

Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - IP&D
Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais

Gabriel Arantes Laurentino

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA CONVERSÃO DE
ÓLEO DERIVADO DO LIXO ORGÂNICO EM DIESEL VERDE**

**DEVELOPMENT OF A $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATALYST FOR THE CONVERSION OF
OIL DERIVED FROM ORGANIC WASTE INTO GREEN DIESEL**

São José dos Campos
2026

GABRIEL ARANTES LAURENTINO

**DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA CONVERSÃO DE
ÓLEO DERIVADO DO LIXO ORGÂNICO EM DIESEL VERDE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella

Coorientador: Dra. Amanda Cassiano de Souza

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Laurentino, Gabriel Arantes

Desenvolvimento do catalisador NiMo/Al₂O₃ para conversão de óleo derivado do lixo orgânico em diesel verde / Gabriel Arantes Laurentino; orientador, José Geraldo da Cruz Pradella; co-orientadora Amanda Cassiano de Souza. - São José dos Campos, SP, 2026.

1 CD-ROM, 94 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais. 2. Óleo microbiano. 3. Hidrogenação. 4. Diesel verde. I. Pradella, José Geraldo da Cruz, orient. II. Souza, Amanda Cassiano de, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. IV. Título.

Eu, Gabriel Arantes Laurentino, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 25 de Maio de 2026.



Autor(a) da Obra

GABRIEL ARANTES LAURENTINO

**“DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR NiMo/-Al₂O₃ PARA CONVERSÃO DE ÓLEO
DERIVADO DO LIXO ORGÂNICO EM DIESEL VERDE.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella	<i>José Geraldo da Cruz Pradella</i>
Dr. ^a Amanda Cassiano de Souza	<i>Amanda Cassiano de Souza</i>
Prof. ^a Dr. ^a Ivone Regina de Oliveira	<i>Ivone Regina de Oliveira</i>
Dr. Paulo Luiz Andrade Coutinho – Cibratec	<i>Paulo Luiz Andrade Coutinho</i>
Prof. Dr. Fernando Henrique Gomes de Souza – IFSP	<i>Fernando Henrique Gomes de Souza</i>

Prof.^a Dr.^a Juliana Ferreira Strixino

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 08 de abril de 2026.

DEDICATÓRIA

Dedico esse projeto aos meus pais, por serem meu alicerce inabalável, exemplos de dedicação e perseverança, e por terem investido incondicionalmente na minha educação e sonhos. Sem o apoio, o amor e os sacrifícios de vocês, esta conquista jamais seria realizada. À minha família, por toda a paciência, compreensão e incentivo nos momentos de maior dedicação a este estudo. O amor de vocês foi a minha maior força.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha sincera e profunda gratidão ao Orientador, Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella, e à minha Coorientadora, Dra. Amanda Cassiano de Souza, não apenas pela orientação científica precisa e pelo compartilhamento de vastos conhecimentos, mas também pela confiança depositada na relevância e no potencial deste projeto.

Agradeço imensamente às instituições que forneceram o suporte material e técnico indispensável: à Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) e ao Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais (PPGPM), pela oportunidade acadêmica e pela infraestrutura oferecida; ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D-UNIVAP), por ceder o espaço laboratorial, os equipamentos e o suporte técnico essencial para a realização das etapas de síntese, caracterização e ensaios preliminares, ao Laboratório LabCat, não apenas por fornecer a rota de síntese e o suporte catalítico, mas também por disponibilizar equipamentos e estudos fundamentais sobre o catalisador, contribuindo diretamente para a conversão do óleo, com especial agradecimento ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues; e ao laboratório da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP), onde foram realizadas as análises mais críticas, incluindo os ensaios de CG-MS do produto final.

Agradeço especialmente aos colegas e técnicos de laboratório, cuja colaboração e auxílio no dia a dia foram vitais para a execução dos protocolos experimentais. Por fim, e de forma especial, agradeço à minha família e amigos, que foram a minha base emocional, minha profunda gratidão a todos.

"O futuro da humanidade depende, em grande parte,
da sua capacidade de inovar de forma sustentável."

Paul Anastas

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa proposta visa impactar diretamente os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), com ênfase na transição energética e na valorização de resíduos, destacando especialmente o ODS 7 (Energia Limpa e Acessível) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis). O impacto esperado abrange diferentes áreas.

1. Científica e Técnica: O estudo contribui para o desenvolvimento e aprimoramento de catalisadores à base de alumina modificada e fases ativas metálicas (como NiMo), aplicados ao processo de hidrogenação/hidrotratamento de óleos, incluindo o óleo derivado da fração orgânica do lixo urbano. A pesquisa permite compreender as melhores condições reacionais e propriedades catalíticas para maximizar a conversão em hidrocarbonetos na faixa do diesel verde (HVO), promovendo avanços no uso de matérias-primas alternativas e renováveis para produção de combustíveis de alto valor agregado.
2. Social: A valorização de resíduos orgânicos para produção de combustíveis renováveis contribui para a redução do volume destinado a aterros sanitários, promovendo benefícios ambientais e sociais. Além disso, fortalece a cadeia de gestão de resíduos, podendo gerar oportunidades de inclusão e renda para trabalhadores envolvidos na coleta e processamento desses materiais.
3. Inovadora e Econômica: A proposta apresenta caráter inovador ao integrar o desenvolvimento catalítico com a conversão de resíduos em combustíveis sustentáveis, criando uma nova cadeia de valor baseada na economia circular. A produção de diesel verde a partir de fontes residuais reduz a dependência de combustíveis fósseis e abre possibilidades para aplicação industrial, geração de empregos e fortalecimento do setor de biocombustíveis.
4. Educacional e Cultural: O desenvolvimento deste trabalho no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais contribui para a formação de recursos humanos altamente qualificados, com competências em catálise, energia e sustentabilidade. Além disso, amplia a conscientização sobre a importância da inovação tecnológica na mitigação de impactos ambientais e na transição para uma matriz energética mais limpa.
5. Internacionalização e Inserção Local: O projeto envolve colaboração entre instituições de pesquisa e desenvolvimento, como universidades e centros

tecnológicos, promovendo a integração entre academia e indústria. Essa articulação fortalece a inserção local da pesquisa e amplia seu potencial de cooperação nacional e internacional em temas estratégicos como energia e sustentabilidade.

6. Desenvolvimento Sustentável: O presente projeto está alinhado aos seguintes ODS: ODS 7 (Energia Limpa e Acessível), ao propor a produção de combustíveis renováveis; ODS 8 (Trabalho Decente e Crescimento Econômico), ao fomentar novas cadeias produtivas; ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura), pelo desenvolvimento tecnológico em catálise; ODS 11 (Cidades e Comunidades Sustentáveis), ao contribuir para a gestão de resíduos urbanos; ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), pela valorização de resíduos; e ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao reduzir emissões associadas ao uso de combustíveis fósseis.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The proposed research aims to directly impact the Sustainable Development Goals (SDGs), with emphasis on energy transition and waste valorization, particularly highlighting SDG 7 (Affordable and Clean Energy) and SDG 12 (Responsible Consumption and Production). The expected impact encompasses different areas.

1. **Scientific and Technical:** This study contributes to the development and improvement of catalysts based on modified alumina and active metallic phases (such as NiMo), applied to the hydrogenation/hydrotreatment of oils, including oil derived from the organic fraction of municipal solid waste. The research enables the understanding of optimal reaction conditions and catalytic properties to maximize conversion into hydrocarbons within the green diesel (HVO) range, promoting advances in the use of alternative and renewable feedstocks for the production of high value-added fuels.
2. **Social:** The valorization of organic waste for the production of renewable fuels contributes to reducing the volume sent to landfills, promoting environmental and social benefits. Additionally, it strengthens the waste management chain, potentially generating opportunities for inclusion and income for workers involved in the collection and processing of these materials.
3. **Innovative and Economic:** The proposal is innovative as it integrates catalyst development with the conversion of waste into sustainable fuels, creating a new value chain based on the circular economy. The production of green diesel from residual sources reduces dependence on fossil fuels and opens possibilities for industrial application, job creation, and strengthening of the biofuels sector.
4. **Educational and Cultural:** The development of this work within the Graduate Program in Materials Processing contributes to the training of highly qualified human resources with expertise in catalysis, energy, and sustainability. It also raises awareness of the importance of technological innovation in mitigating environmental impacts and supporting the transition to a cleaner energy matrix.
5. **Internationalization and Local Integration:** The project involves collaboration between research and development institutions, such as universities and technological centers, promoting integration between academia and industry. This collaboration strengthens the local relevance of the research and expands

its potential for national and international cooperation in strategic areas such as energy and sustainability.

6. Sustainable Development: This project is aligned with the following SDGs: SDG 7 (Affordable and Clean Energy), by proposing the production of renewable fuels; SDG 8 (Decent Work and Economic Growth), by fostering new productive chains; SDG 9 (Industry, Innovation and Infrastructure), through technological development in catalysis; SDG 11 (Sustainable Cities and Communities), by contributing to urban waste management; SDG 12 (Responsible Consumption and Production), through waste valorization; and SDG 13 (Climate Action), by reducing emissions associated with fossil fuel use.

RESUMO

A crescente necessidade de alternativas energéticas sustentáveis e a valorização de resíduos urbanos impulsionam o desenvolvimento de novas rotas para produção de combustíveis renováveis. Nesse contexto, o aproveitamento do óleo microbiano proveniente da fração orgânica de resíduos urbanos surge como estratégia promissora para obtenção de diesel verde e redução de impactos ambientais. A metodologia envolveu a obtenção do óleo microbiano a partir da fração orgânica de resíduos urbanos, seguida da síntese, conformação e impregnação de catalisadores NiMo suportados em alumina. Posteriormente, os catalisadores foram caracterizados e aplicados em reações de hidrogenação em reator pressurizado, avaliando-se condições operacionais como temperatura, pressão de hidrogênio e tempo reacional. Os produtos obtidos foram analisados por técnicas cromatográficas para identificação dos hidrocarbonetos formados. Os resultados indicaram a eficiência do catalisador NiMo/alumina na conversão do óleo microbiano em frações compatíveis com diesel verde, com formação predominante de hidrocarbonetos na faixa do diesel. Observou-se que as condições reacionais favoreceram as rotas de hidrodessoxigenação e descarboxilação, promovendo elevada remoção de oxigênio e melhoria das propriedades do produto final. Além disso, o uso do resíduo orgânico como matéria-prima demonstrou potencial técnico e ambiental para inserção em processos de economia circular. Conclui-se que a integração entre valorização de resíduos urbanos e catálise heterogênea representa uma rota viável para a produção de combustível renovável. O estudo reforça o potencial do óleo microbiano como matéria-prima alternativa e contribui para o avanço de tecnologias limpas voltadas à transição energética.

Palavras-chave: óleo microbiano; hidrogenação; diesel verde; catalisador NiMo; alumina.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable energy alternatives and the valorization of urban waste have driven the development of new routes for renewable fuel production. In this context, the use of single-cell oil obtained from the organic fraction of municipal solid waste emerges as a promising strategy for green diesel production while reducing the environmental impacts associated with improper waste disposal.

The methodology involved obtaining microbial oil from the organic fraction of urban waste, followed by the synthesis, shaping, and impregnation of NiMo catalysts supported on alumina. Subsequently, the catalysts were characterized and applied in hydrogenation reactions in a pressurized reactor, evaluating operational parameters such as temperature, hydrogen pressure, and reaction time. The products obtained were analyzed by chromatographic techniques to identify the hydrocarbons formed.

The results demonstrated the efficiency of the NiMo/alumina catalyst in converting microbial oil into fractions compatible with green diesel, with a predominance within the diesel boiling range. The reaction conditions favored hydrodeoxygenation and decarboxylation pathways, promoting high oxygen removal and improving the properties of the final product. In addition, the use of organic waste as feedstock showed strong technical and environmental potential for circular economy applications. It is concluded that the integration of urban waste valorization and heterogeneous catalysis represents a viable route for renewable fuel production. The study reinforces the potential of microbial oil as an alternative feedstock and contributes to the advancement of clean technologies aimed at the energy transition.

Keywords: microbial oil; hydrogenation; green diesel; NiMo catalyst; alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Visão geral do projeto.....	19
Figura 2: Relação entre emissões e conteúdo energético de combustíveis.....	22
Figura 3: Projeção de metas de emissões de GEE -Plano Brasil 2030	24
Figura 4: Representação de colisões entre moléculas.	26
Figura 5: Equação de Arrhenius	26
Figura 6: Representação esquemática da transição de fases.....	27
Figura 7: Catálise homogênea.....	28
Figura 8: Hidrogenação catalítica heterogênea.	29
Figura 9: Modelo de chave-fechadura.....	29
Figura 10: Transição de fases da alumina	31
Figura 11: Fluxograma processo de formação HVO.....	36
Figura 12: Fluxograma do processo de síntese.....	40
Figura 13: Dissolução e agitação magnética do hidróxido de sódio.	40
Figura 14: Reator de Batelada.....	41
Figura 15: Bomba peristáltica	42
Figura 16: pH-metro com pH final.....	43
Figura 17 - Resíduo pós lavagem e massa úmida.....	43
Figura 18: Resíduo após secagem em estufa.....	44
Figura 19: Moinho universal IKA – WERKE.	44
Figura 20: Peneira bronzinox 38µm.....	45
Figura 21: Processo de seleção granulométrica.....	45
Figura 22: Mufla FGD utilizada.	46
Figura 23: Manta térmica para tratamento.	47
Figura 24: Equipamento BET JWGB.	47
Figura 25: Equipamento de DRX.....	48
Figura 26: Fluxograma processo de moldagem.....	49
Figura 27: Processo de dispersão.	50
Figura 28: Preparo do suporte moldado: (A) Misturador do tipo Sigma com a pasta; (B) Extrusora de bancada; (C) Extrudado úmidos	51
Figura 29: Fluxograma do processo de impregnação.....	52
Figura 30: Impregnação NiMo.....	53
Figura 31: Equipamento Chantillon LTCM- 100.....	54
Figura 32: Equipamento MEV/EDS.	56
Figura 33: Amostra sendo agitada no vórtex.....	58
Figura 34: Adição da solução de H ₂ SO ₄ em metanol e posterior agitação no vórtex e banho maria.....	59
Figura 35: Amostra depois da adição de hexano e água destilada.....	59
Figura 36: Amostra após centrifugação e 2/3 coletado.....	60
Figura 37: Fluxograma de transesterificação do óleo.....	61
Figura 38: Cromatógrafo Gasoso IP&D - UNIVAP.....	62
Figura 39: Reator Parr.....	64
Figura 40: Isoterma de adsorção–dessorção de N ₂ da amostra sintetizada.	68
Figura 41: Isoterma de adsorção–dessorção de N ₂ da amostra moldada.....	69
Figura 42: Isoterma de adsorção–dessorção de N ₂ da amostra pós- impregnação.	70
Figura 43: DRX de aluminas. A) Alumina seca; B) Alumina calcinada; C) Alumina moldada; D) Alumina impregnada	73
Figura 44: Comparativo de quebra entre A) moldagem e B) impregnação.....	74
Figura 45: A) MEV pellet etapa moldagem B) MEV pellet etapa impregnado.	76
Figura 46: Resultado EDS.	77

Figura 47: Gráfico CG padrão FAME 37.	79
Figura 48: Gráfico comparativo óleo de soja x óleo microbiano.....	80
Figura 49: Gráfico CG óleo de soja.	80
Figura 50: Gráfico CG óleo microbiano.	81
Figura 51: Gráfico CG-MS óleo de soja à 350°C.	83
Figura 52: Gráfico CG-MS óleo microbiano à 350°C.....	84
Figura 53: Gráfico CG-MS óleo microbiano à 370°C.....	86
Figura 54: Gráfico CG-MS óleo microbiano puro à 350°C.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alumina com aditivo (Si)	71
Tabela 2: Ref. Alumina LabCat sem aditivo	71
Tabela 3. Catalisador comercial NiMo/ γ - Al ₂ O ₃	71
Tabela 4: Comparativo de resultados RM	74
Tabela 5: Ref. Catalisador comercial.....	74
Tabela 6: Índice de metais por ICP-OES.	78
Tabela 7: Resultados CG-MS óleo de soja.	83
Tabela 8: Resultados CG-MS Óleo microbiano e hexano	85
Tabela 9: Resultados CG-MS Óleo microbiano puro.....	87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HVO	Hydrotreated Vegetable Oil - Diesel Verde
CG	Cromatografia Gasosa
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à composição molecular dos alcanos
GEE	Gases do Efeito Estufa
Ea	Energia de Ativação
DCO	Descarbonilação
DCC	Descarboxilação
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difração de raios-X
RM	Resistência Mecânica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Individualmente Acoplado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	22
3.1 Combustível e Biocombustível	22
3.2 Catálise Aplicada na Obtenção do Diesel Verde.....	25
3.3 Modelo de Colisão.....	25
3.4 Energia de Ativação (Ea)	26
3.5 Tipos de Catálise	27
3.6 Suporte em Alumina	30
3.7 Suporte em Alumina Modificada	31
3.8 Catalisadores para Produção do HVO.....	32
3.9 Óleo Microbiano	33
3.10 Óleo Vegetal.....	34
3.11 Hidrogenação.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Síntese do Suporte Catalítico	39
4.1.2 Preparo da Síntese.....	41
4.1.3 Caracterização da Síntese	45
4.2 Moldagem do Suporte Catalítico.....	48
4.2.1 Preparo de Soluções da Moldagem	48
4.2.2 Preparo da Moldagem.....	49
4.3 Impregnação do Suporte Catalítico	52
4.3.1 Preparo de Soluções da Impregnação	52
4.3.2 Preparo da Impregnação.....	53
4.3.3 Caracterização do Suporte de Alumina Modificada e Catalisador NiMo ...	53
4.4 Caracterização do Óleo Vegetal e Microbiano	57
4.4.1 Transesterificação.....	57
4.4.2 Cromatografia Gasosa (CG).....	61
4.5 REAÇÃO CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA NO REATOR PARR (EQUIPAMENTO, PARÂMETROS)	63
4.5.1 Reator Parr.....	63
4.5.2 Processo De Hidrogenação	65
4.5.3 Caracterização por Cromatografia Gasosa Acoplada à Composição dos Alcanos (CG-MS)	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 Análise da Área Superficial Específica e Número De Poros (BET)	68
5.2 Análise de Difractometria de Raios-X.....	73

5.3 Resistência Mecânica	74
5.4 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV).....	76
5.5 Análise de Espectrometria de Emissão Atômica dom Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	77
5.6 Análises de Cromatografia Gasosa	78
5.6.1 Padrão FAME 37	78
5.6.2 Óleo de soja	80
5.6.3 Óleo microbiano	81
5.7 CG-MS Produto Final	82
5.7.1 Óleo de soja e hexano	82
5.7.2 Óleo microbiano e hexano	84
5.7.3 Óleo microbiano puro	86
6 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

A catálise é um fenômeno fundamental na transformação da matéria por meio de reações químicas de interesse, desempenhando papel essencial em diversos setores industriais ao viabilizar processos eficientes e economicamente sustentáveis. Estima-se que mais de 80% dos produtos químicos industriais envolvam ao menos uma etapa catalítica em sua fabricação. A maior parte dos processos industriais é catalítica, com uso frequente de catalisadores sólidos para acelerar as reações. Essa aceleração é de muita importância na produção de combustíveis e no controle do mercado de refino, onde cadeias carbônicas extensas são quebradas por catalisadores para formar produtos desejados, como gasolina e diesel (Schmal, 2014a)

Além de sua relevância na produção de combustíveis, a catálise também desempenha um papel crucial na prevenção de poluentes. O desenvolvimento de novos sistemas catalíticos é considerado um dos pilares para um processo químico mais sustentável, alinhado aos princípios da Química Verde (Rocha; Nakagaki; Machado, 2023), pois permite a produção mais limpa ao auxiliar na obtenção de produtos com menor formação de subprodutos e substâncias nocivas. Nesse contexto, a catálise é fundamental, inclusive em sistemas de "end of pipe", onde contribui para a redução de emissões nocivas. Ao longo da história, a catálise tem sido explorada em diversos processos, desde os fermentativos até a síntese de ácido sulfúrico, demonstrando sua importância contínua. É interessante notar que, embora os catalisadores acelerem as reações químicas, eles próprios não são consumidos durante o processo e não modificam a energia de Gibbs padrão da reação - (Laidler, 1996a).

