesel resulta em uma redução significativa tanto no consumo de combustível fóssil quanto nas emissões de gases do efeito estufa (GEE).

Embora para os autores seja seguro dizer que o biodiesel, como substituto do diesel de petróleo, ajuda a reduzir as emissões de GEE; existem problemas de qualidade associados ao seu uso generalizado. Embora tenha sido documentado que os ésteres metílicos têm muitas qualidades de combustível desejáveis, como bom número de cetano e lubrificidade, a quantidade de biodiesel adicionada a uma mistura de óleo diesel é mais frequentemente limitada a 5% ou menos devido à estabilidade de armazenamento pobre, fluxo de frio marginal propriedades, solvência excessiva e problemas de compatibilidade do motor. Além desses problemas de qualidade, uma energia geral balanço que inclui o ciclo de vida das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel indica que derivados de petróleo o diesel é ainda mais eficiente em termos energéticos (HASS, 2003).

O futuro uso generalizado de biocombustíveis depende do desenvolvimento de novas tecnologias de processo para produzir alta qualidade combustíveis para transporte a partir de matérias-primas derivadas biologicamente. Esses novos biocombustíveis precisam ser compatíveis com a infraestrutura existente de combustível e transporte. Kalnes et al. (2007) reconheceram a necessidade de diferentes processamentos rotas para converter óleos vegetais em um combustível diesel de alta qualidade ou estoque de mistura de diesel que seja totalmente compatível com combustível diesel derivado do petróleo.

Os autores relatam a existência de empresas que iniciaram um esforço de pesquisa colaborativa para desenvolver tal processo baseado em tecnologia de hidroprocessamento convencional que já é amplamente implantada em refinarias e utiliza a infraestrutura de refinaria existente e o sistema de distribuição de combustíveis. O resultado desse esforço resulta a produção de diesel verde. Esta nova tecnologia utiliza amplamente disponíveis matéria-prima de óleo vegetal para produzir um substituto do diesel rico em isoparafina. Este produto, conhecido como diesel verde, é um combustível diesel aromático e sem enxofre que possui um valor de mistura de cetano muito alto. As propriedades químicas e físico-químicas do fluxo frio do combustível podem ser ajustadas no processo para atender às especificações de ponto de nuvem específicas do clima local do automóvel tanto no combustível puro quanto no combustível misturado, não interferindo no seu desempenho.

1.4 Diesel Verde

Segundo a EPE (2020), diesel verde é um combustível renovável, formado por uma mistura de hidrocarbonetos com composição química semelhante ao combustível fóssil (óleo diesel), podendo ser produzido a partir de 4 formas diferentes, Hidrotratamento de óleo vegetal ou animal,

Fischer-Tropsch a partir de fontes renováveis, Processos Fermentativos, Oligomerização de álcoois. Além de ter um número maior de cetanos que melhora o desempenho do motor.

Salienta-se que a Petrobrás já tem patenteado o HBIO, que é o diesel verde feito pelo hidrotratamento do óleo vegetal, mas que não está mais em teste (EPE, 2020).

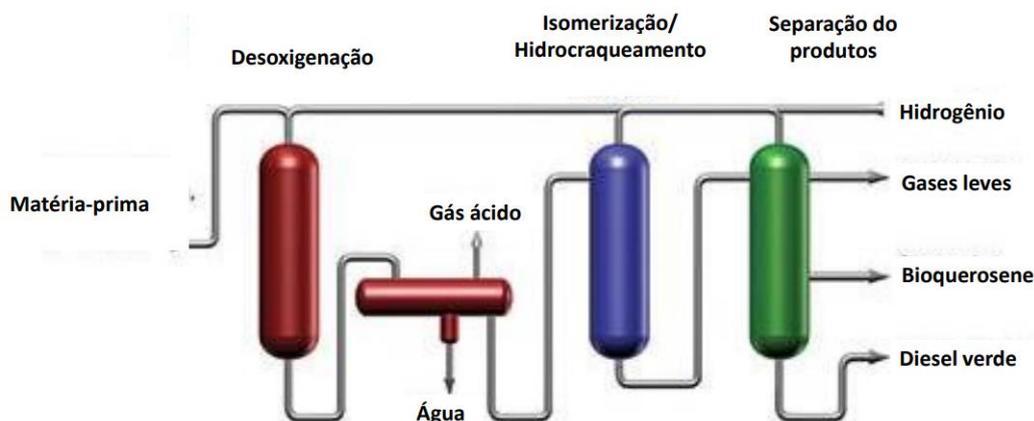
Kalnes et al. (2007) apresentam uma forma de aplicação metodologia para obtenção de diesel verde, classificando-o como a “segunda geração dos biocombustíveis”, uma vez que se baseia nos princípios de produção da química verde

1.4.1 Hidrotratamento de óleo vegetal ou animal

Para Pinho et al. (2013) na indústria de combustível, o hidrotratamento é utilizado principalmente para estabilizar as misturas de hidrocarbonetos derivados de petróleo. E trata-se de um processo químico de eliminação de grupos funcionais insaturados com a adição de hidrogênio.