No século XXI, a importância da catálise transcende a mera eficiência, sendo vital para a transição energética global. Diante das preocupações com a escassez de recursos fósseis e o impacto ambiental das emissões de gases de efeito estufa, a busca por fontes de energia renovável e sustentável tornou-se imperativa (Gomes; Silva, 2020). Nesse panorama, a valorização de resíduos surge como uma estratégia fundamental para a economia circular e para o desenvolvimento de biocombustíveis de terceira geração. O presente projeto insere-se diretamente nessa perspectiva de sustentabilidade ao propor a produção de óleo a partir de resíduos urbanos orgânicos, subproduto da sociedade que, se descartado incorretamente, gera um alto impacto

ambiental. Este resíduo é utilizado como matéria-prima para o cultivo de microrganismos oleaginosos (microorganismos lipogênicos) que, por sua vez, são capazes de acumular lipídeos em suas células, gerando o óleo microbiano (Muniraj *et al.*, 2015). Essa abordagem não compete com culturas alimentares ou terras férteis, posicionando o óleo microbiano como uma alternativa promissora e sustentável para a matriz energética. O óleo microbiano obtido apresenta uma composição de ácidos graxos que o torna um excelente precursor para a produção de Diesel Verde (HVO), comparando com o óleo de soja que já é utilizado em indústrias de combustível.

O HVO é um biocombustível obtido por meio de um processo de hidrogenação catalítica do óleo microbiano. Essa rota catalítica é de grande relevância, pois o produto final, o HVO, possui características físico-químicas, como alto número de alcanos e ausência de enxofre e aromáticos, que são equivalentes ou até superiores aos do diesel de petróleo, permitindo sua utilização em motores existentes sem a necessidade de modificações (Empresa de Pesquisa Energética [EPE], 2021). Compreender esses fatores a nível molecular, bem como o impacto da catálise no desenvolvimento e otimização desses processos, é essencial para diversas aplicações industriais e para a efetivação da transição para um futuro energético mais limpo.

Nessa perspectiva de otimização catalítica e sustentabilidade, o potencial do óleo microbiano proveniente do lixo urbano transcende a mera substituição de fontes fósseis; sua composição otimizada de ácidos graxos representa uma vantagem técnica crucial que simplifica o processo de hidrotratamento catalítico, contribui diretamente para a eficiência e a economia da cadeia de biocombustíveis avançados. Assim, este projeto de pesquisa se justifica por investigar e otimizar a rota de produção do óleo microbiano a partir de resíduos, visando demonstrar sua viabilidade como um substituto promissor e tecnicamente superior ao óleo de soja para a indústria de HVO.

Figura 1: Visão geral do projeto



Fonte: O Autor.

2 OBJETIVOS

Desenvolver um catalisador suportado em alumina, com uma rota catalítica eficiente e sustentável para a valorização de lipídeos microbianos de baixo custo obtidos a partir de resíduos sólidos urbanos orgânicos, visando a produção de Diesel Verde (HVO - *Hydrotreated Vegetable Oil*), comparando com a referência do biocombustível proveniente do óleo de soja, e resultando em um diesel verde avançado com características do combustível fóssil.

2.1 Objetivos Específicos

- Revisar a literatura científica sobre a produção de catalisadores suportados em alumina e desenvolvimento de biocombustíveis avançados de terceira geração, com ênfase na rota de hidrogenação catalítica de óleos vegetais e microbianos, e na utilização de resíduos orgânicos como matéria-prima.
- Sintetizar e moldar o catalisador heterogêneo em um suporte de gama-alumina, seguido pela etapa de impregnação do suporte com os precursores metálicos NiMo.
- Posteriormente, o catalisador será submetido a uma caracterização detalhada utilizando técnicas analíticas avançadas. O objetivo é determinar com precisão suas propriedades texturais, estruturais, morfológicas, composicionais e mecânicas. O propósito final dessa caracterização é garantir que o catalisador esteja otimizado e apto para ser aplicado com sucesso na reação de hidrotratamento dos lipídeos microbianos, visando a produção eficiente do HVO (Diesel Verde).
- Caracterizar e comparar o perfil de ácidos graxos do óleo microbiano, obtido a partir dos resíduos orgânicos, com o perfil do óleo de soja, utilizando o padrão de referência FAME 37 (Supelco) como base para a identificação e quantificação precisa dos ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG).
- Avaliar em reação catalítica o catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ desenvolvido, através

da reação de hidrogenação do óleo de soja e óleo microbiano em um reator Parr, monitorando os parâmetros reacionais para a conversão dos ácidos graxos e formação de Diesel Verde (HVO).

- Otimizar os parâmetros operacionais da reação catalítica de hidrotratamento (temperatura e pressão parcial de H_2) para maximizar o rendimento de HVO e minimizar a formação de produtos indesejados (como hidrocarbonetos leves).
- Caracterizar detalhadamente o HVO, produto final obtido após a reação de hidrotratamento tanto do óleo de soja quanto do óleo microbiano. Essa caracterização será realizada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS), com o objetivo de determinar a composição molecular dos alcanos e avaliar a extensão da conversão, atestando o sucesso da reação e a qualidade do biocombustível avançado produzido.

3 REVISÃO DE LITERATURA

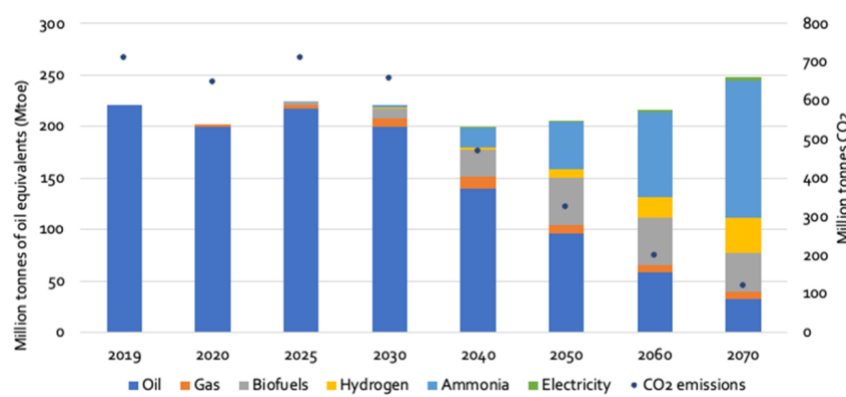
3.1 Combustível e Biocombustível

O fornecimento de energia é a maior preocupação da sociedade moderna e, historicamente, tem sido dominado pelos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Esses combustíveis derivam de recursos não renováveis e sua queima libera grandes volumes de Gases de Efeito Estufa (GEE), sendo o principal causador do aquecimento global (Gomes; Silva, 2020).

Diante da finitude desses recursos e do apelo ambiental, a busca por alternativas energéticas sustentáveis tornou-se a maior prioridade global (IEA, 2023). Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como a alternativa mais promissora, atuando como um substituto direto e funcional para o setor de transportes. A relação entre eles é funcional: biocombustíveis, como o Diesel Verde (HVO), são projetados para possuírem características físico-químicas compatíveis com a infraestrutura existente para o diesel de origem fóssil (EPE, 2021).

No entanto, a vantagem crítica reside na sustentabilidade: ao contrário de seus equivalentes fósseis, os biocombustíveis são produzidos a partir de matéria orgânica renovável, resultando em um ciclo de carbono mais equilibrado e balanço de emissão significativamente menor (Gomes; Silva, 2020). As emissões possuem estreita relação com o conteúdo energético e a eficiência energética de um combustível e com a sua origem. Por exemplo, ao longo do ciclo de vida, os biocombustíveis possuem taxas de emissões inferiores aos combustíveis fósseis, como pode ser verificado na Figura (2):

Figura 2: Relação entre emissões e conteúdo energético de combustíveis.



Fonte: IEA (2023).

O desafio reside em desenvolver fontes que sejam sustentáveis, eficientes e que não compitam com a cadeia alimentar, superando as limitações da primeira geração. Por isso, o desenvolvimento de rotas de biocombustíveis avançados, como o Diesel Verde (HVO) obtido a partir de lipídeos microbianos de baixo custo (utilizando resíduos urbanos orgânicos), representa a rota mais promissora para o futuro. Nosso projeto se insere diretamente nessa perspectiva, focando na otimização da catálise heterogênea para converter essa matéria-prima urbana em um Diesel Verde de alta qualidade, contribuindo para a consolidação de uma matriz energética verdadeiramente renovável e circular.

A disposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários representa uma fonte significativa de emissões de gases de efeito estufa, principalmente metano (CH_4), gerado pela decomposição anaeróbia da fração orgânica. De acordo com o IPCC (2021), o setor de resíduos contribui de forma relevante para as emissões globais de metano, sendo os aterros uma das principais fontes antropogênicas desse gás. Nesse contexto, a conversão de resíduos em combustíveis por meio de tecnologias de valorização energética, surge como alternativa estratégica para reduzir o volume de resíduos destinados aos aterros e mitigar emissões associadas tanto à decomposição quanto à queima inadequada.

O cenário mundial de produção de Diesel Verde (HVO) tem apresentado crescimento acelerado nos últimos anos, impulsionado por políticas de descarbonização do setor de transportes e pela necessidade de combustíveis *drop-in*, compatíveis com a infraestrutura fóssil existente. Atualmente, as principais matérias-primas empregadas industrialmente incluem óleos vegetais convencionais, como soja, canola e palma, além de óleos residuais, como óleo de fritura usado (*used cooking oil*, UCO), gorduras animais e outras correntes lipídicas residuais provenientes de agroindústrias (Azeredo *et al.*, 2025).

Figura 3: Projeção de metas de emissões de GEE -Plano Brasil 2030



Fonte: Gráfico feito pelo Autor com dados de Brasil, 2025.

A tendência mundial indica uma migração progressiva de matérias-primas alimentícias para fontes residuais e de segunda geração, motivada por preocupações relacionadas à competição com a cadeia alimentar, mudanças indiretas no uso da terra (*ILUC*) e à disponibilidade sustentável de *feedstocks*. Esse movimento é impulsionado pelo crescimento da demanda global por combustíveis renováveis, especialmente nos Estados Unidos, Europa, Brasil e Ásia, onde políticas energéticas vêm estimulando a expansão do HVO e do SAF (IEA, 2024).

Nesse contexto, resíduos lipídicos como óleo de fritura usado e sebo bovino vêm dominando parte significativa das novas plantas industriais. Entretanto, a disponibilidade dessas matérias-primas ainda é limitada frente à expansão esperada da capacidade global de produção, o que reforça a necessidade de diversificação de fontes renováveis (Azeredo *et al.*, 2025; International Air Transport Association [IATA], 2025).

É justamente nesse cenário que os óleos microbianos surgem como uma rota altamente estratégica e promissora, por combinarem alta produtividade lipídica, independência sazonal e possibilidade de produção a partir de resíduos orgânicos urbanos. Diferentemente dos óleos vegetais tradicionais, esses lipídios podem ser obtidos em biorrefinarias integradas, utilizando substratos de baixo custo e reduzindo simultaneamente passivos ambientais associados ao descarte de resíduos sólidos urbanos. Além disso, a semelhança do perfil graxo com óleos amplamente utilizados

na indústria, especialmente na faixa C16–C18, reforça seu potencial para processos de hidrotreatamento catalítico visando à obtenção de HVO de alta qualidade (Ochsenreither *et al.*, 2016; Azeredo *et al.*, 2025).

3.2 Catálise Aplicada na Obtenção do Diesel Verde

A catálise é a base de estudo que viabiliza esse processo. O HVO é obtido por meio do hidrotreatamento de óleos e gorduras (triglicerídeos) na presença de hidrogênio (H_2), que remove o oxigênio e satura as duplas ligações dos ácidos graxos, convertendo-os em parafinas lineares, ou alcanos, de alta qualidade (EPE, 2021).

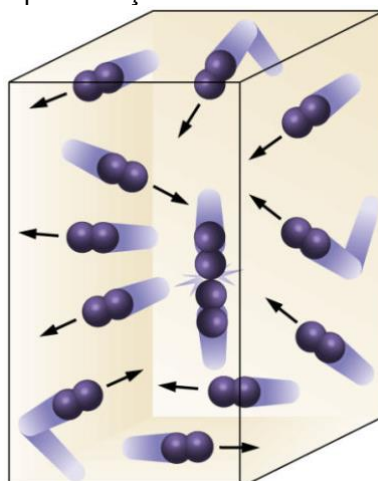
A função do catalisador nesse processo é acelerar a reação e direcionar a seletividade para a formação dos alcanos desejados, minimizando subprodutos indesejáveis, como o monóxido de carbono ou hidrocarbonetos craqueados (Schmal, 2014a). Tradicionalmente, são utilizados catalisadores bifuncionais, que fornecem sítios para a saturação das duplas ligações e sítios ácidos para a quebra das ligações de carbono e oxigênio.

A relevância da catálise para o nosso projeto é desenvolver e otimizar um catalisador suportado em alumina para uma matéria-prima de terceira geração, os lipídeos microbianos obtidos de resíduos urbanos. Para atingir esse nível de otimização, é imprescindível ir além da síntese e da aplicação, mergulhando nos princípios que regem a interação entre a matéria-prima e os sítios ativos do catalisador.

3.3 Modelo de Colisão

No contexto da cinética química, o modelo de colisão oferece uma perspectiva fundamental sobre as interações entre moléculas que conduzem a reações químicas (Laidler, 1996b). Fundamentalmente, para que as moléculas reajam, elas devem colidir. A velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de colisões efetivas entre as moléculas, isto é, aquelas que ocorrem com energia suficiente e orientação adequada para promover uma transformação química (Figura 4). Assim, quanto maior o número de colisões entre as moléculas reagentes, maior a velocidade da reação (Levine, 2009).

Figura 4: Representação de colisões entre moléculas.



Fonte: Cultura científica (2017).

Essa tendência é amplificada pela concentração das moléculas na solução; um aumento na concentração leva a um aumento na frequência de colisões e, conseqüentemente, na velocidade da reação (Atkins; Paula, 2006). A teoria cinética molecular também introduz o conceito crucial de colisões eficientes e ineficientes. Para que uma colisão seja considerada eficiente, não basta apenas que as moléculas colidam, a orientação correta e a energia adequada também são essenciais (Atkins; Paula, 2012). Uma colisão eficiente é aquela em que as moléculas se encontram na orientação espacial correta e possuem energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação (E_a), o que leva à formação do complexo ativado (Maron; Lando, 1974).

3.4 Energia de Ativação (E_a)

A Energia de Ativação (E_a), é a energia mínima necessária para que ocorra uma reação química, sendo o fator determinante da taxa de reação: quanto maior a E_a , mais lenta será a reação (Laidler, 1996b). Matematicamente, a dependência entre a E_a e a constante de velocidade (k) é quantificada pela Figura (5), a seguir:

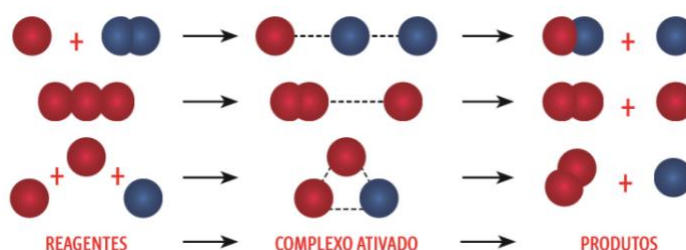
Figura 5: Equação de Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fonte: Autor

Onde (A) é o fator frequência, relacionado à frequência e oscilações das colisões, (R) é a constante dos gases e (T) é a temperatura (Levine, 2009). Reduzir a E_a é a função central do catalisador, pois acelera o processo sem que este seja consumido na reação global (Schmal, 2014a). A mudança na E_a altera o mecanismo da reação, influenciando a natureza e a energia do estado de transição ou complexo ativado (Maron; Lando, 1974), que representa um estado intermediário de alta energia que as moléculas reagentes devem alcançar antes de se transformarem nos produtos. A Figura (6), abaixo, representa essa transição de fases até o produto final:

Figura 6: Representação esquemática da transição de fases



Fonte: Autor.

A figura representa esquematicamente o mecanismo de uma reação química, evidenciando a formação do complexo ativado como etapa intermediária entre reagentes e produtos. Inicialmente, as moléculas reagentes colidem e, quando possuem energia suficiente e orientação adequada, formam um estado transitório instável, no qual ligações antigas começam a se romper enquanto novas ligações se formam. Esse estado corresponde ao ponto de maior energia do sistema. No contexto catalítico, a superfície do catalisador favorece essa etapa ao reduzir a energia de ativação, facilitando a conversão dos reagentes em produtos.

É possível notar que muitas reações catalisadas são exotérmicas, liberando calor durante sua execução (Gomes; Silva, 2020). Isso mostra o papel fundamental dos catalisadores não apenas na velocidade das reações, mas também na otimização da liberação de energia.

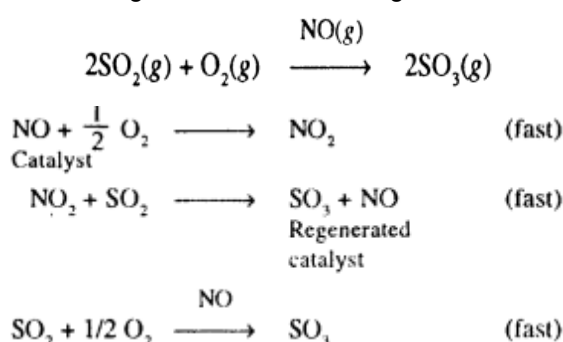
3.5 Tipos de Catálise

Para a aplicação prática e o estudo dos processos químicos, a catálise é

classicamente dividida em três categorias principais, a homogênea, heterogênea e enzimática. Baseadas no estado físico em que o catalisador e os reagentes se encontram (Laidler, 1996b). Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase (geralmente líquida ou gasosa). Embora ofereça alta seletividade, a dificuldade em separar o catalisador do produto final é uma limitação industrial (Atkins; Paula, 2006).

Estas reações podem ser explicadas com base na formação de compostos intermediários, um exemplo está representado abaixo na Figura (7):

Figura 7: Catálise homogênea.

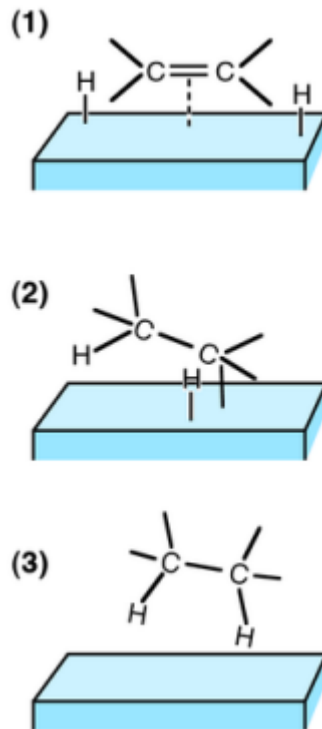


Fonte: Adaptado do Instituto Federal de Santa Catarina, 2025.

O catalisador combina com um dos reagentes para formar um intermediário. O composto intermediário sendo instável combina com o outro reagente para formar o produto. Por exemplo, a combinação de SO_2 e O_2 para formar SO_3 é um processo lento. No entanto, na presença de NO (catalisador), a reação se torna rápida.

Em contraste, a catálise heterogênea envolve o catalisador e os reagentes em fases separadas, sendo o exemplo mais comum um catalisador sólido interagindo com fluidos (Schmal, 2014a). A eficácia deste processo está intimamente ligada à área superficial do catalisador, pois a reação ocorre na interface do sólido (Atkins; Paula, 2012). A hidrogenação com catalisador heterogêneo, é um exemplo demonstrado na Figura (8):

Figura 8: Hidrogenação catalítica heterogênea.

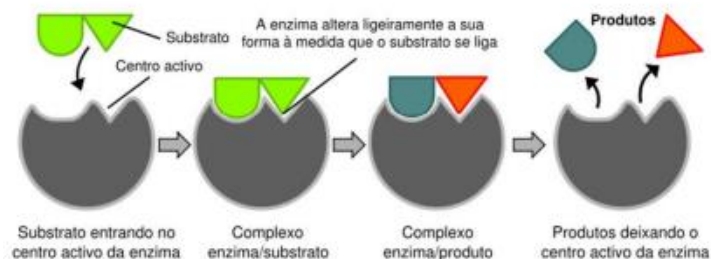


Fonte: Adaptado de Schmid, 2005.

A facilidade de separação é a principal vantagem da catálise heterogênea, tornando-a predominante em processos industriais como o hidrotratamento de óleos (Levine, 2009).

Além desses sistemas químicos, existe a catálise bioquímica ou enzimática, onde o catalisador é uma enzima, uma macromolécula proteica que acelera reações vitais nos organismos vivos (Lehninger, 2008). Assim como os catalisadores inorgânicos, as enzimas operam reduzindo a energia de ativação (E_a) das reações. A principal distinção das enzimas é sua extrema eficiência e seletividade, operando em condições brandas. A seguir na Figura (9) é apresentado um exemplo da catálise enzimática:

Figura 9: Modelo de chave-fechadura.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2019).

Embora funcionem em solução aquosa (semelhante à catálise homogênea), elas agem como nanossistemas, utilizando centros ativos específicos para facilitar interações moleculares (Atkins; Paula, 2006). A alta especificidade e a capacidade de operar em sistemas biológicos tornam a catálise enzimática crucial para o desenvolvimento de processos biotecnológicos e servem como um modelo ideal para a otimização de novos sistemas catalíticos na Química Verde. Conceitos importantes associados incluem a atividade catalítica, e seletividade, e o papel dos inibidores, que competem com a enzima para diminuir a velocidade reacional (Maron; Lando, 1974).

3.6 Suporte em Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina, é reconhecido como o material de suporte catalítico mais amplamente estudado e aplicado na indústria química, sendo base em processos como o hidrotratamento e o craqueamento catalítico (Schmal, 2014b). Sua popularidade decorre de suas propriedades intrínsecas, como a alta estabilidade térmica e mecânica, excelente resistência ácida/básica e, crucialmente, uma estrutura porosa altamente controlável.

A performance final do catalisador está intimamente ligada à fase cristalográfica e às propriedades texturais do suporte. Essas propriedades correspondem à área superficial específica, volume e diâmetro de poros, que influenciam a dispersão da fase ativa e a difusão dos reagentes até os sítios catalíticos. A caracterização textural por adsorção gasosa e a classificação de poros são amplamente descritas por Sing *et al.* (1982), referência clássica da IUPAC para determinação de área superficial e porosidade. Por essa razão, a rota de síntese é cuidadosamente controlada, sendo a transformação de precursores de alumínio em óxido um passo essencial. O processo de precipitação frequentemente envolve a formação inicial do hidróxido de alumínio, que se estabiliza na fase boemita. Conforme ilustrado na Equação 1, a transformação do sulfato de Al em hidróxido de Al, que precede a fase boemita, é um processo de precipitação que define as características estruturais primárias do suporte.

Equação 1: Transformação do sulfato de Al em hidróxido de Al na fase Boemita:



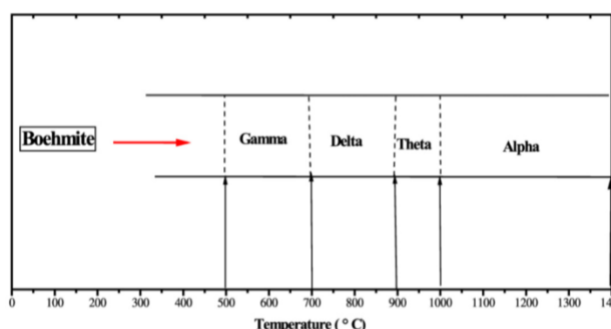
Esse hidróxido é então submetido à calcinação, um processo térmico de elevada importância que promove a transformação de hidróxido para óxido, removendo assim compostos voláteis, como a água, e controlando a porosidade. A Equação 2, a seguir ilustra essa transformação térmica que remove a umidade contida e forma a alumina:

Equação 2: Transformação do Hidróxido de Al em Óxido de Al:



O controle da temperatura e do tempo de calcinação é fundamental para obter a fase desejada, que, para a maioria das aplicações catalíticas de hidrotratamento, é a gama-alumina. Esta fase é altamente valorizada por sua estrutura gama que confere uma elevadíssima área superficial e porosidade, alcançando centenas de metros quadrados por grama. A Figura (10) abaixo, ilustra a transição de fases da alumina.

Figura 10: Transição de fases da alumina



Fonte: Abdou, Sabry e El-Faramawy (2022).

Essa grande área superficial é vital, pois é onde os metais serão depositados através do processo de impregnação. A estrutura porosa da gama-alumina atua garantindo uma excelente dispersão e acessibilidade dos sítios ativos.

3.7 Suporte em Alumina Modificada

A alumina pura, embora seja um suporte catalítico excelente, frequentemente necessita de modificação para otimizar suas propriedades texturais e ácidas/básicas, elevando o desempenho e a seletividade do catalisador final. A modificação da alumina, especialmente pela adição de óxidos promotores, como a sílica, tornou-se uma estratégia de alto nível e amplamente estudada para o desenvolvimento de

catalisadores heterogêneos para hidrotratamento e outras aplicações industriais (Jiang *et al.*, 2013).

A introdução de aditivos visa melhorar limitações da alumina pura, como a aglomeração da fase ativa metálica em altas temperaturas ou a baixa estabilidade estrutural. A sílica, em particular, é um dos aditivos mais eficazes. A incorporação da sílica na matriz de alumina contribui significativamente para a estabilização térmica da fase gama-alumina (Li *et al.*, 2021). A estabilização térmica é crucial, pois retarda a transição de fases menos porosas em altas temperaturas de calcinação, garantindo que o suporte mantenha sua elevada área superficial porosa e alta dispersão dos metais ativos, essenciais para a alta taxa de reação.

A introdução de sílica, em teores entre 5% e 10%, demonstra ser altamente efetiva. Essa presença interfere diretamente na morfologia e textura do precipitado durante a síntese. A elevação do pH da solução de síntese para próximo de 9 é estratégica, especialmente sob controle térmico moderado (70–80°C), pois favorece a formação da fase boemita como a estrutura dominante, conforme observado por Trueba e Trasatti (2005). Em essência, a sílica age como um espaçador estrutural e termicamente estável, prevenindo o colapso dos poros durante o tratamento térmico e permitindo que o catalisador atinja e mantenha uma área superficial otimizada para a deposição dos metais.

3.8 Catalisadores para Produção do HVO

A escolha e otimização desses catalisadores são o foco central de pesquisa e desenvolvimento industrial, pois determinam a eficiência e qualidade do produto final e o custo operacional. Na indústria, os catalisadores mais utilizados são baseados em sulfetos de metais de transição de alto desempenho, sendo os sistemas mais empregados o Níquel-Molibdênio (NiMo) e Cobalto-Molibdênio (CoMo), tipicamente suportados em gama-alumina (Muniraj *et al.*, 2015). Embora metais preciosos como Pd e Pt sejam altamente ativos, seu custo elevado limita seu uso industrial em larga escala.

O sistema NiMo é o mais relevante, sendo a área ativa composta pelas fases de sulfetos, que fornecem os sítios para a reação de hidrogenação, enquanto a alumina oferece a acidez necessária para quebrar as ligações C-O. Estudos de alto impacto têm demonstrado a eficácia desses sistemas em diferentes matérias-primas,

como o óleo de palma desodorizado, onde a otimização de temperatura e pressão de hidrogênio é crucial para a conversão em alcanos (EPE, 2021).

Além disso, a otimização de suportes, como a utilização de óxidos mistos, tem sido explorada para aprimorar a estabilidade e controlar a seletividade da reação. Estudos confirmam que óleos de terceira geração, como os lipídeos microbianos, são *feedstocks* excelentes, e sua composição de ácidos graxos exige catalisadores robustos que sejam eficientes na saturação e na remoção do oxigênio.

Contudo, apesar do amplo uso industrial, a literatura ainda carece de estudos aprofundados sobre a otimização específica deste catalisador para lidar com as características particulares do óleo microbiano derivado de resíduos sólidos urbanos. Nosso projeto visa preencher essa lacuna, desenvolvendo uma formulação modificada para maximizar a conversão desse *feedstock* de baixo custo em HVO de alta qualidade, contribuindo para a transição energética e a economia circular.

3.9 Óleo Microbiano

O óleo microbiano, também chamado *single-cell oil* (SCO), é um lipídio produzido por microrganismos oleaginosos, principalmente leveduras, fungos e microalgas, capazes de acumular 20–70% de sua massa seca em triacilgliceróis. Esses microrganismos convertem diversas fontes de carbono, incluindo resíduos industriais e hidrolisados lignocelulósicos, em lipídios cujo perfil é semelhante ao de óleos vegetais, com predominância de ácidos graxos na faixa C16–C18. A produção ocorre, em geral, sob excesso de carbono e limitação de nitrogênio, condições que direcionam o metabolismo celular para a síntese e o armazenamento de ácidos graxos. Dessa forma, o óleo microbiano apresenta grande potencial para aplicação na produção de biodiesel, biolubrificantes, ingredientes alimentícios e compostos de alto valor agregado, destacando-se pela independência de condições climáticas, alta produtividade e possibilidade de utilização de resíduos como matéria-prima (Ochsenreither *et al.*, 2016).

No presente trabalho, o óleo microbiano utilizado foi produzido no Laboratório de Bioprocessos, sob orientação do Prof. Dr. José Geraldo da Cruz Pradella, a partir do aproveitamento de um resíduo orgânico piloto, formulado de maneira controlada para simular a composição média de resíduos alimentares. Esse substrato foi preparado com proporções padronizadas das diferentes classes de materiais

orgânicos, de modo a manter uma composição próxima entre os lotes e preservar a mesma lógica de distribuição de nutrientes encontrada em resíduos alimentares reais.

A utilização desse “lixo modelo” em escala piloto foi uma etapa estratégica do trabalho, pois permitiu manter a proporcionalidade da matéria orgânica e buscar características mais próximas às que seriam obtidas a partir do lixo orgânico real, porém com maior controle experimental. Essa abordagem foi essencial neste primeiro momento para reduzir variações na composição do substrato, melhorar a reprodutibilidade do cultivo microbiano e possibilitar a obtenção de um óleo com padronização mais consistente, tanto em rendimento quanto em perfil lipídico. A partir dessa etapa controlada, torna-se mais seguro avançar futuramente para testes com resíduos orgânicos reais, naturalmente mais heterogêneos.

A padronização da composição do resíduo é, portanto, uma etapa fundamental, pois permite obter um óleo com características mais consistentes, além de gerar quantidade suficiente para os ensaios catalíticos e de conversão. Esse controle é particularmente importante para que a comparação com matérias-primas convencionais, como o óleo de soja, seja realizada de forma mais confiável.

A escolha desse óleo como matéria-prima está associada ao seu elevado potencial tecnológico e sustentável, uma vez que sua origem está vinculada à valorização de resíduos orgânicos, alinhando-se aos conceitos de economia circular e biorrefinaria. Além disso, análises preliminares indicaram que o perfil lipídico obtido apresenta semelhanças importantes com o óleo de soja, especialmente na distribuição de ácidos graxos de cadeia longa, o que reforça sua viabilidade como matéria-prima alternativa para processos de hidrotreamento e produção de combustíveis renováveis.

Dessa forma, a utilização desse óleo permite não apenas avaliar o desempenho catalítico frente a uma matriz lipídica não convencional, mas também explorar uma rota promissora para a conversão de resíduos em produtos de maior valor agregado, servindo como etapa preliminar para futuras aplicações com resíduos orgânicos reais.

3.10 Óleo Vegetal

Os óleos vegetais integram o rol dos mais importantes derivados dos produtos provenientes da agricultura. De acordo com o processo que são submetidos os óleos vegetais podem ser brutos, empregados em diferentes finalidades, ou refinados,

amplamente utilizados na alimentação humana, além de proporcionarem gorduras solidificadas também empregadas em larga escala pela indústria alimentícia. As principais matérias-primas de óleos vegetais ao redor do mundo compreendem: amendoim, azeitona (azeite de oliva), caroço de algodão, coco, colza (óleo de canola), girassol, palma (azeite de dendê), palmiste e soja. Os óleos de palma ou azeite de dendê, de soja, de colza ou canola e o de girassol, em ordem de importância, representam 87,7% da produção mundial obtidas nos anos de 2022 e 2023 (United States Department Of Agriculture [USDA], 2024.)

Em nosso projeto, o óleo de soja será empregado como referência comparativa para o óleo microbiano extraído dos resíduos sólidos urbanos orgânicos. A escolha se justifica pela notável similaridade na estrutura química dos ácidos graxos.

Tanto o óleo de soja quanto o óleo microbiano possuem ácidos graxos de cadeia longa com predominância de C16 e C18. Essa alta correlação de perfis entre os dois óleos é crucial, pois permite uma comparação direta e robusta no processo de hidrotratamento, facilitando a avaliação da viabilidade técnica e econômica do óleo microbiano como um substituto sustentável para a indústria de "Diesel Verde".

3.11 Hidrogenação

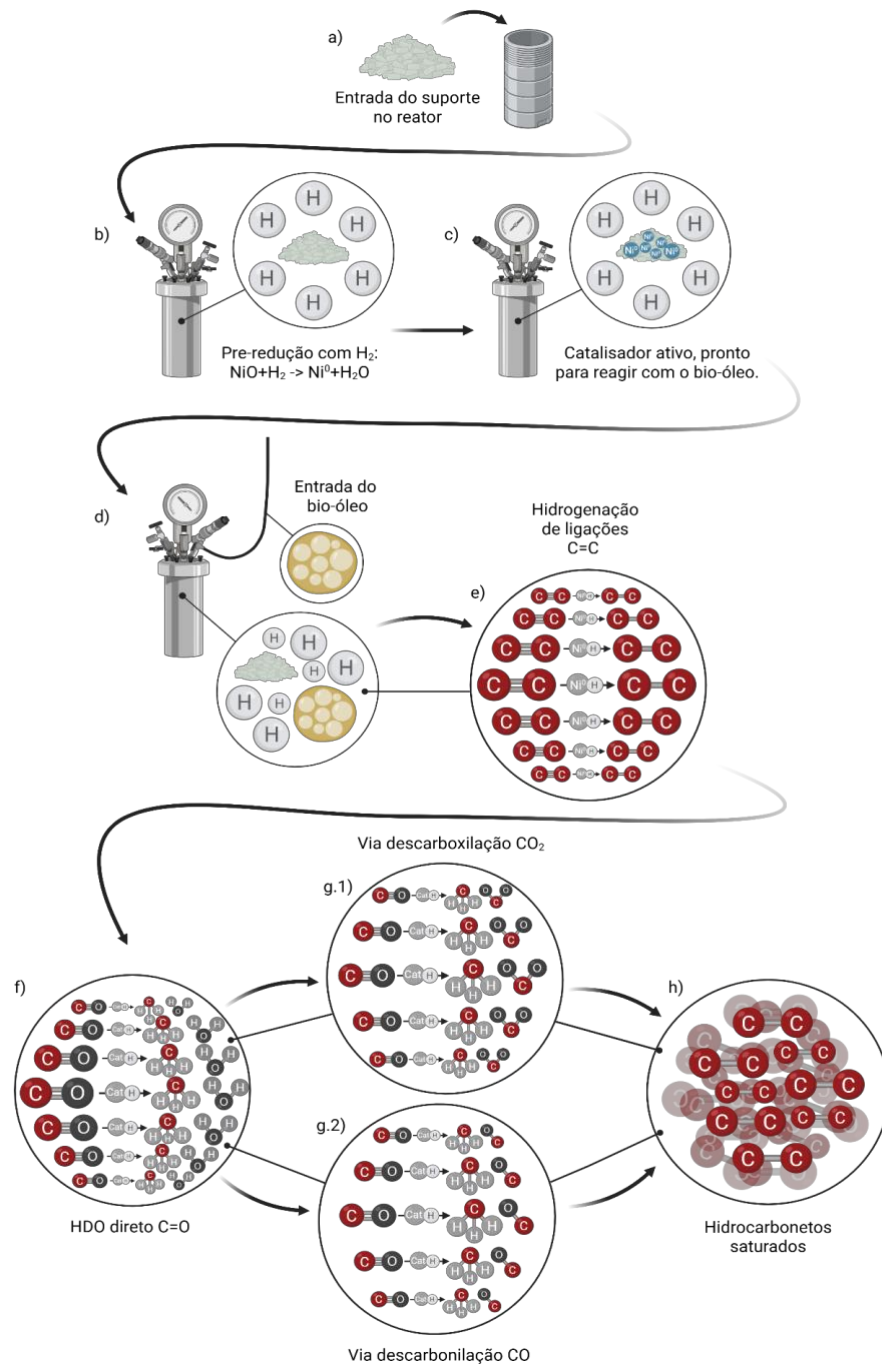
A valorização dos lipídeos microbianos, obtidos a partir dos resíduos sólidos urbanos orgânicos, representa um passo fundamental na economia circular e na busca por biocombustíveis avançados (Muniraj *et al.*, 2015). Esses óleos, ricos em ácidos graxos, são precursores ideais para a produção de Diesel Verde (HVO), através de um processo de hidrogenação catalítica. Esta rota tecnológica preferencial é o hidrotratamento catalítico, que resulta em um combustível de alta qualidade (Schmal, 2014b).

O processo envolve reações sob alta pressão de hidrogênio (H_2) e temperatura, utilizando catalisadores heterogêneos à base de metais suportados em alumina. As principais transformações que ocorrem são a hidrogenação (saturação das duplas ligações dos ácidos graxos) e a crucial desoxigenação dos ácidos graxos. Esta última remove o oxigênio da molécula, convertendo-a em hidrocarbonetos parafínicos puros, por meio de rotas como a hidrodessoxigenação (HDO), que libera H_2O , ou por descarbonilação/descarboxilação (DCO/DCC), que libera (CO) ou (CO_2) (Guzman *et al.*, 2010). A escolha do catalisador é vital, tipicamente NiMo ou CoMo suportados em

Al_2O_3 , pois ele deve promover a desoxigenação eficiente e minimizar a quebra excessiva das cadeias carbônicas (Anuar; Abdullah, 2016).

A Figura (11) a seguir, demonstra um fluxograma da rota do processo formação do HVO:

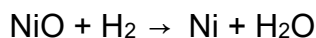
Figura 11: Fluxograma processo de formação HVO.



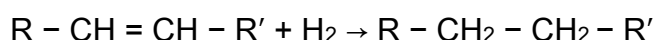
Fonte: Autor.

O processo inicia-se com a pré-redução do catalisador, etapa na qual as

espécies metálicas presentes na forma de óxidos são convertidas à fase ativa metálica sob fluxo de hidrogênio. Para o níquel, por exemplo:

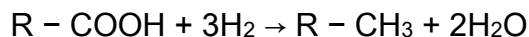


Após a ativação do catalisador, ocorre a adsorção do bio-óleo e do hidrogênio na superfície do material. A primeira etapa reacional geralmente envolve a hidrogenação das ligações insaturadas (C=C) presentes nos ácidos graxos ou compostos oxigenados:

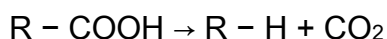


Essa etapa promove a saturação das cadeias carbônicas, aumentando a estabilidade do sistema.

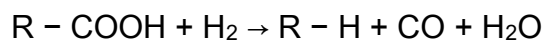
Em seguida, ocorre a remoção do oxigênio, etapa fundamental para a produção de hidrocarbonetos. A principal rota é a hidrodeoxigenação (HDO), na qual o oxigênio é removido na forma de água:



Paralelamente, podem ocorrer reações de descarboxilação, com formação de dióxido de carbono:

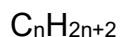


ou de descarbonilação, com formação de monóxido de carbono:



Essas rotas resultam na quebra do grupo carboxílico e na formação de cadeias parafínicas com um átomo de carbono a menos (nos casos de descarboxilação/descarbonilação).

Como produto final, obtêm-se predominantemente hidrocarbonetos saturados (parafinas):



Assim, o processo ocorre de maneira sequencial: (i) ativação do catalisador, (ii) hidrogenação das insaturações, (iii) remoção do oxigênio por HDO, descarboxilação ou descarbonilação e (iv) formação de hidrocarbonetos saturados, compatíveis com frações de diesel renovável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese do Suporte Catalítico

4.1.1 *Preparo de Soluções da Síntese*

Antes de iniciar o processo de síntese do catalisador modificado, diversas soluções precursoras foram cuidadosamente preparadas, pois a precisão na concentração e no pH é fundamental para controlar a morfologia da fase boemita e garantir a incorporação homogênea dos aditivos.

- Solução de Sulfato de Alumínio:

A primeira etapa envolveu a preparação da solução de sulfato de alumínio. Em um béquer de vidro de 2000 mL, foram pesados 350 g de sulfato de alumínio (Synth, lote 203841). Em seguida, adicionou-se 700 mL de água deionizada sob agitação magnética constante de 400 rpm à temperatura ambiente, mantendo-se nessas condições até a completa dissolução do sal. Após a dissolução, a solução foi filtrada utilizando um funil de Buchner para remover quaisquer impurezas sólidas. O volume final foi ajustado com água deionizada até 1140 mL. A solução resultante apresentou um pH ácido de 2,00 a 25°C, característica da dissolução deste sal.