Honeywell ([202-]) apresenta o fluxo de processo de obtenção de combustíveis pelo processo de hidrotratamento (Figura 3).

Figura 3 – Obtenção de combustíveis pelo processo de hidrotratamento

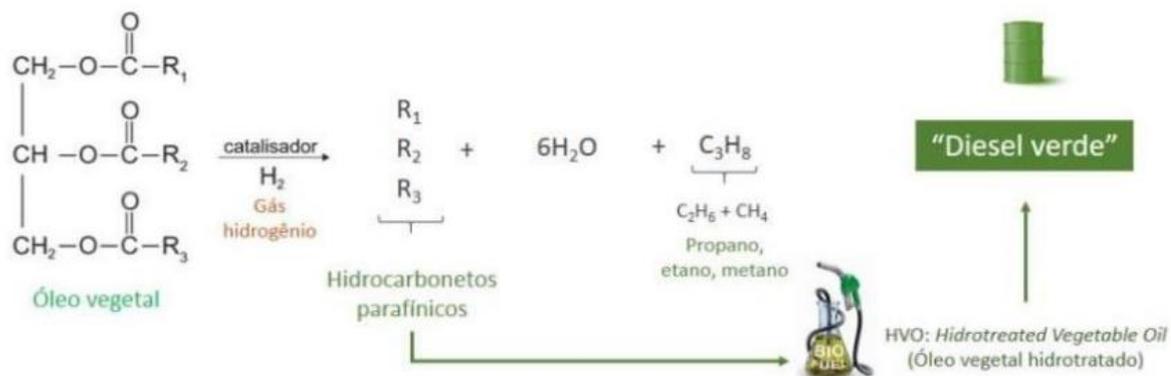


Fonte: Adaptado de Honeywell ([202-]) e Albuquerque (2019).

Óleos e gorduras possuem ligações duplas e isso aumenta a reatividade dos hidrocarbonetos ao oxigênio do ar, formando composto oxigenados indesejados que alteram cor, acidez, densidade e a viscosidade do combustível. O hidrotratamento pode ser feito no biodiesel que é utilizado atualmente no Brasil, porém não pode ser feito totalmente uma vez que compromete suas características físicas alterando o produto desejado, o recomendado é realizar o hidrotratamento parcial (PINHO et al., 2013).

O diesel verde obtido por hidrotratamento do óleo vegetal é conhecido como HVO (*hydrotreated vegetable oil*) e o seu processo de obtenção está caracterizado na Figura 4.

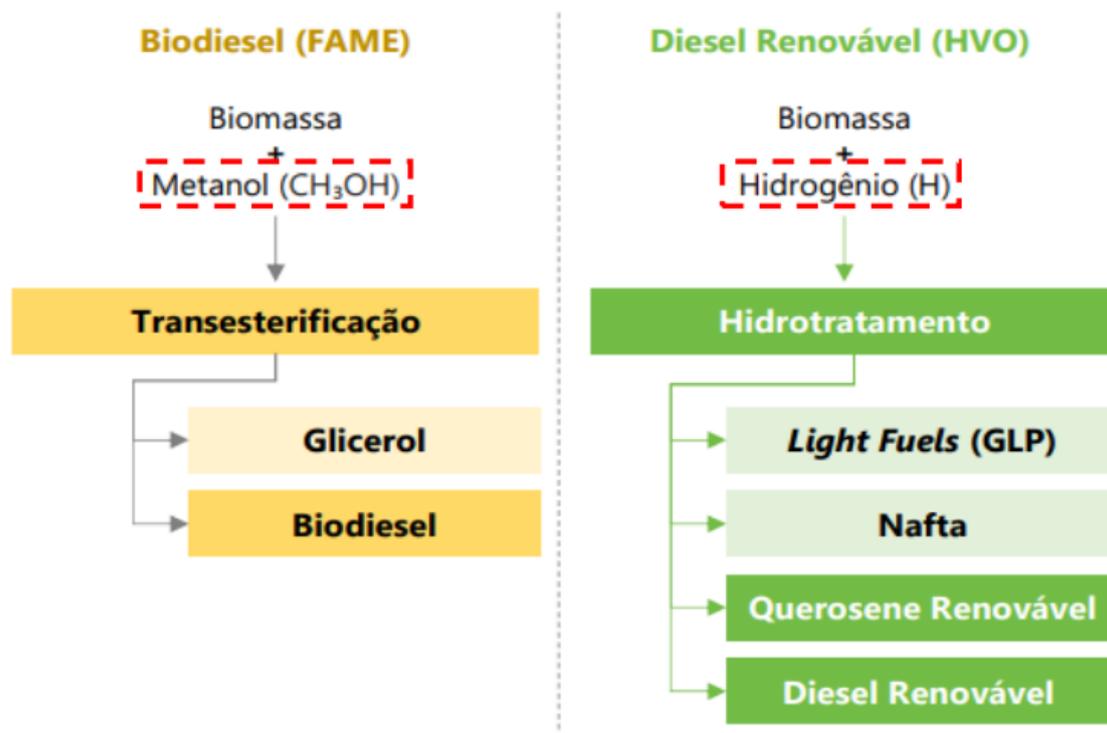
Figura 4 – Obtenção de HVO por hidrotratamento de óleo vegetal



Fonte: 9ª Reunião ORDINÁRIA do comitê RenovaBio (2020).