- Solução de Hidróxido de Sódio (com aditivo):

A segunda preparação foi a solução de hidróxido de sódio, que servirá como agente precipitante e fonte do aditivo modificador (sílica). Em um béquer de vidro de 1000 mL, pesou-se 100 g de hidróxido de sódio (Neon, lote 34050), e o sal de silício foi adicionado para promover a modificação do suporte. A essa mistura, foram adicionados 600 mL de água deionizada e mantida sob agitação magnética de 400 rpm à temperatura ambiente até a dissolução total dos sólidos, como mostrado na Figura (13). O volume foi então elevado até 730 mL, com o cuidado de lavar o béquer para garantir a remoção quantitativa da solução. Devido à natureza da soda cáustica, a solução apresentou um pH básico de 14,00 a 25°C.

Figura 12: Fluxograma do processo de síntese.

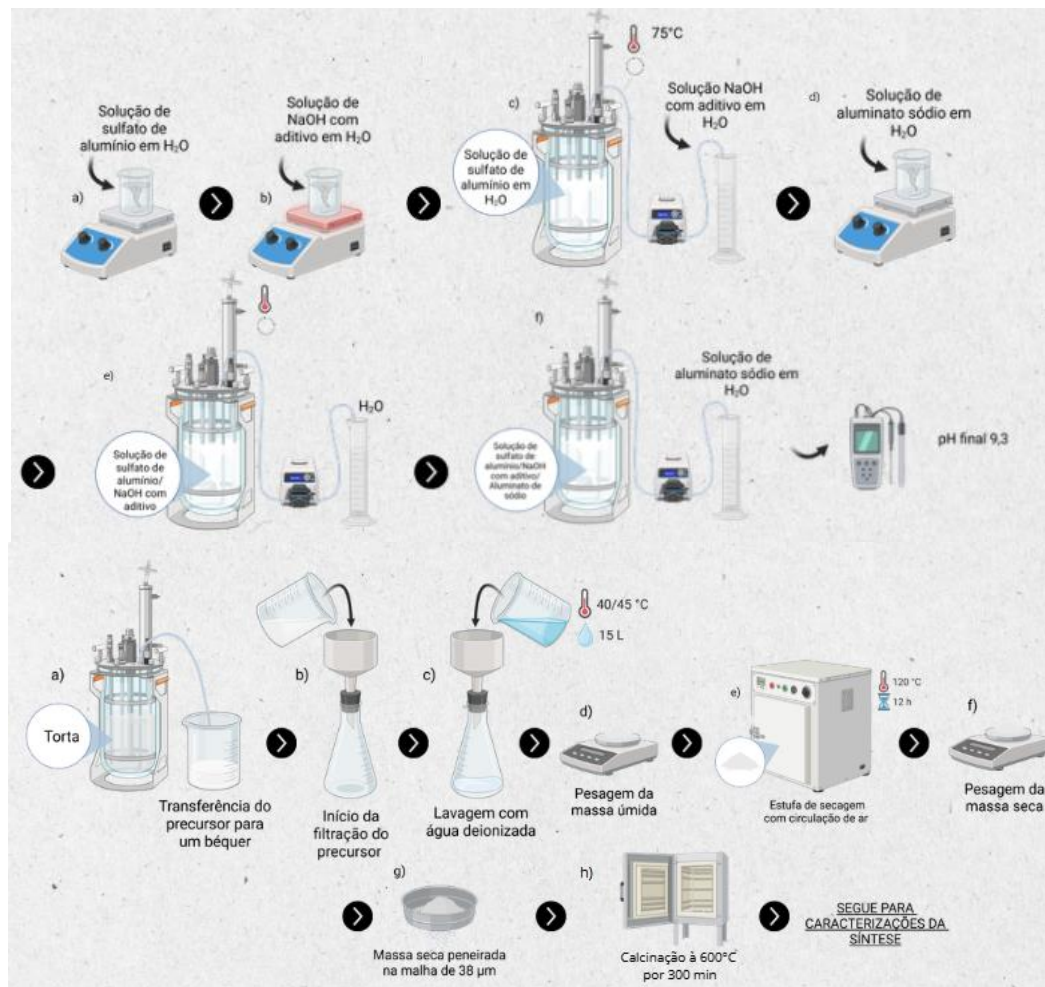


Figura 13: Dissolução e agitação magnética do hidróxido de sódio.



Fonte: Autor.

- Solução de Aluminato de Sódio:

Por fim, foi preparada a solução de aluminato de sódio. Essa solução foi previamente preparada em um béquer de plástico de 1000 mL, onde se pesou 92 g de aluminato de sódio (Sigma-Aldrich, lote STBK0986). A adição de 200 mL de água deionizada foi feita lentamente sob agitação magnética de 400 rpm e temperatura ambiente. Após a dissolução, a solução foi filtrada em um funil de Buchner. O volume final foi ajustado com água deionizada até 260 mL, e a solução apresentou um pH altamente básico de 14,00 a 25°C, refletindo a natureza do sal alcalino.

4.1.2 Preparo da Síntese

A síntese do suporte de catalisador foi realizada a partir de uma rota desenvolvida pelo LabCat (Petrobras), utilizando um agente modificador na alumina, com o objetivo de obter um precursor de alumina com propriedades texturais aprimoradas para aplicação como suporte catalítico. A principal diferença em relação ao suporte de alumina puro, está na composição final com 6% em massa de óxido de silício, com o intuito de melhorar a área superficial e o volume de poros do material final, conforme discutido na literatura científica.

A essa solução de sulfato de alumínio foi transferida para um reator de vidro encamisado, Figura (14), sob agitação inicial de aproximadamente 700 rpm. A temperatura do banho inicial foi de 80 °C.

Figura 14: Reator de Batelada.



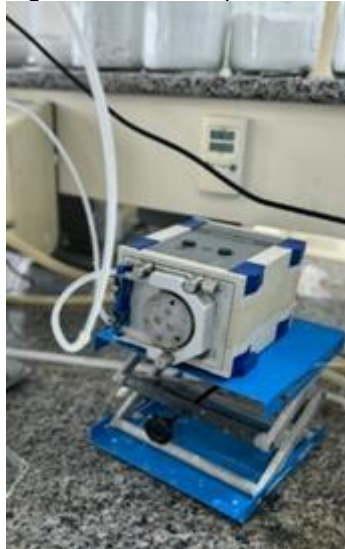
Fonte: Autor.

Quando a temperatura da solução chegou em torno de 75 °C, iniciou-se a

adição de hidróxido de sódio contendo 6% de sal de silício.

A solução de hidróxido de sódio contendo silício foi adicionada ao reator e então iniciada com auxílio de uma bomba peristáltica, Figura (15), com uma vazão em 11 mL/ min. Nesta primeira adição, o pH ficou em 3,00, a temperatura se manteve estável por volta dos 75 °C e o processo demorou uma hora.

Figura 15: Bomba peristáltica



Fonte: Autor

Logo após, foi adicionado 225 mL de água deionizada, durando cerca de 20 minutos, com seu pH final em 3,50. A partir desse momento, logo após a adição de água deionizada, foi preenchido a mangueira da bomba com a solução de aluminato de sódio.

Esse processo durou 10 minutos, finalizando com o pH estabilizado em 9,30, consumindo cerca de 180 mL de solução de aluminato, como mostra a Figura (16):

Figura 16: pH-metro com pH final.



Fonte: Autor.

Em seguida o reator foi esvaziado e a solução foi levada para ser filtrada e feito o processo de lavagem, onde 15 L de água deionizada a 40 °C. Para finalizar esse ciclo, o resíduo úmido foi pesado e constou em torno de 900 g, então foi levado para a estufa e foi seco à 120 °C durante 12 horas, como mostrado na Figura (17):

Figura 17 - Resíduo pós lavagem e massa úmida.



Fonte: Autor.

Após o tempo de secagem, o produto foi removido da estufa e resfriado a temperatura ambiente e então pesado, obtendo 110 g de massa seca de hidróxido de alumínio. A Figura (18), demonstra o resíduo após secagem:

Figura 18: Resíduo após secagem em estufa.



Fonte: Autor.

Em seguida foi realizado processo de seleção granulométrica, porém é preciso quebrar esses pedaços diminuindo a sua granulometria, sendo triturado em um moinho universal IKA M20 WERKE, Figura (19):

Figura 19: Moinho universal IKA – WERKE.



Fonte: Autor.

Após a moagem, foi utilizado uma peneira de análise granulométrica (Bronzinox) com abertura de malha de $38\mu\text{m}$ (Figura 20) , seguindo a norma técnica ISO 3310/1 (ISSO, 2016). Este processo, realizado manualmente, teve duração aproximada de duas horas.

Figura 20: Peneira bronzinox 38 μ m.



Fonte: Autor.

Figura 21: Processo de seleção granulométrica.



Fonte: Autor.

Desta forma, o hidróxido de alumínio é obtido com a granulometria ideal, estando pronto para seguir diretamente para a etapa de moldagem em pellets.

4.1.3 Caracterização da Síntese

Para a caracterização deste 45alumínio45 de 45alumínio, uma alíquota foi destinada ao processo de calcinação, onde foi pesado 4g do hidróxido de alumínio para a mufla FDG (Figura 22), à uma temperatura de 600 °C por 300 minutos.

Figura 22: Mufla FGD utilizada.



Fonte: Autor.

Com a amostra já calcinada, inicia-se a etapa de caracterização da resultante da síntese, sendo o BET (Brunauer-Emmett-Teller) o primeiro método de análise empregado.

- Brunauer-Emmett-Teller (BET):

O método BET onde possui multicamadas do adsorvado, além de medir a área específica, também o número de poros. Todos os gases de adsorvem sobre todas as superfícies, menos o He, onde a interação é fraca entre o sólido e o gás, conseguindo adsorver e dissolver a partir da temperatura. Alguns gases se dissolvem, tendo interação química sobre o sólido, com isso a energia tem uma ordem de reação química, exemplo o H sobre metal, o O₂ oxida os metais. Assim o BET utiliza a técnica de adsorção para calcular a área.

Como é conhecida a área da molécula de Nitrogênio (N₂), é feito:

$$\text{Área Total} = \text{Área N}_2 \times n^\circ \text{ de moléculas}$$

Cerca de 30/35% de todos os poros do material são preenchidos, sabendo assim o volume e diâmetro dos poros.

Portanto, essa amostra é levada para um tratamento térmico à 300 °C por 3 horas, esse processo consiste na retirada de umidade da amostra após calcinação em uma célula de quartzo envolvida em uma manta térmica (Figura 23), até terminar o processo e manter a temperatura ambiente.

Figura 23: Manta térmica para tratamento.



Fonte: Autor.

Após, é introduzido no BET, com o intuito de medir sua área específica e volume total de poros na amostra. Na análise terá um *filler* (bastão) para anular o volume morto da célula que seria lido durante o processo, em seguida é então colocado em um suporte para que será mergulhado em nitrogênio líquido e mantendo em torno de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante o processo, como mostrado na Figura (24):

Figura 24: Equipamento BET JWGB.



Fonte: Autor.

- Difração de Raios-X (DRX):

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é empregada para determinar a fase cristalina do material, comparando os padrões de difração obtidos com bancos de dados cristalográficos. O conhecimento exato das fases presentes é vital, pois a estrutura cristalina do suporte e do material ativo influencia diretamente a reatividade

e a estabilidade térmica sob condições operacionais.

A amostra em pó é bombardeada com um feixe monocromático de Raios X. Ao atingir o material cristalino, os átomos ordenados da amostra fazem com que o feixe de Raios X seja difratado em ângulos específicos. O detector do DRX (Figura 25), mede a intensidade dos raios difratados em função do ângulo. Cada substância cristalina possui um padrão de difração único (picos em ângulos específicos), que funciona como uma "impressão digital".

Figura 25: Equipamento de DRX.



Fonte: Autor.

O acompanhamento da evolução dos parâmetros analíticos obtidos em cada etapa de síntese do suporte catalítico (seca, calcinada, moldada e impregnada).

4.2 Moldagem do Suporte Catalítico

4.2.1 Preparo de Soluções da Moldagem

- Solução de Ácido Nítrico 3% m/m:

A preparação da solução de ácido nítrico (HNO_3) a 3% em peso (m/m), essencial como agente peptizante, responsável por estabilizar a suspensão por meio da protonação superficial das partículas, promovendo sua dispersão coloidal e envolveu etapas rigorosas de pesagem e diluição. Para uma massa total final desejada de 800g de solução a 3% m/m, calculou-se a necessidade de 24g de HNO_3

puro. Considerando-se o ácido nítrico concentrado com 65% de pureza, foram pesados 37g do reagente concentrado em um béquer de vidro de 500 mL, trabalhando-se sob a capela de exaustão. O volume restante de água deionizada necessário para completar os 800g foi medido.

O ácido pesado foi adicionado lentamente a aproximadamente 400 mL de água deionizada, que já estavam no béquer, sob agitação magnética de 300 rpm. A adição lenta durou cerca de 3 minutos para controlar a exotermia da diluição. O volume foi completado com a água deionizada restante, transferindo-se a solução para um balão volumétrico de 1000 mL, garantindo o volume final exato. O tempo total de dissolução e homogeneização, incluindo a adição lenta, foi de aproximadamente 10 minutos. A solução homogênea foi então armazenada para uso na etapa de moldagem.

Figura 26: Fluxograma processo de moldagem



Fonte: O Autor

4.2.2 Preparo da Moldagem

Em seguida é feito a etapa de moldagem do suporte, que foi iniciada com a introdução de 325 g de pó de alumina calcinada em um misturador do tipo sigma, equipamento amplamente utilizado na indústria de catalisadores para garantir homogeneidade na mistura e incorporação eficiente dos ligantes, Figura (27):

Figura 27: Processo de dispersão.

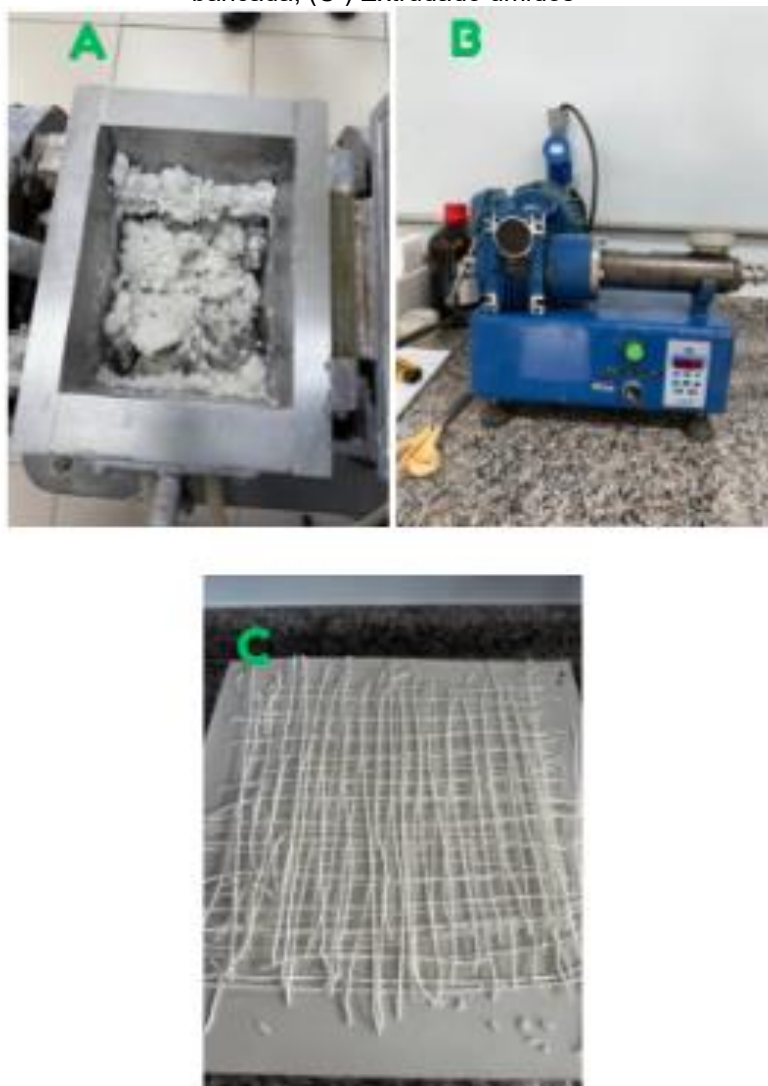


Fonte: Autor.

Durante a dispersão de partículas, foi empregada uma solução de ácido nítrico a 3% (p/p), que atua como agente dispersante, promovendo a dispersão das partículas e contribuindo para a plasticidade da massa. Ao todo, foram adicionados 422 g da solução ácida, o que permitiu a formação de uma massa moldável com coesão adequada para extrusão.

A mistura para o suporte catalítico foi inicialmente mantida sob agitação constante por 50 minutos em um misturador do tipo Sigma, tempo necessário para garantir a completa hidratação e ativação superficial da alumina, favorecendo a estruturação física do material. Em seguida, a massa foi transferida para uma extrusora de bancada equipada com ponteira de 2,5mm de diâmetro, onde foi extrudada continuamente, originando os corpos cilíndricos (extrudados) que compõem o suporte catalítico moldado, como mostrado na Figura (28):

Figura 28: Preparo do suporte moldado: (A) Misturador do tipo Sigma com a pasta; (B) Extrusora de bancada; (C) Extrudado úmidos



Fonte: Autor

O extrudado formado foi então cortado manualmente em dimensões padronizadas entre 3 e 5 mm (pellets). O corte foi realizado individualmente com o auxílio de um estilete, utilizando uma malha quadriculada como referência para garantir maior uniformidade dimensional. Em seguida, os pellets foram encaminhados para o tratamento térmico de calcinação, etapa essencial para a adequação do suporte às aplicações catalíticas.

No processo descrito, a mistura é calcinada em uma Mufla FDG sob os seguintes parâmetros: Temperatura de 600°C e tempo de 300 minutos (5 horas).

4.3 Impregnação do Suporte Catalítico

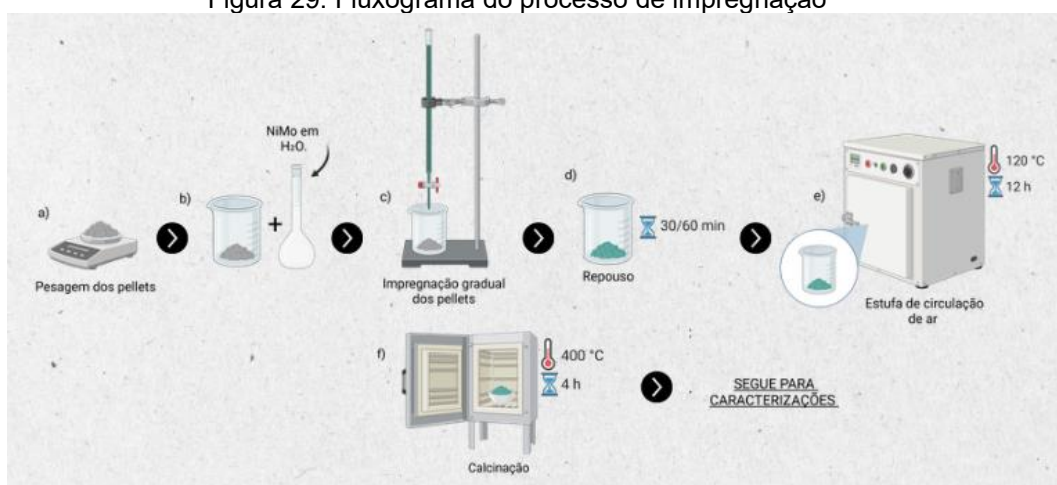
4.3.1 Preparo de Soluções da Impregnação

- Solução de Níquel e Molibdênio:

Para a preparação da solução precursora dos metais ativos do catalisador, o procedimento iniciou-se em um béquer de 20 mL. Foram pesados cerca de 1g de heptamolibdato de amônio (cujas massa é estequiometricamente equivalente a 21% de MoO_3 no catalisador final) e aproximadamente 1g de nitrato de níquel (correspondente a 4,5% de NiO no catalisador final). Ao se misturarem, os sais iniciam uma suspensão esverdeada com pH 5,08, indicando que os precursores metálicos encontravam-se parcialmente insolúveis nesse meio ligeiramente ácido.