Outro ponto bastante interessante está quando se compara o HVO como diesel verde e o famigerado biodiesel. Pela Figura 5 pode-se observar que na fase de obtenção de biodiesel são gerados vários subprodutos/resíduos do processo de produção por rota química, enquanto que na obtenção do HVO, são obtidos vários outros biocombustíveis, trazendo uma rota em que não obtém nenhum tipo de resíduo, confirmando a característica de aplicabilidade da química verde e demonstrando que as moléculas diferem entre si quimicamente (9ª REUNIÃO ORDINÁRIA DO COMITÊ RENOVABIO, 2020).

Figura 5 – Comparação do biodiesel com o diesel verde obtido por hidrotreatamento (HVO)



Fonte: Coelho (2020).

1.4.2 Fischer-Tropsch

Segundo EPE (2020), esse processo consiste na síntese química de matérias-primas não renováveis e renováveis (biomassa, carvão e gás natural) e é uma tecnologia para produção de combustíveis sintéticos que teve maior evidência na Segunda Guerra Mundial, onde a Alemanha não teria um acesso amplo ao petróleo. Com essa rota obtém-se combustíveis similares ou superiores aos derivados do petróleo, como querosene para aviação e o diesel verde.

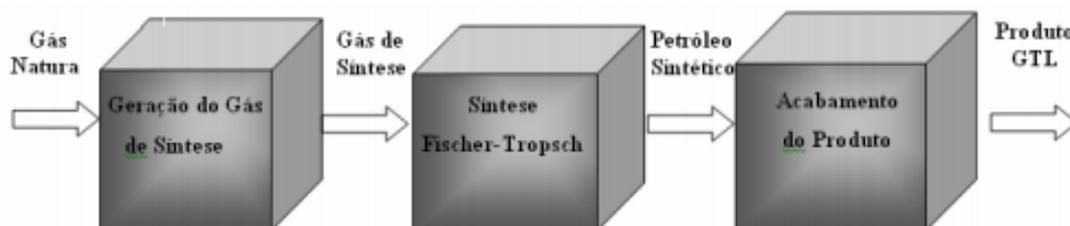
Essa síntese catalítica normalmente é feita com ferro, uma vez que é mais barato, mas tem seu tempo de vida curto, pode ser utilizado cobalto que tem um tempo de vida maior. A síntese ocorre em temperaturas superior ou iguais a 200°C (ETT et al., 2013).

De acordo com Vale (2008) o gás de síntese é a matéria-prima para o processo Fischer-Tropsch, sendo esta etapa primordial para a conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. A planta de geração do gás de síntese corresponde a cerca de 50% dos custos de capital de uma usina GTL (gás natural em produto líquido ou *gas-to-liquids*). Por isso, o grande esforço de inovação e melhoria dos processos, por parte das empresas que investem nesta tecnologia.

E para este autor, a tecnologia do gaseificador aplicada ao GTL passa a ser um processo baseado na produção de gás de síntese através da combustão de Gás Natural/Carvão Mineral que

em uma segunda fase será transformado em Hidrocarbonetos de cadeia alta através do processo de Fischer-Tropsch e em uma etapa final haverá o Hidrocraqueamento da cadeia para a produção de compostos de bom valor agregado (Diesel, Lubrificantes, Nafta e Parafina) (Figura 6).