Para solubilizar os metais, a mistura foi mantida sob agitação magnética e com monitoramento contínuo do pH. Adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) gota a gota até que o pH atingisse 10,00. A elevação do pH é crucial, pois promove a complexação e solubilização dos íons metálicos. O resultado dessa adição foi a transformação da suspensão esverdeada em uma solução azul límpida, evidenciando a completa dissolução dos precursores metálicos na forma de complexos amoniacaais. O volume total de hidróxido de amônio utilizado neste processo foi de 6mL. Esta solução límpida de NiMo está pronta para ser usada na etapa de impregnação do suporte de alumina.

Figura 29: Fluxograma do processo de impregnação



Fonte: O Autor.

4.3.2 Preparo da Impregnação

Com a solução precursora pronta, iniciou-se a etapa de impregnação do suporte, essencial para depositar os metais ativos na estrutura porosa da alumina modificada. Para isso, foi empregado o método de impregnação incipiente, (Figura 30), que é crucial para garantir a preservação da estrutura física do catalisador e a manutenção da área superficial do suporte.

Neste método, o volume exato da solução precursora é calculado para ser igual ao volume total de poros do suporte. Foram utilizados 12mL da solução de NiMo para a impregnação total de 20g do suporte de alumina extrudada.

Figura 30: Impregnação NiMo



Fonte: Autor.

4.3.3 Caracterização do Suporte de Alumina Modificada e Catalisador NiMo

Após a impregnação incipiente com a solução de Níquel-Molibdênio (NiMo), o material (suporte + metal) é submetido a uma série de análises para avaliar suas propriedades estruturais, composicionais e físicas.

- Resistência Mecânica (RM):

A Resistência Mecânica é uma propriedade físico-química essencial para a viabilidade industrial de qualquer catalisador heterogêneo. Ela é definida como a capacidade do material (pellets de alumina) de suportar forças de compressão ou cisalhamento sem sofrer desintegração ou deformação. Para o presente trabalho, foi

primordial testar a resistência mecânica do material em duas etapas: após a moldagem e impregnação. O monitoramento contínuo dessa propriedade garante que os pellets mantenham a integridade estrutural após a compactação e a incorporação dos metais NiMo. É de suma importância uma elevada resistência mecânica, visto que os catalisadores são projetados para permanecerem em reatores de grande escala por longos períodos.

Dentro desses reatores, eles estão sujeitos a condições severas de alta pressão, fluxo constante de fluidos e, em alguns casos, abrasão, o que pode levar à fragmentação. A quebra dos pellets resultaria na formação de finos, o que comprometeria a fluidodinâmica do leito catalítico, causando entupimentos e, conseqüentemente, a paralisação do processo industrial. Portanto, a avaliação da resistência mecânica não é apenas uma medida de qualidade, mas uma condição de estabilidade operacional que impacta diretamente a longevidade, o desempenho e a segurança do processo de conversão de óleo em diesel verde.

A análise foi realizada no equipamento Chantillon LTCM- 100, como mostrado na Figura 31.

Figura 31: Equipamento Chantillon LTCM- 100.



Fonte: Autor.

O teste de compressão foi conduzido em duplicata para assegurar a precisão estatística. Em cada batelada, foram analisados individualmente 25 pellets. Durante o teste, cada pellet é submetido a uma força de compressão, e o ponto de ruptura é identificado em um gráfico como o pico de break, que corresponde à força máxima

que o material suporta antes de se fragmentar. A realização do teste em duplicata é fundamental para obter uma média estatística representativa da resistência dos pellets. Ao calcular a média e o desvio padrão dos 50 valores de força de ruptura, é possível determinar a Resistência Média (Dureza) e avaliar a homogeneidade do lote. Um baixo desvio padrão indica que o processo de síntese e moldagem foi homogêneo, resultando em *pellets* com resistência consistente, validando assim a durabilidade necessária para aplicação no reator de hidrotratamento.

- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV e EDS):

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) analisa a estrutura superficial, morfologia e topografia do material. A técnica consiste em gerar um feixe de elétrons em alto vácuo que varre a amostra. Ao atingir a superfície, essa interação gera elétrons secundários que são detectados e usados para construir uma imagem de alta resolução, revelando detalhes microestruturais. Em amostras não condutoras, é feita uma metalização revestida com ouro/carbono, para garantir a qualidade da imagem. As micrografias geradas pelo MEV permitem visualizar a estrutura porosa do suporte de alumina, acompanhando visualmente a evolução do mesmo, desde os poros abertos presentes (após calcinação) até o preenchimento parcial destes espaços após a etapa de impregnação dos metais.

Complementarmente, a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é aplicada para a análise elementar, permitindo identificar e quantificar os metais impregnados na superfície do suporte, além de avaliar sua distribuição ao longo da estrutura. Para a realização da análise em MEV, as amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro, procedimento necessário para aumentar a condutividade elétrica do material e evitar o acúmulo de carga sob o feixe de elétrons, garantindo melhor qualidade de imagem e precisão na detecção elementar. A confirmação da presença e da dispersão uniforme dos metais ativos é essencial, uma vez que são essas fases metálicas que constituem os sítios catalíticos responsáveis pelas reações de hidrotratamento na ausência do metal, o suporte isolado não apresenta atividade catalítica significativa para tais reações.

Figura 32: Equipamento MEV/EDS.



Fonte: Autor.

- Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Individualmente Acoplado (ICP-OES)

A análise por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é um procedimento essencial para a quantificação precisa da composição elementar final do catalisador. Embora o EDX confirme a presença dos metais e sua dispersão superficial, o ICP-OES é uma técnica destrutiva e de maior precisão analítica, fundamental para confirmar os teores reais (bulk) de metais impregnados (Ni e Mo) e garantir a conformidade com a composição alvo do catalisador (NiMo/ γ -Al₂O₃). Essa é uma análise que fornece uma quantificação global mais exata do material, essencial para validar a eficácia da impregnação incipiente.

As amostras foram submetidas à digestão em frascos fechados utilizando água-régia e ácido fluorídrico, com aquecimento a 100°C em um bloco digestor da SCP Science. Este processo, realizado em duplicata, foi essencial para dissolver a matriz sólida (Al₂O₃) e garantir a completa solubilização de todos os elementos, preparando a amostra para a análise subsequente. A quantificação do Silício (Si) foi realizada separadamente por um método gravimétrico de fluoretação, também executado em duplicata. A leitura final dos elementos foi feita utilizando um Espectrômetro Ótico de

Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (Agilent, modelo 5800), com os resultados sendo expressos em porcentagem em massa (%), onde 1% = 10.000 ppm (mg/kg ou mg/L).

4.4 Caracterização do Óleo Vegetal e Microbiano

A primeira etapa de caracterização do óleo microbiano, foi a análise por Cromatografia Gasosa (CG). O principal objetivo desta análise foi identificar o perfil detalhado de ácidos graxos presentes no óleo de terceira geração. Para que essa caracterização fosse validada e relevante para a indústria de biocombustíveis, o óleo de soja industrializado também foi submetido ao mesmo protocolo analítico de Cromatografia Gasosa. Essa duplicidade é essencial, pois permite a comparação direta dos perfis de ácidos graxos com a referência do padrão FAME 37. Ao confrontar o perfil lipídico do óleo microbiano com o do óleo de soja (a referência comercial estabelecida para o "Diesel Verde"), é possível verificar a similaridade estrutural das cadeias carbônicas, confirmando a adequação do óleo microbiano como matéria-prima tecnicamente viável e promissora para o processo de hidrotratamento.

4.4.1 Transesterificação

A transesterificação do óleo de soja tem como objetivo a produção de biodiesel através da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), resultando em um biocombustível com propriedades físico-químicas compatíveis com as especificações normativas. Este estudo avaliou o processo utilizando cromatografia gasosa (CG), uma técnica analítica que identifica e quantifica FAMES para garantir o cumprimento dos padrões de qualidade. Componentes principais, como ácidos linoléico, oleico, palmítico e esteárico, foram analisados para determinar seu impacto nas propriedades do biodiesel, incluindo estabilidade oxidativa, viscosidade e fluidez em baixa temperatura. Os resultados confirmaram a eficiência do processo de transesterificação, resultando em um biodiesel cuja composição atende aos parâmetros especificados pelas normas da ANP e ASTM.

Para a realização das análises e preparações de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES), foram utilizados: óleo de soja comercial (como padrão de referência); óleo microbiano, metanol; álcool etílico absoluto (99.5%); clorofórmio; hexano; água destilada. As soluções preparadas incluíram: Solução de hidróxido de potássio

(14mol.L⁻¹;0,5mol.L⁻¹); Solução de ácido sulfúrico em metanol (12mol.L⁻¹); Solução de ácido clorídrico (0,5mol.L⁻¹); Solução de hidróxido de sódio (0,01mol.L⁻¹); Solução de iodeto de potássio (0,1mol.L⁻¹); e Tiossulfato de sódio (0,1mol.L⁻¹). Para as titulações, foram utilizados Solução de fenolftaleína e Solução éter-álcool (2:1) neutra.

- Obtenção da solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em metanol:

Foi preparada uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) em metanol com concentração de 12 mol.L. A quantidade de H₂SO₄ necessária foi calculada considerando a concentração desejada, a densidade e a massa molar do ácido. Após a dissolução no metanol, a solução foi armazenada para uso posterior.

- Transesterificação do óleo de soja (Preparação da mistura de reação):

A reação foi realizada em tubos de ensaio com tampa. O óleo de soja foi pesado e misturado com 5 mL de metanol, sendo a mistura agitada em um vórtex por 30 s (Figura 33). Em seguida, foi adicionada uma solução de hidróxido de potássio (KOH) a 14 mols/L (0,5 mL). O sistema foi levado a um banho-maria a 85 °C por 15 min, e depois resfriado à temperatura ambiente.

Figura 33: Amostra sendo agitada no vórtex.



Fonte: Autor.

Posteriormente, foi adicionada a solução catalisadora (0,58 mL de H₂SO₄ em metanol a 12 mol/L), com nova agitação em vórtex por 60 s e novo repouso no banho-maria a 85 °C por 15 min, seguido de resfriamento (Figura 34).

Figura 34: Adição da solução de H_2SO_4 em metanol e posterior agitação no vórtex e banho maria.



Fonte: Autor.

Para separar o biodiesel formado, foi adicionada uma mistura de hexano (2 mL) e água destilada (2 mL) ao tubo de ensaio (Figura 35).

Figura 35: Amostra depois da adição de hexano e água destilada.



Fonte: Autor.

Após agitação vigorosa no vórtex por 120 s, a amostra foi centrifugada a 1500 rpm por 120 s. A fase menos densa (cerca de 2/3 do volume), contendo o biodiesel purificado, foi coletada para análise (Figura 36).

Figura 36: Amostra após centrifugação e $\frac{2}{3}$ coletado.

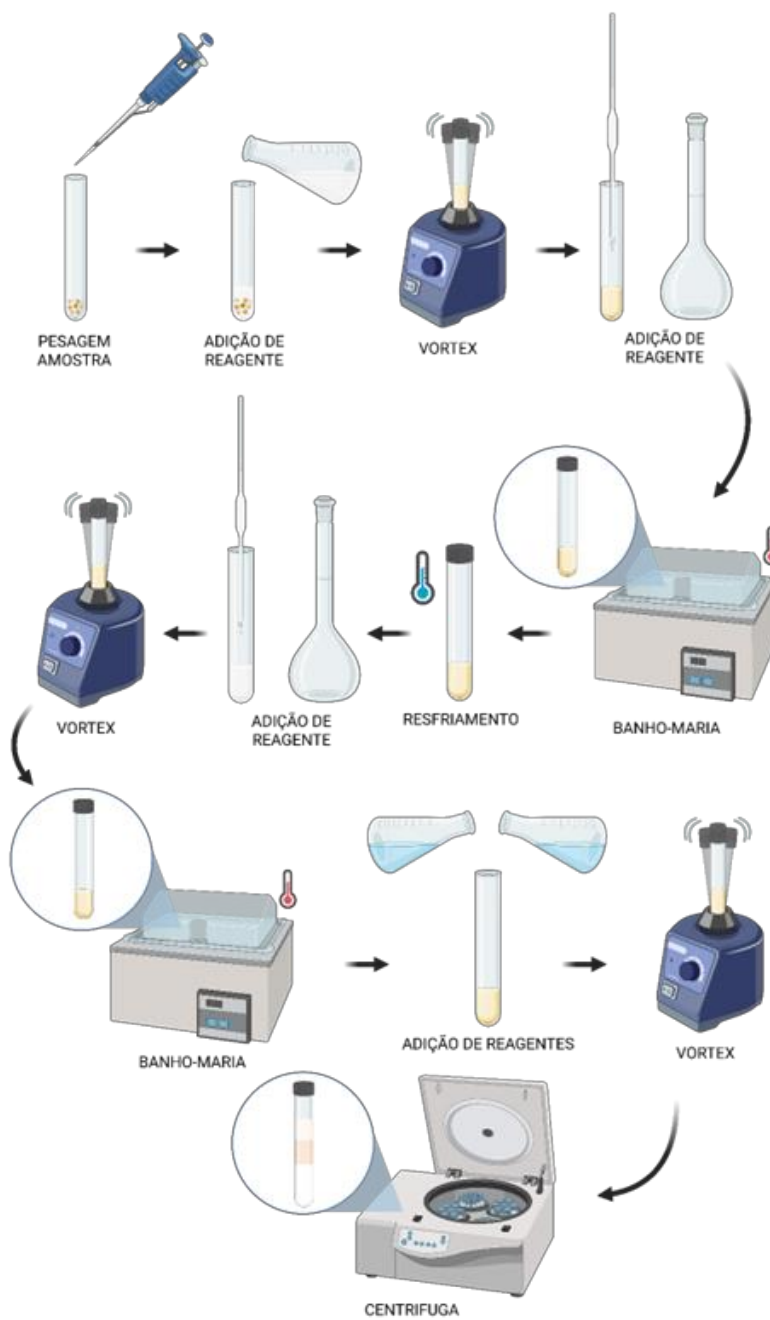


Fonte: Autor.

- Fluxograma do processo:

A seguir, Figura (37), apresenta-se o fluxograma do processo de transesterificação do óleo de soja, ilustrando de forma simplificada as principais etapas envolvidas na conversão do óleo vegetal em ésteres metílicos e glicerol, bem como os reagentes e produtos formados em cada fase da reação.

Figura 37: Fluxograma de transesterificação do óleo.



Fonte: Autor.

4.4.2 Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa (CG), é uma técnica analítica fundamental e amplamente utilizada para a separação, identificação e quantificação de compostos voláteis e semivoláteis em uma mistura (Skoog *et al.*, 2006). O processo baseia-se na

distribuição dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel. A separação ocorre devido à diferente interação de cada componente com a fase estacionária, resultando em diferentes tempos de retenção, que geram picos no cromatograma, a impressão digital da amostra.

No contexto do nosso projeto, a CG é primordial para a caracterização precisa da matéria-prima, o óleo microbiano. Faremos a análise para identificar o perfil de ácidos graxos presentes no óleo microbiano extraído do lixo orgânico urbano, comparando esse perfil com o óleo de soja industrializado. Além de permitir a visualização do tipo e o comprimento das cadeias de carbono, que influencia diretamente a eficiência do catalisador e a qualidade final do HVO.

Figura 38: Cromatógrafo Gasoso IP&D - UNIVAP.



Fonte: Autor.

Para assegurar a identificação correta utilizaremos o padrão FAME 37 como referência calibrada. Este padrão, composto por uma mistura conhecida de ésteres metílicos de ácidos graxos, permite determinar o tempo de retenção exato de cada componente. Ao comparar os picos da amostra com os do padrão, garantimos a identificação de todos os ácidos graxos, fornecendo a composição detalhada do nosso óleo e possibilitando a comparação direta com o óleo de soja, confirmando a validade

da referência escolhida.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel foram analisados por cromatografia gasosa, pela UNIVAP:

- IP&D-UNIVAP (SJC/SP): O cromatógrafo da marca PerkinElmer, modelo Clarus, estava equipado com uma coluna SP-2560 (100 m x 0,25 mm x 0,20 μm), com fase estacionária 100% cianopropilpolisiloxano. Essa fase, de alta polaridade, é indicada para separação de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e isômeros cis/trans. Permitindo maior separação de componentes devido ao maior percurso de interação, possibilitando uma análise mais detalhada.

No CG da UNIVAP as condições de operação, como temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste e tipo de detector (FID), foram ajustadas conforme os padrões de cada equipamento para garantir resultados consistentes. O forno foi programado com temperatura inicial de 140 °C, mantida por 5 min, seguida de um aquecimento de 2 °C min^{-1} até 240 °C, permanecendo nesse patamar por 45 min, totalizando aproximadamente 90 min de análise. O injetor (PSSI) operou a 260 °C no modo split, com razão de divisão de 20:1 e fluxo total de 14 mL min^{-1} . O gás de arraste foi mantido a 37 psi, correspondendo a uma vazão de 0,66 mL min^{-1} e velocidade linear de 16 cm s^{-1} . O detector de ionização em chama (FID) foi operado a 260 °C, com fluxo de ar de 450 mL min^{-1} e hidrogênio de 45 mL min^{-1} . As injeções foram realizadas manualmente com volume de 1 μL , e os sinais foram adquiridos a uma taxa de 12,5 pontos s^{-1} , com atenuação e faixa de resposta ajustadas para 1, e fator de calibração global igual a 1×10^6 . Foram realizados procedimentos de condicionamento e limpeza das colunas, seguidos da injeção do padrão FAME 37, que servirá como referência para a comparação dos resultados obtidos na cromatografia gasosa dos óleos.

4.5 REAÇÃO CATALÍTICA DO ÓLEO DE SOJA NO REATOR PARR (EQUIPAMENTO, PARÂMETROS)

4.5.1 Reator Parr

O Reator Parr (Figura 39), é um reator de batelada e desempenha um papel importante no desenvolvimento do catalisador NiMo para a produção de diesel verde,

pois é a ferramenta que permite a simulação precisa das condições industriais requeridas para a reação de hidrogenação.

Figura 39: Reator Parr.



Fonte: Autor.

Sua função central no projeto é promover a reação de Hidrogenação, para isso, o equipamento é indispensável por oferecer controle rigoroso sobre as três variáveis críticas da reação:

- Pressão de Hidrogênio: A reação exige a presença de gás hidrogênio sob alta pressão. O Reator Parr é projetado para suportar essas pressões elevadas, garantindo que o hidrogênio se dissolva de forma eficiente no óleo, sendo o reagente fundamental para remover oxigênio, nitrogênio e enxofre.
- Temperatura Elevada: O reator possui um sistema de aquecimento preciso que permite alcançar e manter as altas temperaturas necessárias para que a reação catalítica ocorra em uma taxa viável, superando a energia de ativação.
- Agitação Eficiente: Equipado com um sistema de agitação mecânica, o Parr garante a homogeneidade da mistura. Esta agitação é vital para maximizar o contato entre as três fases envolvidas (o óleo líquido, o gás H₂ e o catalisador sólido NiMo), o que é decisivo para a taxa de conversão.

Além de viabilizar a própria reação, o Reator Parr funciona como a principal ferramenta de otimização e avaliação. Ele permite testar a atividade catalítica (conversão do óleo), a seletividade (formação de diesel verde) e a estabilidade (durabilidade) do catalisador NiMo sob diferentes condições de operação, ajustando variáveis como temperatura, pressão e concentração.

4.5.2 Processo De Hidrogenação

O primeiro ensaio de hidrogenação foi conduzido no reator Parr, iniciando o processo fundamental de conversão de óleos em hidrocarbonetos. Este procedimento tem como objetivo a remoção de oxigênio (desoxigenação) e a saturação das ligações insaturadas dos ácidos graxos por meio da reação com hidrogênio gasoso sob condições elevadas de pressão e temperatura. Esta rota é amplamente empregada na indústria para a produção de biocombustíveis avançados e hidrocarbonetos renováveis, sendo tipicamente catalisada por metais suportados, como níquel e molibdênio (Schmal, 2014b).

A etapa inicial da experimentação concentrou-se no aprofundamento da compreensão teórica do processo e na busca de parâmetros reacionais na literatura para a hidrogenação do óleo de soja, que serve como análogo ao óleo microbiano. A análise bibliográfica estabeleceu a proporção entre reagente e catalisador: foi definida a utilização de 20g de óleo de soja para cada 1g de catalisador NiMo, cuja composição mássica é de 4,5% de NiO e 21% de MoO₃. Para determinar a pressão inicial ideal de hidrogênio (H₂), essencial para a estequiometria da reação, foi utilizada a equação dos gases ideais (3):

$$PV = nRT$$

Como o n (número de mols de gás) e o V (volume do reator) permanecem constantes durante o processo, podemos reescrever a equação na forma da relação de estado:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Onde:

- P₂ = 70 bar (pressão final desejada)
- T₂ = 350°C = 623 K (temperatura final)
- T₁ = 25°C = 300 K (temperatura ambiente)

Resolvendo para P₁:

$$P1 = P2 \times \frac{T1}{T2}$$

$$P1 = 70 \times \frac{300}{623}$$

$$P1 = \sim 33,7 \text{ bar}$$

Ou seja, a pressão inicial P_1 deveria ser aproximadamente 34 bar, para então ser elevada gradualmente até 70 bar ao longo do processo. Além disso, foi definido um setup de 300 rpm para a agitação durante o teste.

Após a definição dos parâmetros iniciais por meio de cálculos estequiométricos, procedeu-se à execução do teste de hidrogenação simultaneamente nos reatores 5 e 6. No primeiro ensaio as quantidades de reagente foram de 10g de óleo e 10g de hexano, por conta da falta de óleo para a duplicata, além de 1g de catalisador NiMo. Antes da introdução do hidrogênio, o sistema foi submetido a um procedimento de flush com nitrogênio, crucial para garantir a completa remoção do ar e prevenir a formação de misturas explosivas ou reações indesejadas. Em seguida, o hidrogênio foi introduzido e uma corrente de água foi circulada para o controle da temperatura e evitar o aquecimento excessivo do reator. No software de controle, foram configurados limites de segurança rigorosos para o monitoramento da reação. A temperatura máxima foi limitada a 360°C e a pressão máxima a 100 bar. O sistema de segurança foi programado para desarmar automaticamente cada reator caso esses limites fossem atingidos. Contudo, não foi necessária a intervenção do sistema de segurança, pois a pressão de trabalho se manteve estável em 70 bar durante todo o processo. Com os parâmetros ideais atingidos, os reatores permaneceram operando por 4 horas, garantindo que a reação de hidrogenação ocorresse de maneira completa.

Na segunda etapa, foi realizado o teste utilizando 20 g de óleo microbiano, sendo possível abastecer apenas um reator, em função da limitada disponibilidade de óleo obtido no processo de extração. Apesar disso, foram mantidos os mesmos parâmetros reacionais previamente estabelecidos, bem como a utilização de 1 g do catalisador NiMo, a fim de garantir a comparabilidade dos resultados.

4.5.3 Caracterização por Cromatografia Gasosa Acoplada à Composição dos Alcanos (CG-MS)

A Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), que será realizada pela USP, é a técnica analítica de ponta e de alta precisão fundamental para atestar a qualidade e a composição do Diesel Verde (HVO), produzido. O GC-MS funciona como um sistema duplo: a Cromatografia Gasosa (GC) atua primeiramente, separando os complexos componentes do HVO (os alcanos) com base em suas diferentes interações com a coluna. Em seguida, a Espectrometria de Massas (MS) entra em ação, identificando e quantificando cada composto com base em seu padrão único de fragmentação, funcionando como uma "impressão digital" molecular. A importância final dessa análise para o seu projeto é tripla e crítica.

Primeiro, o GC-MS confirma o sucesso da conversão, verificando se o processo de hidrogenação converteu totalmente os materiais orgânicos precursores nos alcanos desejados, e atesta a pureza do HVO ao quantificar possíveis resíduos ou subprodutos. Segundo, a análise determina a distribuição exata das cadeias carbônicas dos alcanos no produto. Essa distribuição define diretamente as propriedades de desempenho do combustível, como o número de cetano e o ponto de névoa, essenciais para que o HVO atenda às especificações de mercado.

Por fim, o GC-MS é o método pelo qual se avalia a seletividade e a eficácia do catalisador NiMo. Os dados quantitativos obtidos permitem verificar se o catalisador gerou a proporção ideal de alcanos, minimizando o craqueamento e comprovando, cientificamente, que o catalisador desenvolvido é viável para a produção de um diesel verde de alta qualidade.

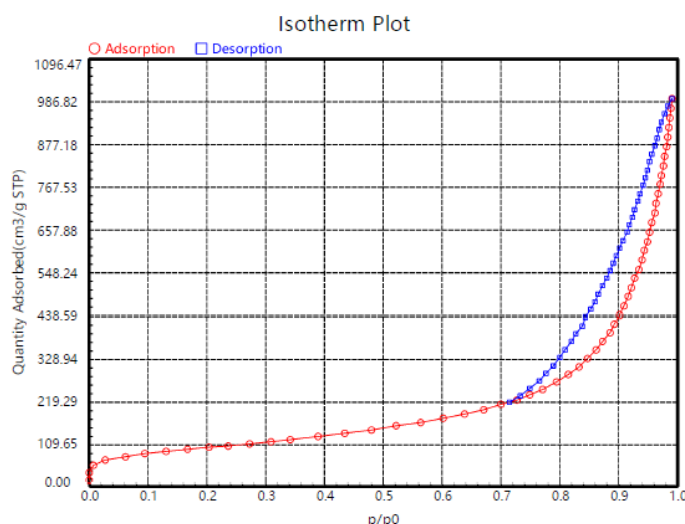
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise da Área Superficial Específica e Número De Poros (BET)

Ao finalizar o processo, obtivemos uma área de $370,44 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume total de poros $1,504 \text{ cm}^3/\text{g}$ para a etapa de síntese, com isso tendo um resultado bom, podendo dar continuidade às próximas etapas.

O equipamento disponibiliza o gráfico de Isoterma Plot da etapa de síntese:

Figura 40: Isoterma de adsorção–dessorção de N_2 da amostra sintetizada.



Fonte: Autor.

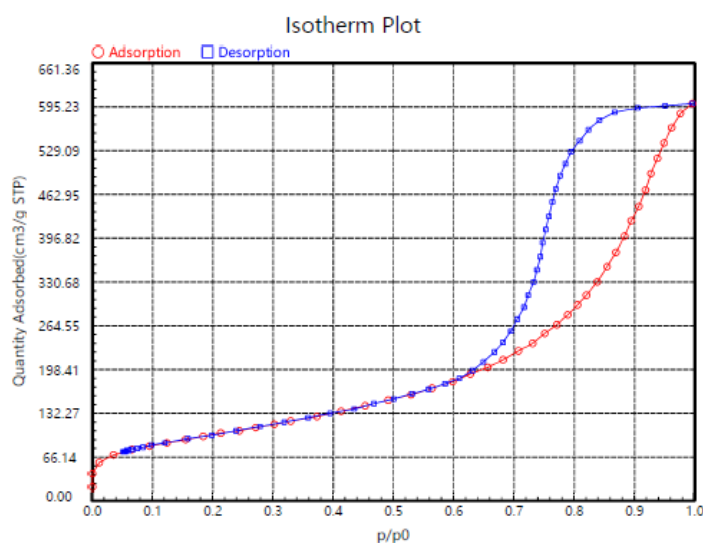
Após a etapa de moldagem, é conduzida uma nova análise de BET, em relação aos resultados obtidos antes da moldagem, assegurando que o suporte mantenha as características físico-químicas desejadas para a aplicação catalítica. Obtivemos uma área de $363,56 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume total de poros $0,923 \text{ cm}^3/\text{g}$.

É um fenômeno esperado e comum que a área superficial e o volume de poros de um suporte catalítico, como a alumina, apresentem uma redução após a etapa de moldagem. Isso ocorre devido à compactação das partículas durante o processo de extrusão e moldagem, o que leva ao colapso ou preenchimento de alguns poros e à diminuição dos espaços intersticiais, impactando diretamente os parâmetros texturais obtidos pela análise BET, especialmente a área superficial específica, o volume total

de poros e o diâmetro médio de poros, que são determinantes para a dispersão da fase ativa e para a difusão dos reagentes até os sítios catalíticos. A redução desses parâmetros é monitorada para garantir que o suporte finalizado ainda possua uma área superficial ativa suficiente para a impregnação eficiente dos metais e o desempenho catalítico ideal.

O equipamento disponibiliza o gráfico de Isoterma Plot da etapa de moldagem:

Figura 41: Isoterma de adsorção–dessorção de N₂ da amostra moldada.



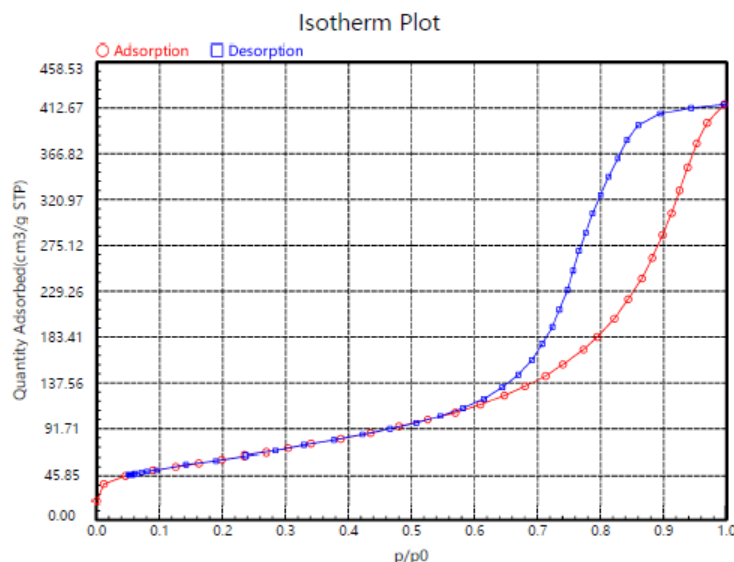
Fonte: Autor.

Mesmo após a etapa de moldagem, manteve predominantemente sua estrutura mesoporosa. O resultado confirma a adequação textural do material para a subsequente impregnação dos metais ativos e para o uso em catálise heterogênea, pois a mesoporosidade é crucial para o eficiente transporte de massa durante a reação.

Por fim, foi realizada a análise de BET na etapa pós-impregnação, com o objetivo de confirmar se o catalisador está apto para uso. O resultado obtido indicou uma área superficial de 227,72 m²/g e um volume total de poros de 0,638 cm³/g.

O equipamento disponibiliza o gráfico de Isoterma Plot da etapa de pós-impregnação:

Figura 42: Isoterma de adsorção–dessorção de N₂ da amostra pós- impregnação.



Fonte: Autor.

O gráfico exibe uma curva característica do Tipo IV, com um laço de histerese acentuado na região de P/P_0 (pressão relativa) superior a 0,6. Esta isoterma confirma que o catalisador (NiMo/ γ -Al₂O₃) manteve a estrutura mesoporosa após a impregnação dos metais ativos. Segundo a classificação da IUPAC, isotermas do Tipo IV são típicas de materiais com poros na faixa de 2 a 50 nm, nos quais ocorre condensação capilar nos mesoporos, fenômeno responsável pelo laço de histerese observado. Esse comportamento indica que a estrutura porosa do suporte foi preservada, garantindo adequada área superficial e acessibilidade aos sítios ativos, fatores essenciais para favorecer a difusão dos reagentes e otimizar o desempenho catalítico em processos de hidrotratamento. A manutenção da mesoporosidade é crucial, pois indica que a deposição dos metais foi bem-sucedida, sem causar o colapso estrutural do suporte, assegurando assim um sistema de poros eficiente para a difusão de reagentes e o desempenho catalítico ideal.

As Tabelas apresentam, a seguir, um comparativo da evolução dos parâmetros analíticos obtidos com o BET ao longo das distintas etapas de produção do catalisador.

Tabela 1: Alumina com aditivo (Si)

ETAPA	Área Específica Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cc/g)	Diâmetro de Poros (Å)
Síntese	370	1,50	162
Moldagem	363	0,92	101
Impregnação	228	0,64	102

Tabela 2: Ref. Alumina LabCat sem aditivo

ETAPA	Área Específica Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cc/g)	Diâmetro de Poros (Å)
Síntese	271	0,65	95
Moldagem	234	0,68	89
Impregnação	174	0,36	82

Tabela 3. Catalisador comercial NiMo/ γ - Al₂O₃

Cat.Comercial	Área Específica Superficial (m ² /g)	Volume de Poros (cc/g)	Diâmetro de Poros (Å)
Resultados	169	0,24	66

Quando comparamos os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros, fica evidente o efeito positivo da adição de silício na alumina.

Na etapa de síntese, a alumina com aditivo apresentou 370 m²/g, enquanto a

alumina de referência sem aditivo apresentou 271 m²/g. Esse aumento mostra que a presença de sílica favoreceu a formação de uma estrutura mais aberta e mais desenvolvida texturalmente.

Esse comportamento também se manteve nas etapas seguintes. Após a moldagem, a área superficial permaneceu elevada, em 363 m²/g, enquanto a amostra sem aditivo caiu para 234 m²/g. Isso sugere uma maior estabilidade estrutural do suporte modificado, mesmo após etapas de processamento que normalmente causam colapso parcial dos poros.

Após a impregnação, ainda observamos uma superioridade importante: 228 m²/g para a alumina com Si, contra 174 m²/g para a referência. Essa manutenção de área é muito relevante porque indica maior disponibilidade de superfície para dispersão das fases ativas de Ni e Mo.

Além disso, o volume de poros também foi superior em todas as etapas, principalmente na síntese, com 1,50 cm³/g, mais que o dobro da alumina sem aditivo, que apresentou 0,65 cm³/g. Isso favorece a difusão das moléculas de óleo e hidrogênio, reduzindo limitações de transferência de massa durante a reação.

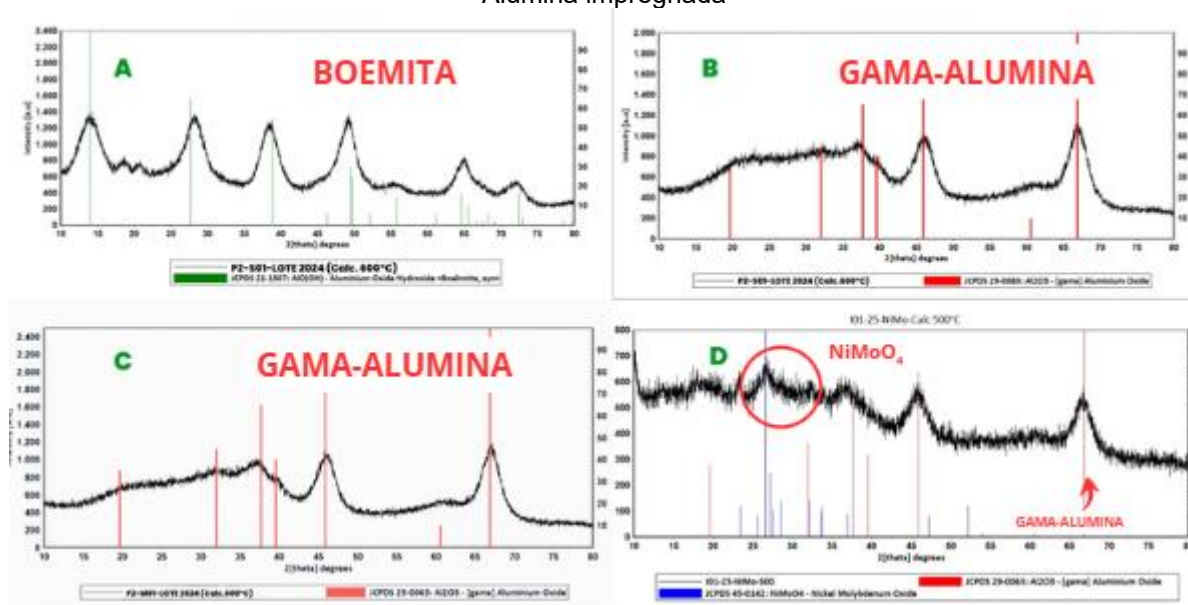
O mesmo perfil foi observado para o diâmetro médio de poros, que se manteve mais elevado na alumina modificada, chegando a 162 Å na síntese, frente a 95 Å na referência.

Quando comparamos com o catalisador comercial NiMo/ γ -Al₂O₃, que apresentou 169 m²/g, observamos que mesmo após a impregnação nosso suporte com Si ainda manteve 228 m²/g, indicando uma textura bastante promissora e competitiva.

De forma geral, esses resultados confirmam que a adição de Si promoveu melhor organização estrutural, maior estabilidade térmica e melhor preservação da porosidade, características desejáveis para aplicação em hidrotratamento.

5.2 Análise de Difractometria de Raios-X

Figura 43: DRX de aluminas. A) Alumina seca; B) Alumina calcinada; C) Alumina moldada; D) Alumina impregnada



Fonte: Autor.

Na análise por Difração de Raios X (DRX), a identificação das fases cristalinas foi realizada por meio da comparação dos picos experimentais com as fichas do banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), atualmente incorporado ao banco PDF do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Esse procedimento consiste em confrontar as posições (2θ), intensidades relativas e espaçamentos interplanares (d) obtidos experimentalmente com padrões cristalográficos de referência.

Para a amostra após a etapa de síntese, utilizou-se como base a ficha JCPDS 21-1307, referente ao $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmita), permitindo confirmar a formação dessa fase intermediária a partir do hidróxido de alumínio. A concordância entre os picos característicos da boehmita e o difratograma experimental evidenciou que a etapa de envelhecimento e tratamento térmico inicial foi conduzida adequadamente.

Após a calcinação, a identificação da fase foi realizada com base na ficha JCPDS 29-0063, correspondente à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, confirmando a transformação estrutural esperada e demonstrando que o catalisador permaneceu na fase gama após o tratamento térmico. A manutenção dessa fase é fundamental, pois a γ -alumina

apresenta elevada área superficial e estrutura mesoporosa, características essenciais para aplicações catalíticas.

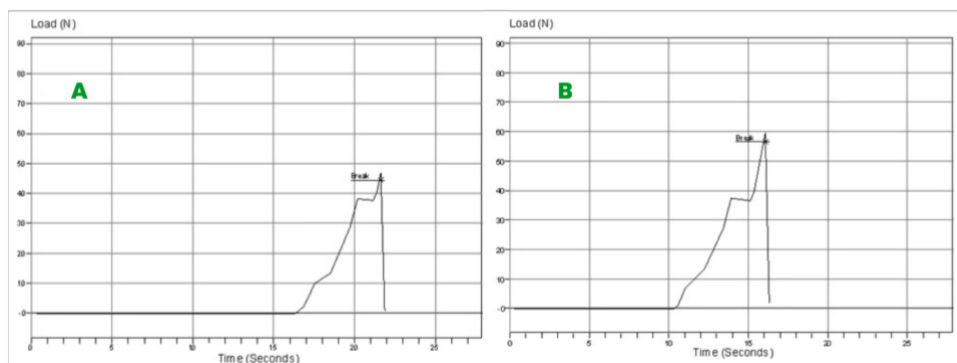
5.3 Resistência Mecânica

A Tabela (4) apresenta, a seguir, um comparativo da evolução dos parâmetros de resistência mecânica:

Tabela 4: Comparativo de resultados RM

ETAPA	RM (N)
MOLDAGEM	23 ± 7
IMPREGNAÇÃO	27 ± 4

Figura 44: Comparativo de quebra entre A) moldagem e B) impregnação



Fonte: Autor

Tabela 5: Ref. Catalisador comercial

Cat. Comercial	RM (N)
Resultado	17 ± 4

A resistência mecânica dos pellets foi determinada em termos de força de ruptura (N), em vez de tensão (MPa), devido às características geométricas irregulares das amostras. Diferentemente de corpos de prova padronizados utilizados em ensaios mecânicos convencionais, os pellets catalíticos apresentam variações de diâmetro, espessura e possível ovalização, o que dificulta a determinação precisa da área de seção transversal necessária para o cálculo de tensão. Assim, a medição direta da força máxima aplicada até a fratura é amplamente adotada para materiais particulados e catalisadores moldados, conforme discutido por ASTM D4179 e por estudiosos da área de caracterização mecânica de catalisadores (ASTM, 2011; Le Page, 1987).

Além disso, a literatura destaca que pequenas variações dimensionais entre pellets podem introduzir dispersão nos resultados experimentais, uma vez que diferenças de espessura e defeitos internos afetam a distribuição de tensões durante o ensaio de compressão uniaxial (Le Page, 1987; Ertl; Knözinger; Weitkamp, 2008). Dessa forma, embora a resistência expressa em Newton seja adequada para comparação prática entre amostras, deve-se considerar que a heterogeneidade geométrica constitui uma fonte inerente de espalhamento dos dados.