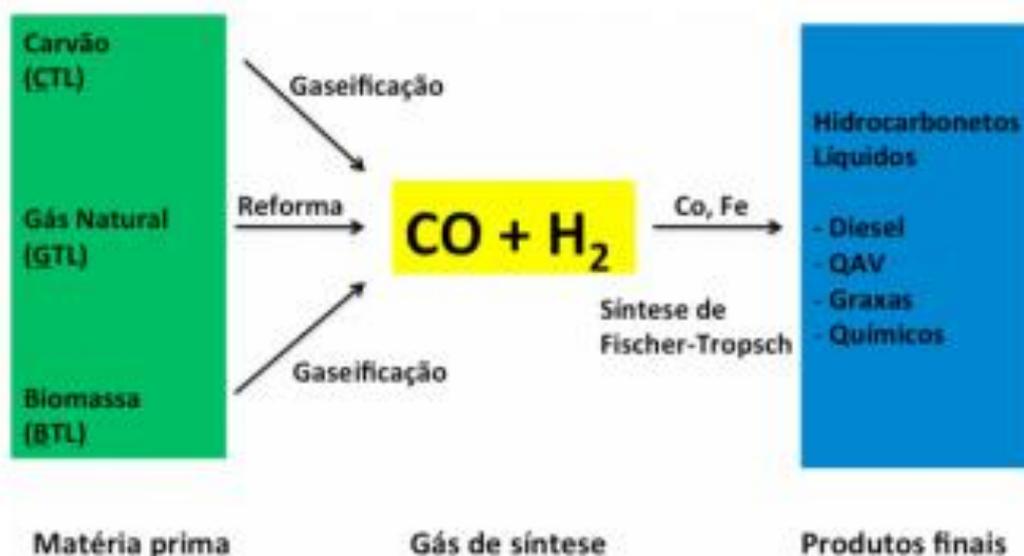
Figura 6 – Processo GLT + gaseificador



Fonte: Vale (2008).

Mota e Monteiro (2013) ao invés de utilizarem a definição GTL, definem como processo XTL, onde X se refere à matéria prima empregada (G: gás; C: carvão; e B: biomassa) para obtenção de combustíveis através da rota da química verde (Figura 7).

Figura 7 – Processo XTL

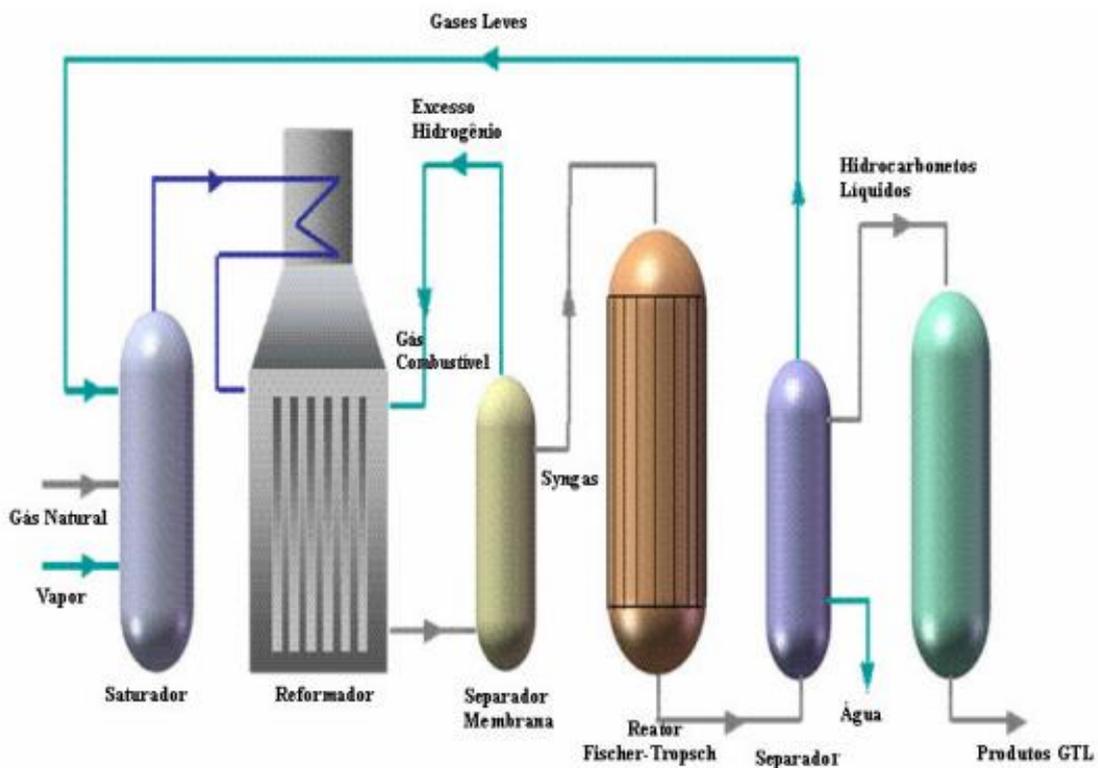


Fonte: Mota e Monteiro (2013).

De acordo com Vale (2008) e Ramos et al. (2011) o processo de síntese de FT (Fischer-Tropsch) é o estágio mais importante de todo o processo. É nele onde o gás de síntese vai ser convertido em hidrocarbonetos líquidos por meio de uma reação catalítica. O processo FT produz uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos de cadeia longa, cujas fases ocorrem em

um reator catalítico a temperaturas entre 200 e 300°C e pressão entre 10 e 40 bar, cujo objetivo principal é minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta. A reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230°C). O processo de baixas temperaturas origina um sintético ultralimpo que é virtualmente isento de enxofre e aromáticos (Figura 8).

Figura 8 – Processo FT



Fonte: Vale (2008).

1.4.3 Processos Fermentativos

Esse processo é feito a partir de organismos geneticamente modificados onde convertem o material orgânico derivado da agroindústria em diversos produtos e dentre eles está o diesel verde. O maior desafio desse processo é custo, pois é alto uma vez que se usa matérias de alta tecnologia e resíduos da agroindústria (EPE, 2020).

Para EPE (2020) o exemplo mais evidente da sua utilização é a modificação genética de levedura, a qual atualmente é responsável pela transformação de caldo de cana em etanol e com a modificação genética é possível a obtenção de farneseno, substância semelhante ao diesel.

1.4.4 Oligomerização de álcoois

Esse tipo de reação consiste na formação de dímeros, trimeros e tetrâmeros, a partir de unidades monoméricas. É diferente da polimerização pois há um limite máximo de monômeros adicionados. O exemplo clássico nesse tipo de reação é ATJ – *Alcohol to jet*, onde o álcool de cadeia curta é convertido em diesel e querosene de aviação renováveis (EPE, 2020).

1.5 Biodiesel x Diesel Verde

O diesel verde apresenta menores emissões de GEE e de outros poluentes, como enxofre e NOx (em comparação ao diesel fóssil e biodiesel base éster), como testado pela produtora de veículos automotores Scania, os HVO (diesel verde) contribuem para a redução das emissões de gases de efeito estufa em cerca de 50% e podendo atingir até 90% (EPE, 2020).

Há uma crescente busca por biocombustíveis líquidos derivados de biomassa não alimentar, para que se diminua as emissões de CO₂, diminuição de desmatamento e diminuição de impactos socioeconômicos em países subdesenvolvidos já que são os países mais afetados pela produção de combustíveis de primeira geração. O desenvolvimento de tecnologias capazes de reduzir esses impactos é ótimo uma vez que transformam resíduos que antes não serviriam para nada e hoje não (ALVAREZ, 2019).

Ainda de acordo com o mesmo autor, as principais especificações do diesel verde, biodiesel e diesel são apresentadas na Tabela 1 e demonstra que o diesel verde apresenta valores mais altos de índice e número de cetano em comparação a outros tipos de diesel, devido ao seu alto caráter parafínico. Levando-se em consideração que os valores altos de índice de cetano e o número de cetano influenciam fortemente no intervalo de tempo entre a injeção de combustível e a combustão em um motor a diesel, os mesmos estão diretamente relacionados com o desempenho do motor.

Tabela 1 – Principais especificações de diesel verde, diesel, biodiesel

Propriedades do combustível	unidade	Diesel Verde	Diesel	Biodiesel
Padrão			ASTM D-975	ASTM D675
Composição	MJ/Kg		C10-21 HC	C12-22 FAME
Valor energético	MJ/Kg		42-53	37,12
Viscosidade 40°C	cSt	2-3	1,3-4,1	2,5-6,0
Densidade 15°C	Kg/m ³	804	848	878
Água, wt%	ppm	59	161	500
Carbono	wt%	84,9	87	77
Enxofre	wt%		0,05	0
Hidrogênio	wt%	13,2	13	12
Oxigênio	wt%	0,0	0	11
Número de Cetano		70-90	40-55	-
Faixa de ebulição	°C	65	188-343	182-338
Ponto de fulgor	°C		60-80	>120
Ponto de nuvem	°C		-15-5	-3-12
Ponto de fluidez	°C		-35-15	-15-16
Temperatura de auto ignição	°C		316	N.A

Fonte: Adaptado de Alvarez (2019).

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados meios de pesquisa disponíveis em fontes e plataformas online, uma vez que este trabalho se trata de uma revisão bibliográfica.

Para Echer (2001) a revisão de literatura é a sistematização referente ao tema central, conhecendo o sistema de registro e catalogação, identificação das palavras-chaves do tema de pesquisa, além disso, deve-se elaborar uma ficha para cada artigo ou capítulo lido e que se tenha afinidade com o tema que foi estudado.

Esse trabalho foi elaborado a partir de uma revisão sistemática da literatura publicada sobre o tema em questão, nas bases de dados Google Acadêmico, Periódicos Capes, Lilacs, Embase e ISI, durante o período 2019 a 2021, mas trabalhos que foram considerados relevantes foram utilizados mesmo de períodos anteriores. Tiveram como palavras-chave centrais “biodiesel”, “diesel verde” e “química verde” bem como suas correspondentes em inglês, “biodiesel”, “green diesel” e “green chemistry”.

Foram reunidos estudos e dados que demonstram o potencial da Química verde para produção do Biodiesel verde e a viabilidade do uso em motores diesel, indicando possíveis benefícios e malefícios do seu uso. Foram comparados dados de avaliação de trabalhos sobre este

assunto, demonstrando resultados de rendimentos, e efeitos ambientais pela utilização do biocombustível.