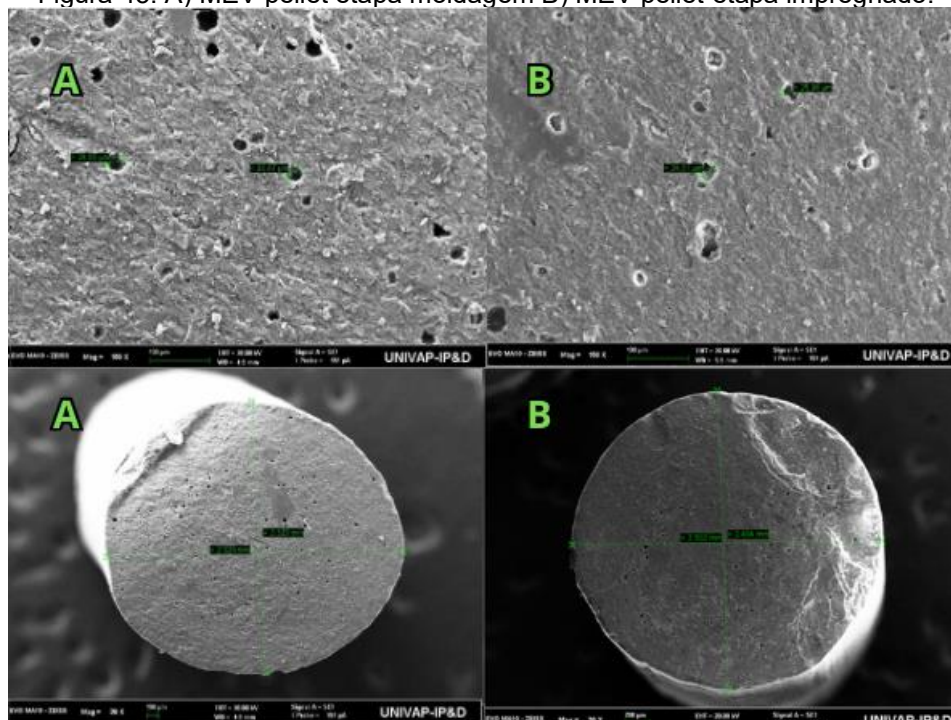
O material moldado apresentou uma resistência média de 23 ± 7 N, enquanto o catalisador impregnado exibiu uma resistência superior, de 27 ± 4 N. Essa melhora indica que a deposição dos metais contribuiu para o reforço estrutural da matriz porosa da alumina, possivelmente por promover maior coesão entre as partículas após a etapa de secagem e calcinação.

Quando comparado ao catalisador comercial de referência, que apresentou resistência média de 17 ± 4 N, observa-se que o material desenvolvido neste trabalho apresentou valores substancialmente superiores. Essa diferença demonstra a elevada robustez mecânica do suporte sintetizado e do catalisador final, evidenciando grande potencial para aplicação em leitos fixos, onde o material é submetido continuamente a altas pressões, atrito entre partículas e fluxo intenso de reagentes.

Esse resultado é essencial para a viabilidade industrial do catalisador, pois comprova que o material possui resistência suficiente para suportar as condições severas de operação no reator, minimizando problemas como quebra dos pellets, geração de finos, aumento da perda de carga e desativação prematura do leito catalítico. Dessa forma, espera-se maior estabilidade operacional, maior vida útil do catalisador e melhor desempenho contínuo do processo.

5.4 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV)

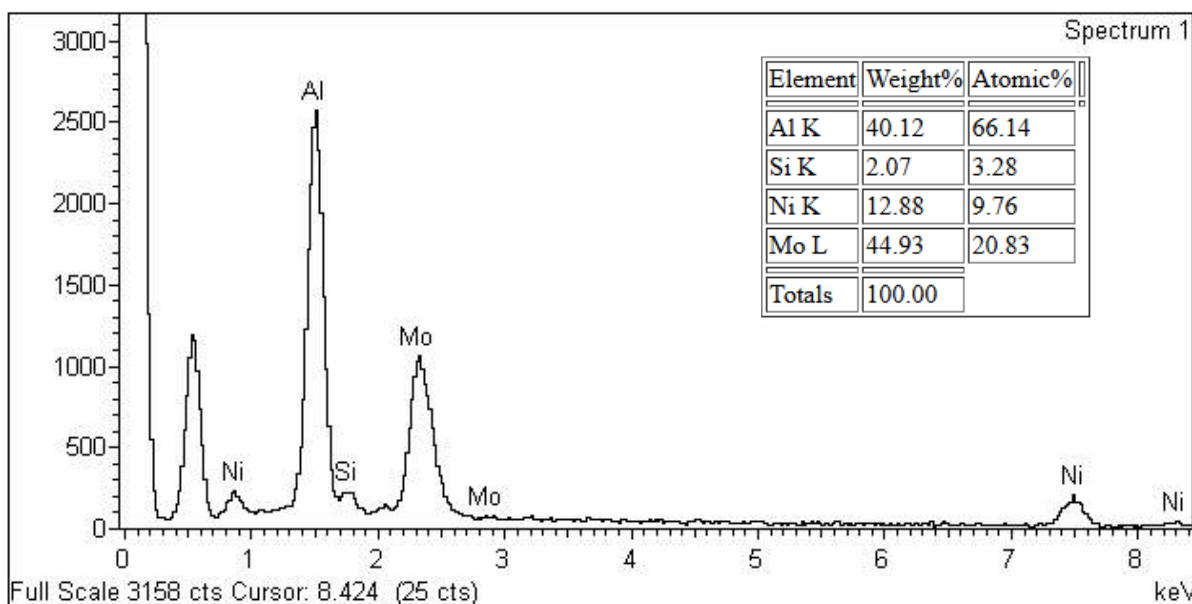
Figura 45: A) MEV pellet etapa moldagem B) MEV pellet etapa impregnado.



Fonte: Autor.

A análise das micrografias obtidas no MEV (Figura 45), permitem uma comparação da morfologia do suporte catalítico nas diferentes etapas do processo. A comparação entre o Lado A (suporte pós-moldagem) e o Lado B (catalisador pós-impregnação) revela uma sutil, mas significativa alteração na textura superficial. No Lado A, a superfície apresenta maior rugosidade e uma distribuição de poros abertos ligeiramente mais evidente. Em contraste, o Lado B exibe uma superfície discretamente mais homogênea, o que é um indicador claro de que a impregnação foi bem-sucedida. A deposição e a subsequente calcinação dos metais ativos (NiMo) resultaram no preenchimento parcial da área superficial e dos poros, confirmando a efetiva incorporação dos sítios ativos na estrutura do suporte. Adicionalmente, as imagens de seção transversal confirmam que a integridade dimensional e mecânica dos pellets foi preservada após a impregnação, fator crucial para a aplicação em reatores industriais.

Figura 46: Resultado EDS.



Fonte: Autor.

A análise de EDS (Figura 46), confirmou a composição elementar do catalisador final pós-impregnação. Observa-se inicialmente um pico associado ao ouro (Au), decorrente da metalização prévia da amostra, realizada por deposição de uma fina camada desse metal para aumentar a condutividade elétrica e evitar o carregamento superficial durante a análise. Os resultados demonstram a presença predominante de Alumínio (Al), que constitui o suporte, além de quantidades adicionadas de Silício (S). O sucesso da etapa de impregnação foi confirmado pela detecção dos metais ativos: Níquel (Ni), com 12,88% em peso, e Molibdênio (Mo), com 44,93% em peso. Em suma, a análise EDX foi crucial para esta fase do projeto, pois comprovou a incorporação efetiva e qualitativa dos metais Ni e Mo sobre o suporte de alumina, validando a formulação e a metodologia de síntese utilizadas para o preparo do catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃.

5.5 Análise de Espectrometria de Emissão Atômica dom Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A Tabela (6) a seguir mostra os índices de metais obtidos por ICP-OES,

validando a composição final do catalisador.

Tabela 6: Índice de metais por ICP-OES.

Amostra	Resultado	Al (%)	Mo (%)	Ni (%)	Si (%)
1-pellets P2-I01-25	1	35,46	5,23	1,28	6,46
	2	35,80	5,24	1,27	6,63
2-pó P2-I01-25	1	30,40	11,51	2,79	4,68
	2	31,39	11,51	2,80	4,31

Fonte: Autor.

A análise por ICP-OE demonstrou que o catalisador final, na forma de pó, possui uma composição média de 11,51% de Mo e 2,79% de Ni em massa (Tabela). Estes valores de teores de metais ativos Mo e Ni são cruciais, pois a literatura técnica (Schmal, 2014b) indica que faixas de concentração entre 10% a 15% de Mo e 2% a 4% de Ni são equivalentes às formulações utilizadas em catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ de grau industrial para processos de hidrotratamento. A confirmação destes teores valida a metodologia de impregnação e a adequação da formulação sintetizada para a aplicação na conversão de óleos em Diesel Verde.

5.6 Análises de Cromatografia Gasosa

A análise de cromatografia foi realizada para a identificação e quantificação dos FAMES. Após a realização da transesterificação do óleo de soja, a amostra foi submetida à análise de cromatografia gasosa para determinar a concentração de ácidos graxos pela metodologia FAME 37.

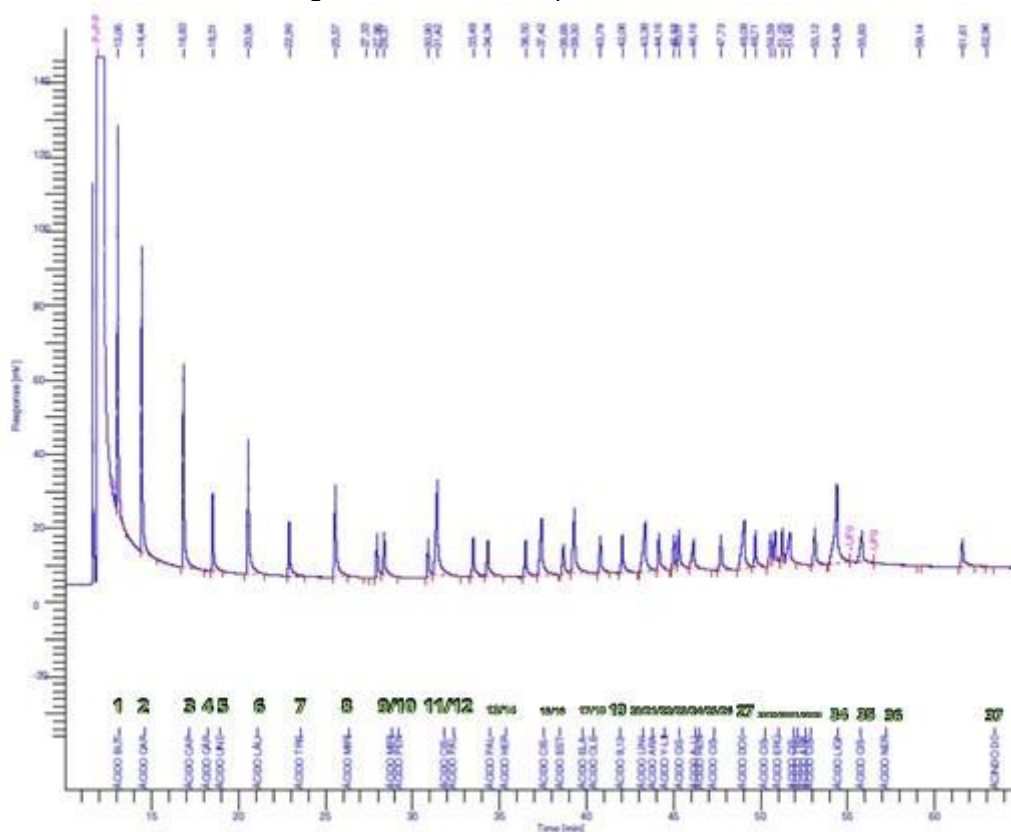
5.6.1 Padrão FAME 37

Após a etapa de preparo dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAMES), o Padrão FAME 37 foi submetido à Cromatografia Gasosa (CG) para estabelecer a calibração e os tempos de retenção de referência.

Para a análise, o padrão foi injetado com precisão de 1 microlitro na coluna capilar do cromatógrafo. A injeção de volume reduzido e exato é crucial para garantir a eficiência da separação e a resolução dos picos. A separação foi realizada utilizando

uma coluna de 100 metros, SP-2560, acoplada a um equipamento da PerkinElmer. Na sequência (Figura 47), apresenta-se o cromatograma obtido por CG do padrão FAME 37.

Figura 47: Gráfico CG padrão FAME 37.

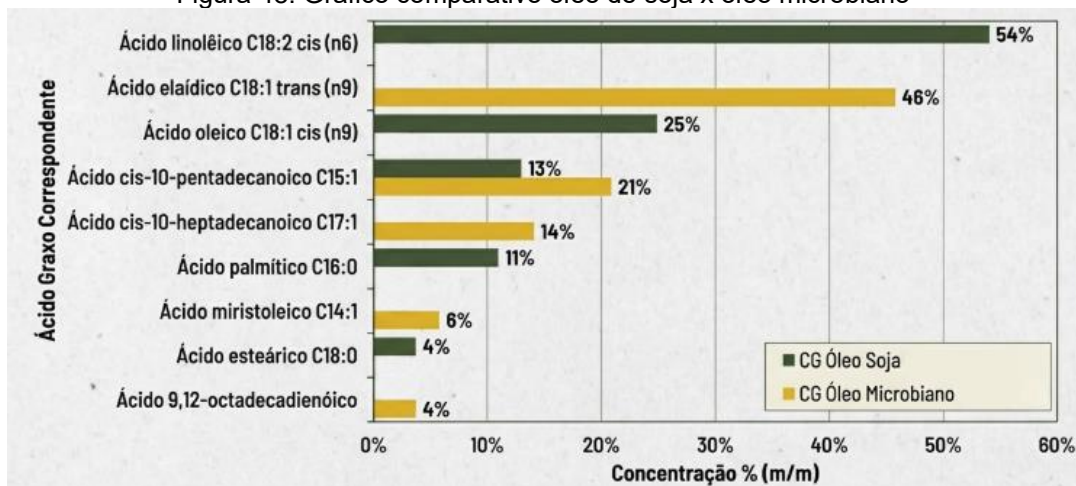


Fonte: IP&D – UNIVAP.

A utilização da coluna capilar de 100 metros da PerkinElmer resultou em um cromatograma de alta resolução para o padrão FAME 37. Este padrão forneceu 37 picos distintos e visíveis, cada um correspondendo a um ácido graxo metil éster com seu tempo de retenção característico.

Os resultados dessa injeção são fundamentais, pois o cromatograma do FAME 37 serve como referência calibrada. Ele permite a identificação inequívoca dos ácidos graxos do óleo microbiano e do óleo de soja por meio da comparação direta dos tempos de retenção, validando a análise quantitativa da composição lipídica de ambas as matérias-primas.

Figura 48: Gráfico comparativo óleo de soja x óleo microbiano

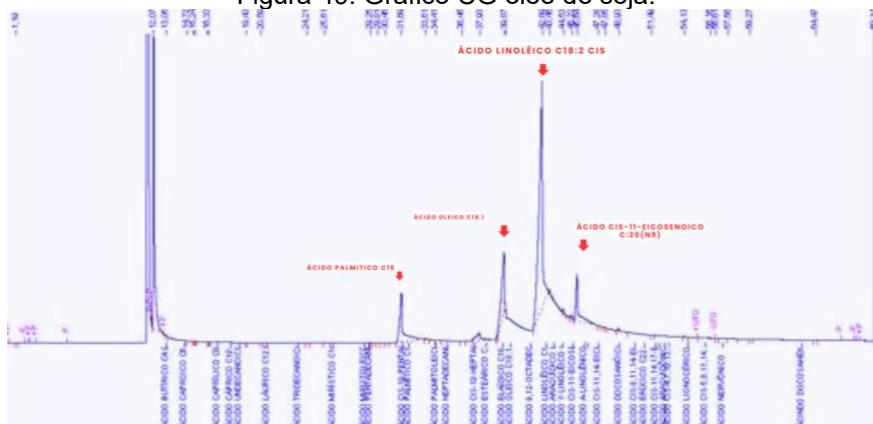


Fonte: O autor.

5.6.2 Óleo de soja

Após a realização da transesterificação do óleo de soja, as amostras foram submetidas à análise de cromatografia gasosa para determinar a concentração de ácidos graxos pela metodologia FAME 37 e resultaram nesses cromatogramas abaixo. A Figura (49), apresenta-se o cromatograma obtido por CG do óleo de soja.

Figura 49: Gráfico CG óleo de soja.



Fonte: IP&D – UNIVAP.

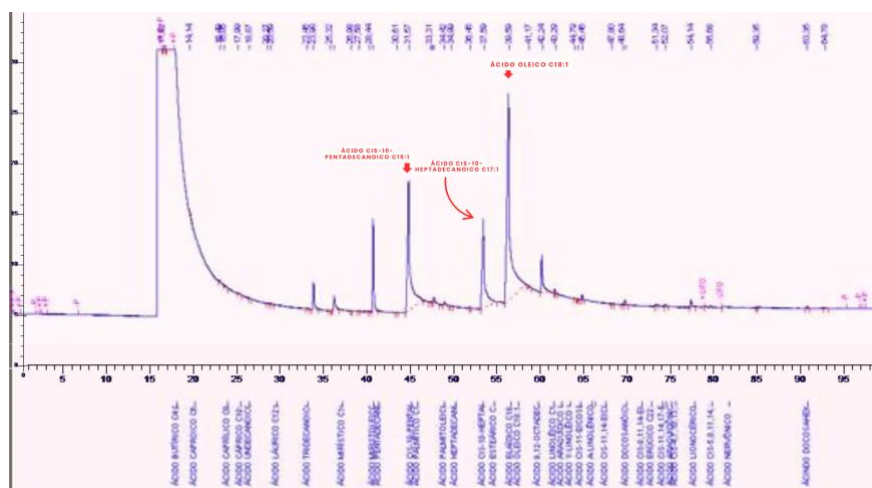
Os resultados da análise cromatográfica do óleo de soja confirmam um perfil típico, com predominância de ácidos graxos insaturados principalmente ácido linoleico

($\approx 53\%$) e ácido oleico ($\approx 25\%$) e teores moderados de saturados, como ácido palmítico ($\approx 11\%$) e esteárico ($\approx 4\%$), valores compatíveis com os reportados na literatura.

5.6.3 Óleo microbiano

Após a etapa de transesterificação do óleo microbiano, as amostras foram submetidas à Cromatografia Gasosa (CG). Os resultados detalhados dessa análise cromatográfica são apresentados nos cromatogramas na Figura (50), a seguir:

Figura 50: Gráfico CG óleo microbiano.



Fonte: IP&D – UNIVAP.

A composição quantitativa, revela a predominância de ácidos graxos no óleo microbiano, como o Ácido cis-10-pentadecanoico (C15:1) e seus isômeros foram encontrados com uma concentração notavelmente alta, somando cerca de 21,31% e o Ácido eláidico (C18:1) representou o componente mais abundante da amostra, atingindo uma concentração de 45,79%. O Ácido miristoleico (C14:1) também foi encontrado em teor significativo, contribuindo com 5,64%. Em comparação com o perfil típico do óleo de soja, que é dominado por ácido linoleico (C18:2) e oleico (C18:1), o óleo microbiano apresentou uma composição com maior presença de ácidos graxos de cadeia ímpar (C15:1) e uma alta concentração de monoinsaturados (C18:1 e C14:1). Essa composição é altamente relevante para o processo de HVO (Diesel Verde), pois a alta proporção de monoinsaturados e a baixa presença de poli-insaturados exigem um menor consumo de hidrogênio no processo catalítico,

otimizando o hidrotratamento. A visualização dos picos no cromatograma corrobora esses achados, exibindo picos majoritários distintos na região de C14, C15, e C18.