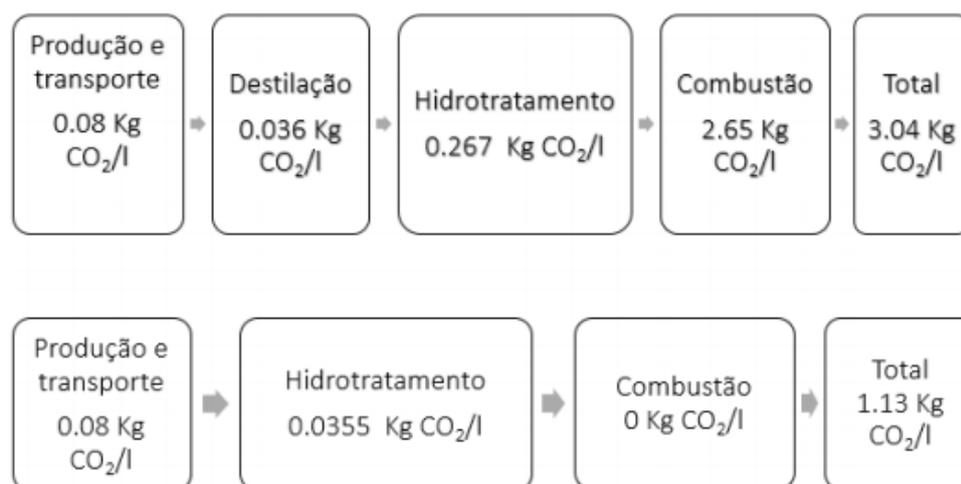
3. RESULTADOS

O diesel verde mundialmente é o terceiro maior biocombustível produzido e se comparado com as indústrias de etanol e ésteres, ele vem crescendo cada vez mais, EUA e União Europeia são dois exemplos de que o diesel verde dá certo e é bom, já que ambos utilizam o mesmo e já tem programas nacionais para aumento de mistura com o diesel convencional (EPE, 2020).

Além de que se inserido este combustível a nossa indústria de transporte estaremos dentro dos critérios planejados pelo PROCONVE (Programa de controle de emissões veiculares) e do RenovaBio.

A produção de diesel verde pode se tornar uma alternativa sustentável já que emite menos CO₂ (Figura 9) e suas propriedades como combustíveis são superiores se comparado com o biodiesel que possui baixa estabilidade térmica e oxidação se comparado com o diesel. Essa desvantagem faz com que seja necessária alguma modificação no motor de ciclo diesel, e com o diesel verde não há esse problema (ALVAREZ, 2019).

Figura 9 – Produção total de CO₂ na produção de diesel (acima) e diesel verde (abaixo)



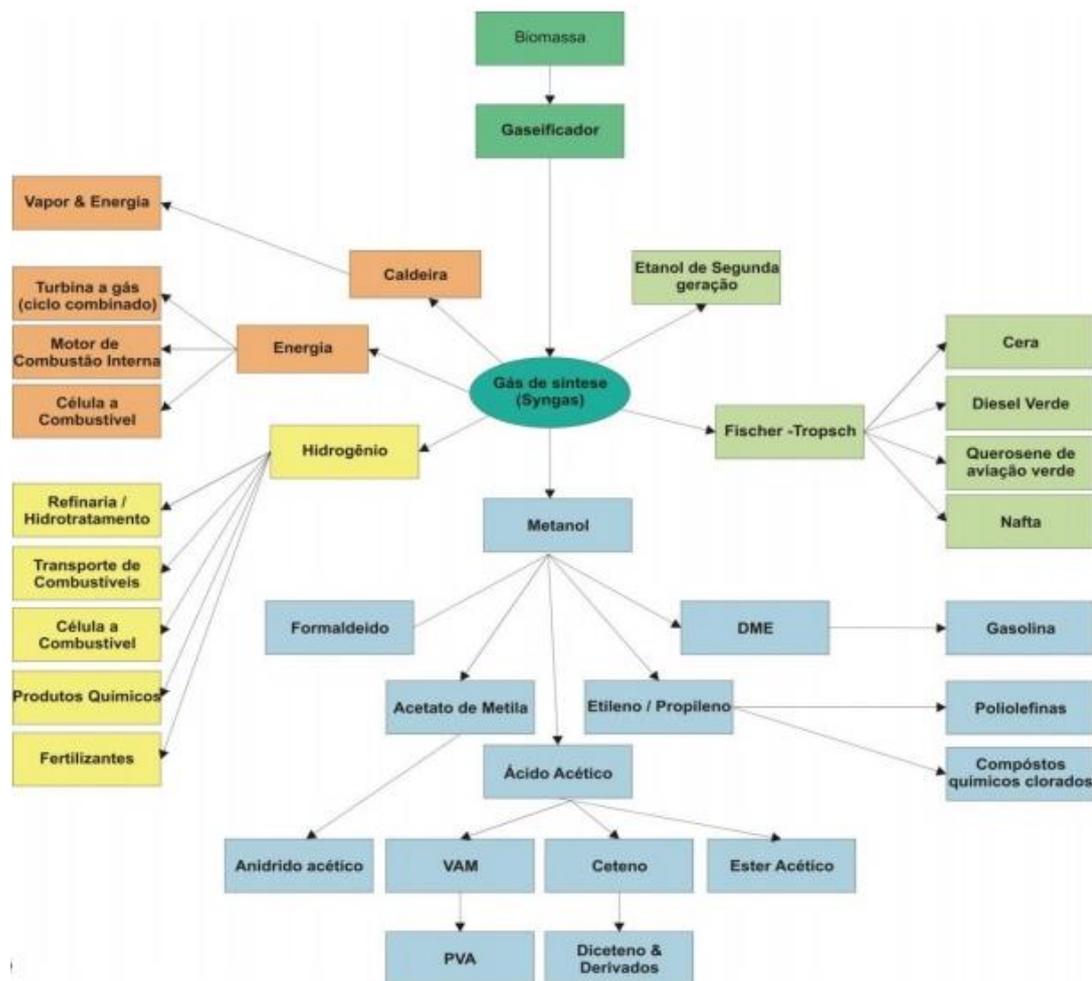
Fonte: ALVAREZ (2019).

Vale ressaltar que a afirmação de Alvarez (2019) a respeito de que diesel verde apresenta valores mais altos de índice e número de cetano em comparação a outros tipos de diesel, devido ao seu alto caráter parafínico. Portanto, este combustível irá influenciar fortemente o de tempo

entre a injeção de combustível e a combustão em um motor a diesel, e são os parâmetros que estão diretamente relacionados com o desempenho do motor.

Além disso há o *syngas* (Figura 10) é um fluxograma que apresenta os produtos que podem ser obtidos a partir do processo de obtenção de combustíveis pela metodologia do Fischer Tropsch, como dito anteriormente neste trabalho a química verde está ligada a esse tipo de procedimento uma vez que tudo é reutilizado e o mínimo de solventes utilizados, maximizando assim processos e obtendo novos produtos. Com o desenvolvimento de políticas e regulamentações destinadas a utilização de biomassa moderna (madeira, detritos animais e resíduos agroindustriais), existe a gaseificação que é conhecida como uma tecnologia de bom aproveitamento da biomassa, já que permite a conversão de estoques de biomassa em combustíveis menos poluentes através do gás de síntese (*synthesis gas* ou simplesmente *syngas*) (DUARTE, 2009).

Figura 10 – Fluxograma de produção de *syngas*



Fonte: ETT et al. (2013).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os dados apresentados podemos afirmar que o Brasil só perde não investindo nesse combustível, no começo pode-se ter um custo maior na produção, mas depois de alguns meses já há o retorno do dinheiro utilizado para a implantação.

Além de ser um combustível limpo, que deixa menos resíduos no motor, que não precisa de nenhuma alteração no motor.

Sendo um combustível de segunda geração o diesel verde atende aos princípios da química verde, já que tem como matéria prima a biomassa e matérias-primas não alimentares, auxiliando assim na economia uma vez que não há a disputa com alimentos. Além de uma eficiência atômica e baixa produção de resíduos tóxicos.

Pelos dados apresentados, pode-se verificar que o diesel verde contém os mesmos valores de cetanos dos combustíveis fósseis, promovendo o mesmo grau ou acima de octanagem do combustível, justificando a substituição total ou parcial do combustível tradicional a base de petróleo.

REFERÊNCIAS

9ª REUNIÃO ORDINÁRIA DO COMITÊ RENOVABIO, 2020, Videoconferência. *Ata de Reunião [...]*. [S. l.: s. n.], 2020.

ALBUQUERQUE, Nataly. *Rotas Tecnológicas para Produção de Combustíveis para Aviação*. Paraíba, 5 jun. 2019.

AGUIAR, Eduardo F. Sousa; ALMEIDA, João M. A. R. de; ROMANO, Pedro N.; FERNANDES, Rodrigo P.; CARVALHO, Yuri. QUÍMICA VERDE: A EVOLUÇÃO DE UM CONCEITO. *Química Nova: Assuntos Gerais*, São Paulo, v. 37, ed. 7, p. 1257-1261, 22 jul. 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/F83Z6tjzZFNC5tzwKPXXgdc/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 3 jun. 2021.

ALVAREZ, Nubia Maria Mora. *Hidrotratamento de óleo de coco com catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica-alumina e SBA-15 para a obtenção de óleo diesel*. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/47756/47756.PDF>. Acesso em: 29 maio 2021.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 301–312.

ANASTAS P. T, WARNER J. C. 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford Univ. Press.

ANASTAS, P. T. and WARNER, J. C., in *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York. I. Horvath and P. T. Anastas, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2167.

BALDWIN, S. 2007. Houses of Parliament, Parliamentary Office of Science and Technology. *Transport fuels*. Postnote 293:1–4.

BIOCOMBUSTIVEL. ANP, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 de jun. de 2020.

BIODIESEL. ANP, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 24 de jun. de 2020.

CLARK, J. H.; LUQUE, R.; MATHARU, A. S. (2012). Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3(1), 183–207.

CLARK, J. H. 2006. Green chemistry: today (and tomorrow). *Green Chem.* 8:17–21.

COMBUSTÍVEIS renováveis para uso em motores do ciclo Diesel. EPE, Rio de Janeiro, março de 2020. DPG-SNB nº 01/2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt>. Acesso em: 20 de mar. de 2020.

CONSULTA PÚBLICA Nº 3/2020. ANP, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/consultas-audiencias-publicas/concluidas/5666-consulta-publica-n-3-2021>. Acesso em: 24 de jun. de 2020.

DO VALE, Silvio Franklin Monção. *Precificação de flexibilidades gerenciais em plantas GTL utilizando a Metodologia de Opções Reais*. 2008. Dissertação (Mestrado) - PUC - Rio, Rio de Janeiro, 2008.

DUARTE, Aires. Biomass to Liquids: A obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch. *Anais do 5º PDPETRO*, [s. l.], Outubro 2009.

ECHER, Isabel Cristina. A revisão de literatura na construção do trabalho científico. *Artigo*, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 5-20, 2001.

ETT, Gerhard; SILVA, Ana Paula de Souza; LANDGRAF, Fernando José Gomes. Gaseificação de biomassa: rota de pirólise rápida para produção de biocombustíveis. *Comunicação Técnica*, Belém, 2013. Disponível em: <https://escriba.ipt.br/pdf/171653.pdf>. Acesso em: 29 maio 2021.

FARIAS, Luciana A.; FÁVARO, Déborah I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. *Química Nova: Assuntos Gerais*, São Paulo, v. 34, ed. 6, p. 1089-1093, 29 mar. 2011.

HASS, H. et al, *Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context*, A Joint study by EUCAR / JRC / CONCAWE, October 12, 2003.

HARRISON R. E; HESTER, R. E. 2006. *Chemicals in the Environment: Assessing and Managing Risk*. Cambridge, UK: RSC Publ.

HISTÓRIA e Biodiesel. BIODIESELBR, 2020. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia>. Acesso em: 20 de jun. de 2020.

HONEYWELL Green Jet Fuel. [S. l.]: UOP Renewable Jet Fuel Process, [202-]. Disponível em:

<https://honeywell-uop.azurewebsites.net/processing-solutions/renewables/green-jet-fuel/>. Acesso em: 22 jun. 2021.

KALNES, T.; MARKER, T.; SHONNARD, D. R. (2007). *Green Diesel: A Second Generation Biofuel*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(1).

KAMM, B.; GRUBER, P. R.; KAMM, M. (2006). *Biorefineries – Industrial Processes and Products*. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31027-4, Weinheim, Germany.

KNIGHT, D. J. 2006. EU Regulation of Chemicals: REACH. *Rapra Rev. Rep.* 181, Rapra Technol. Ltd., Shawbury, UK.

MOTA, Claudio J. A. et al. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 36, ed. 10, p. 1483-1490, Setembro 2013.

OFFICE of Pollution Prevention and Toxics (OPPT). The Presidential Green Chemistry Challenge, Award Recipients, 1996–2009, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 744K09002, 2009.

ÓLEO DIESEL. ANP, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>. Acesso em: 19 de jun. de 2020.

PINHO, David M. M.; SUAREZ, Paulo A. Z. A Hidrogenação de Óleos e Gorduras e suas Aplicações Industriais. *Revista Virtual de Química*, Brasília, v. 5, p. 47-62, 9 fev. 2013. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/58/Hidrogenacaode0leoseGorduras.Artigo.pdf>. Acesso em: 29 maio 2021.

RAMOS, André Luis Dantas et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 34, ed. 10, p. 1704-1716, 5 maio 2011.

SHINN, Lora. *Renewable Energy: The Clean Facts*. NRDC, 2018. Disponível em: <https://www.nrdc.org/stories/renewable-energy-clean-facts#sec-what-is>. Acesso em: 22 de jun. de 2020.

NEVES, Thais Juliane é graduada em Tecnologia em Biocombustíveis pela FATEC Piracicaba Dep; “Roque Trevisan”.

HARDER, Marcia Nalesso Costa Possui graduação em Engenharia Agrônômica pelo Centro Regional Universitário de Espírito Santo do Pinhal (2002), mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade de São Paulo (2005) e doutorado em Ciências (Energia Nuclear na Agricultura) pela Universidade de São Paulo (2009). Atualmente é coordenadora da Faculdade de Tecnologia de Piracicaba e professor de ensino superior PIII do Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza. Tem experiência na área de Agronomia, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Análise Sensorial, Técnicas de Conservação e Processamento de Alimentos, Operações Unitárias, Aplicações Industriais de Radioisótopos, Biocombustíveis, atuando principalmente nos seguintes temas: biocombustíveis, bioetanol/açúcar, análise sensorial e suas aplicações, irradiação de alimentos, processamento e conservação de alimentos, operações unitárias, plantas medicinais e alimentos funcionais, ecossustentabilidade, aplicação do uso de energias ionizantes e não ionizantes. Atua também como mentora de programas de mentorias de incubadora.