5.7 CG-MS Produto Final

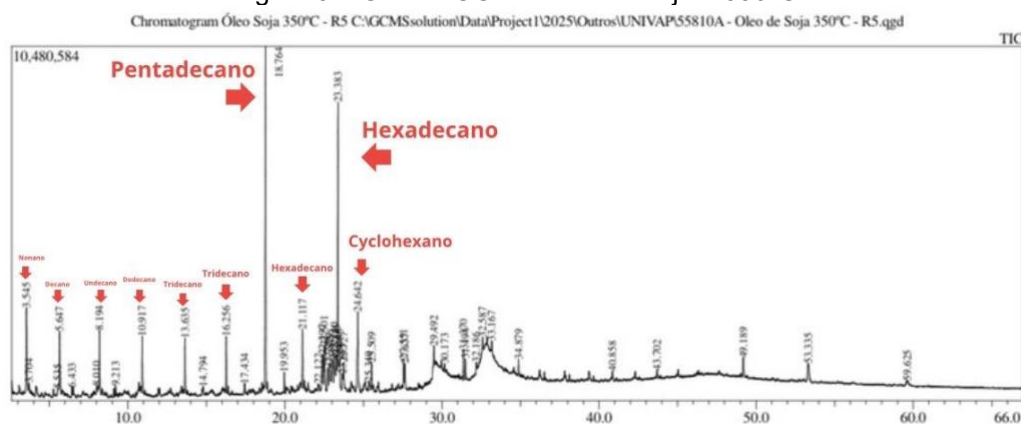
A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) foi realizada com o objetivo de identificar qualitativamente os compostos presentes na amostra de HVO e verificar sua efetiva transformação após o processo de hidrotratamento. Após a etapa reacional, a amostra foi encaminhada para análise por CG-MS, permitindo a identificação dos hidrocarbonetos formados e a avaliação da conversão dos compostos oxigenados em frações parafínicas compatíveis com combustíveis renováveis.

5.7.1 Óleo de soja e hexano

O primeiro teste realizado por CG-MS foi conduzido utilizando óleo de soja como matéria-prima, com o objetivo de avaliar preliminarmente o desempenho catalítico do sistema. O óleo foi submetido ao processo de hidrogenação a 350 °C em reator Parr, empregando 1 g do catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃. Após a reação, a amostra obtida foi encaminhada para análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, permitindo a identificação dos compostos formados e a verificação das reações de hidrogenação e desoxigenação.

Os resultados obtidos servirão como base comparativa para a análise do óleo microbiano, possibilitando avaliar diferenças no perfil de compostos formados e compreender o comportamento reacional de cada matéria-prima sob as mesmas condições operacionais. A seguir, apresenta-se o cromatograma correspondente na Figura (51):

Figura 51: Gráfico CG-MS óleo de soja à 350°C.



Fonte: Laboratório de análises EEL-USP.

Tabela 7: Resultados CG-MS óleo de soja.

CG-MS ÓLEO SOJA	R.Time	Area%
n-Alcanos		
Nonane	3,557	4,24
Decane	5,665	3,24
Undecane	8,212	2,72
Tridecane	10,927	2,12
Tridecane	13,641	2,41
Tridecane	16,258	2,63
Pentadecane	18,761	17,69
Hexadecane	21,12	2,68
Hexadecane	23,378	14,35
Heptadecane	25,512	1,27
Heptadecane	27,553	1,56
Docosane	29,497	0,99
Docosane	31,369	1,41
Heneicosane	33,161	0,8
Heneicosane	34,875	0,71
Heneicosane	36,525	0,37

Fonte: O Autor.

A análise por CG-MS do óleo de soja após o processo de hidrogenação a 350 °C evidenciou a formação predominante de hidrocarbonetos saturados, confirmando a efetividade das reações de hidrogenação e desoxigenação promovidas pelo catalisador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observam-se como principais picos cromatográficos o pentadecano (C15) e o hexadecano (C16), indicando que ocorreram reações de quebra da cadeia associadas às rotas de descarboxilação e descarbonilação, que

resultam na formação de hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos em relação aos ácidos graxos originais. A presença significativa desses alcanos lineares demonstra que houve conversão dos compostos oxigenados em frações parafínicas, características de combustíveis renováveis.

Também foi identificado ciclohexano, cuja formação pode estar associada às condições iniciais do experimento, no qual foi utilizada uma mistura contendo 10 g de óleo de soja e 10 g de hexano como solvente. A presença desse composto pode estar relacionada à hidrogenação parcial ou transformação do solvente sob as condições reacionais empregadas, uma vez que o meio reacional continha fonte adicional de hidrocarbonetos.

5.7.2 Óleo microbiano e hexano

Na sequência, foi realizado o teste inicial utilizando óleo microbiano como matéria-prima, sob as mesmas condições operacionais aplicadas ao óleo de soja, a fim de permitir uma comparação direta entre os sistemas. O experimento foi conduzido a 350 °C em reator Parr, empregando 10 g de óleo microbiano, 10 g de hexano como solvente e 1 g do catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃, resultando na Figura (52) de CG-MS:

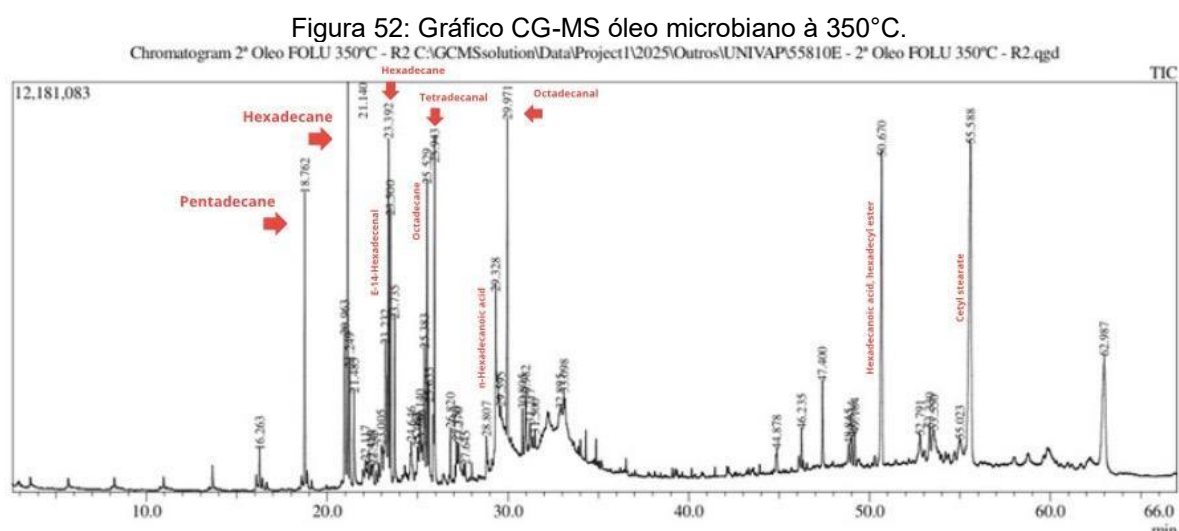


Tabela 8: Resultados CG-MS Óleo microbiano e hexano

CG-MS ÓLEO MICROBIANO/ HEXANO	R.Time	Area%
n-Alcanos		
Nonane	3,579	0,36
Undecane	8,218	0,63
Tridecane	13,642	0,65
Tridecane	16,262	0,38
Pentadecane	18,753	5,36
Hexadecane	21,116	0,76
Hexadecane	23,369	4,04
Tetracosane	25,5	0,4
Tetratetracontane	31,365	0,3

Fonte: O Autor

A análise do produto obtido a 350 °C a partir do óleo microbiano evidenciou a formação de compostos semelhantes aos observados no ensaio com óleo de soja. Foram identificados principalmente hidrocarbonetos lineares como pentadecano (C15) e hexadecano (C16), indicando que as reações de desoxigenação ocorreram de forma efetiva, promovendo a remoção de oxigênio e a formação de cadeias saturadas típicas de HVO.

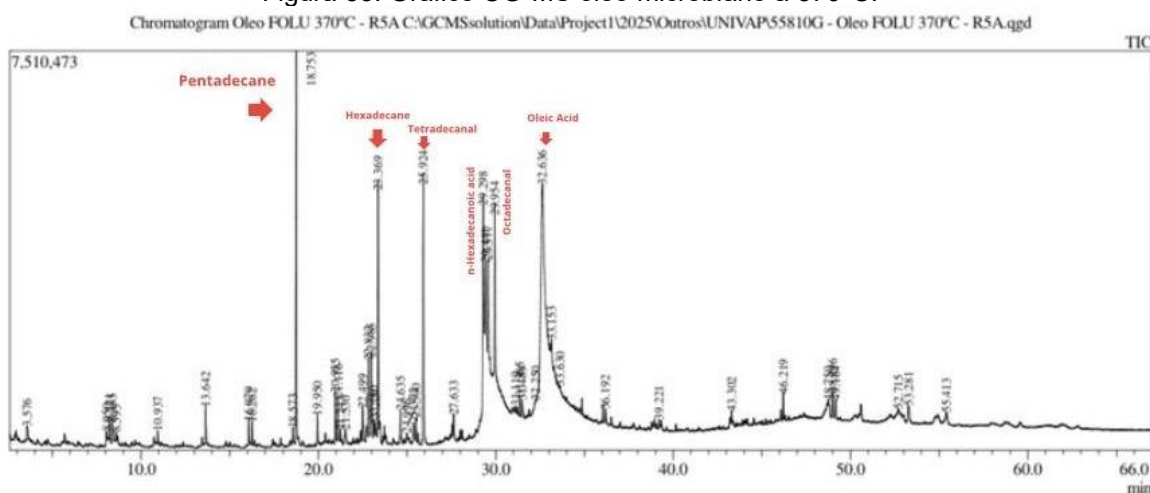
Além dos n-alcanos, também foram detectados compostos oxigenados intermediários, como tetradecanal e octadecanal, sugerindo que parte da conversão ocorreu via rota de descarbonilação, porém ainda com presença residual de espécies parcialmente desoxigenadas. Observou-se ainda a presença de frações associadas a ácidos graxos e possíveis ésteres residuais, indicando que a conversão não foi completamente direcionada à formação exclusiva de hidrocarbonetos.

A presença desses compostos oxigenados intermediários, como aldeídos de cadeia longa, indica que, embora tenha ocorrido conversão significativa, o processo de desoxigenação não foi completo nas condições empregadas a 350 °C. A formação simultânea de hidrocarbonetos e espécies parcialmente oxigenadas sugere que as reações de hidrogenação, descarbonilação e/ou descarboxilação estavam ocorrendo, porém ainda não de maneira totalmente seletiva para a produção predominante de n-

alcanos.

Diante desse perfil cromatográfico, optou-se por modificar os parâmetros reacionais no experimento subsequente, elevando a temperatura para 370 °C. O objetivo dessa alteração foi intensificar as reações de remoção de oxigênio, favorecendo maior conversão dos intermediários oxigenados em hidrocarbonetos saturados e, conseqüentemente, aumentar a seletividade para a fração desejada de HVO, com resultado na Figura (53):

Figura 53: Gráfico CG-MS óleo microbiano à 370°C.



transferência de massa e o contato efetivo entre reagente, hidrogênio e catalisador. Esse comportamento pode impactar tanto a taxa de reação quanto os caminhos reacionais envolvidos na desoxigenação.

Diante dessa possibilidade, decidiu-se realizar um novo ensaio utilizando o óleo microbiano puro, a fim de avaliar o desempenho catalítico sem a interferência do solvente. Esse teste não havia sido conduzido anteriormente devido à limitação na obtenção do óleo, já que o processo de extração é lento e demanda um período prolongado para alcançar a massa necessária para uma batelada completa. Após algumas semanas de acúmulo do material, foi possível realizar o experimento, cujo resultado de CG-MS é apresentado na Figura (54) a seguir:

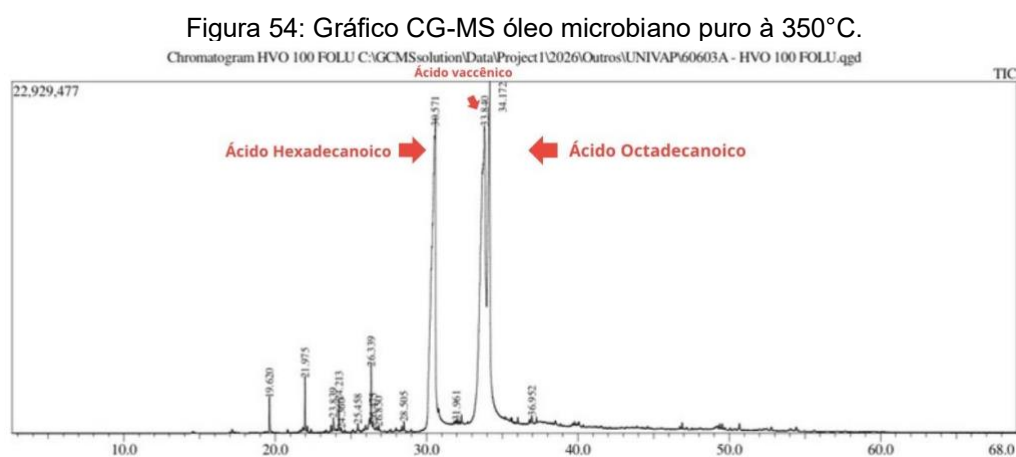


Tabela 9: Resultados CG-MS Óleo microbiano puro

CG-MS ÓLEO MICROBIANO PURO	R.Time	Area%
n-Alcanos		
Hexadecane	19,62	0,63
Hexadecane	21,915	0,88
3-Hexadecane, (Z)	23,839	0,35
Hexadecane	24,213	0,69

Fonte: O Autor.

A análise do CG-MS do óleo microbiano puro, submetido ao processo nas

mesmas condições reacionais anteriormente empregadas, porém agora sem a presença de hexano e utilizando 20 g de carga, apresentou um resultado distinto do esperado. Em vez da predominância de alcanos lineares, verificou-se a formação majoritária de compostos oxigenados, especialmente ácido hexadecanóico (C16:0), ácido vacênico (C18:1) e ácido octadecanóico (C18:0).

Esse perfil cromatográfico indica que a conversão para hidrocarbonetos saturados não ocorreu de forma eficiente. A presença predominante de ácidos graxos sugere que as etapas de desoxigenação não foram completas, mantendo estruturas oxigenadas na composição final. Em um processo eficiente de produção de HVO, espera-se a remoção quase total do oxigênio da molécula, resultando majoritariamente em alcanos lineares correspondentes às cadeias C15–C18.

Observando alguns fatores podem ter contribuído para esse resultado, nota-se que um possível é a ausência de uma etapa adequada de pré-redução do catalisador NiMo, onde seria necessário para converter as fases oxidadas em fases ativas. Caso essa ativação não tenha sido realizada ou tenha sido insuficiente, o catalisador pode ter apresentado baixa atividade hidrogenante e baixa eficiência nas etapas de desoxigenação.

Além disso, parâmetros operacionais como pressão efetiva de hidrogênio, tempo de residência, razão hidrogênio/óleo ou mesmo limitações de transferência de massa podem ter influenciado negativamente o desempenho. A ausência do solvente, embora elimine possíveis interferências associadas ao seu ponto de ebulição, também altera significativamente a dinâmica do meio reacional, podendo aumentar a viscosidade do sistema e dificultar o contato entre reagentes, hidrogênio e superfície catalítica.

Portanto, o resultado indica que, nas condições empregadas, o sistema não atingiu a conversão desejada para hidrocarbonetos. Como próximos passos, recomenda-se incluir uma etapa controlada de pré-redução do catalisador, revisar as condições de pressão de hidrogênio e avaliar possíveis ajustes de temperatura ou tempo reacional, a fim de favorecer as rotas de desoxigenação e maximizar a formação de alcanos típicos do HVO.

6 CONCLUSÃO

O projeto alcançou marcos importantes nas fases iniciais, validando a metodologia de síntese do catalisador e a escolha da matéria-prima, com foco na sustentabilidade e eficiência.

A síntese do catalisador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi bem-sucedida. A Difração de Raios-X (DRX) confirmou a formação da fase cristalina gama-alumina, a mais desejada para o suporte, e comprovou sua estabilidade estrutural mesmo após as etapas de moldagem e impregnação dos metais. Esta estabilidade é essencial para o desempenho catalítico. As análises elementares por ICP-OES indicaram teores de Molibdênio (11,51%) e Níquel (2,79%) que estão em conformidade com as formulações industriais de catalisadores para hidrotratamento. A Resistência Mecânica do catalisador impregnado foi superior (274), indicando que a deposição dos metais reforçou a estrutura da alumina, garantindo a durabilidade necessária para suportar as condições severas de um reator industrial. A análise BET confirmou a manutenção da estrutura mesoporosa do material pós-impregnação, essencial para a difusão eficiente dos reagentes.

Em relação à matéria-prima, a Cromatografia Gasosa (CG) do óleo microbiano revelou uma alta concentração de monoinsaturados, como o ácido eláidico em aproximadamente 45,79%. Este perfil é tecnicamente superior ao do óleo de soja, pois a baixa proporção de poli-insaturados exigirá um menor consumo de hidrogênio no processo catalítico, o que otimiza a conversão e aumenta a eficiência da rota de produção do HVO.

Como etapa final de avaliação do desempenho catalítico, a análise por CG-MS foi empregada para confirmar a efetiva conversão do óleo microbiano após o processo de hidrotratamento. Essa técnica permitiu identificar qualitativamente os compostos formados e verificar se houve a transformação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos parafínicos típicos do HVO.

Os resultados obtidos indicaram que, embora tenham ocorrido transformações químicas no sistema, a conversão não foi completa. No ensaio realizado com o óleo microbiano puro nas mesmas condições operacionais (350 °C e 1 g de catalisador), o cromatograma revelou predominância de ácidos graxos como ácido hexadecanóico,

ácido vacênico e ácido octadecanóico, em vez da formação majoritária de alcanos lineares esperados (C15–C18). Esse comportamento sugere que as etapas de desoxigenação não foram totalmente efetivas, mantendo parte das estruturas oxigenadas no produto final.

Esse resultado pode estar associado a diferentes fatores operacionais e catalíticos. Um dos principais pontos discutidos é a possível ausência ou insuficiência de uma etapa de pré-redução do catalisador NiMo, necessária para ativar as fases metálicas responsáveis pelas reações de hidrogenação e hidrodeoxigenação. Além disso, parâmetros como pressão parcial de hidrogênio, tempo reacional, razão H_2 /óleo e limitações de transferência de massa no sistema podem ter influenciado negativamente a conversão.

No caso específico do óleo microbiano, essa limitação pode ser ainda mais pronunciada devido às diferenças físico-químicas em relação ao óleo de soja, como viscosidade, composição molecular e presença de compostos minoritários oriundos do processo fermentativo e da etapa de extração. Esses fatores podem reduzir a difusividade das moléculas lipídicas até os poros do catalisador, dificultando o acesso aos sítios ativos metálicos. Mesmo com a manutenção da mesoporosidade observada por BET, a resistência difusional externa (filme líquido ao redor da partícula) e a difusão intrapartícula podem ter limitado a velocidade global da reação, tornando a taxa observada dependente não apenas da cinética intrínseca, mas também do transporte de massa.

Outro ponto importante é que a baixa quantidade de óleo utilizada nos testes iniciais, embora adequada para validação exploratória, pode ter influenciado a homogeneidade do contato entre fase líquida, gás hidrogênio e catalisador sólido dentro do reator Parr. Em sistemas trifásicos como esse, pequenas variações de carga podem alterar significativamente a área interfacial gás-líquido-sólido, impactando a dissolução do H_2 e sua posterior difusão até a superfície catalítica. Isso ajuda a explicar por que, mesmo apresentando perfil graxo favorável, o óleo microbiano ainda não reproduziu o mesmo desempenho observado com o óleo de soja.

A retirada do solvente (hexano), embora elimine interferências relacionadas ao seu baixo ponto de ebulição, também altera a dinâmica do meio reacional, podendo impactar a difusão e o contato entre reagentes e sítios ativos. Sem solvente, o aumento da viscosidade do meio pode intensificar resistências de transporte, reduzindo a taxa de hidrogenação e de remoção de oxigênio.

Dessa forma, apesar dos avanços significativos na síntese e caracterização do catalisador e na avaliação da matéria-prima, a etapa de hidrotratamento ainda requer otimizações para atingir maior seletividade e conversão para hidrocarbonetos. Como próximos passos, recomenda-se:

- Implementar uma etapa controlada de pré-redução do catalisador antes dos ensaios reacionais;
- Avaliar o aumento da temperatura e/ou da pressão de hidrogênio;
- Ajustar o tempo de reação para favorecer as rotas de desoxigenação;
- Investigar possíveis limitações de difusão e propor melhorias na razão catalisador/carga;
- Realizar novos ensaios comparativos com diferentes cargas de óleo microbiano para avaliar o efeito da transferência de massa e da difusividade no sistema reacional;
- Comparar o desempenho com catalisadores comerciais de hidrotratamento, permitindo distinguir limitações intrínsecas do material sintetizado de limitações associadas à própria matéria-prima.

Essas ações permitirão aprimorar o desempenho do sistema catalítico e dar continuidade ao projeto com foco na obtenção de HVO com maior grau de conversão e qualidade compatível com padrões industriais.

REFERÊNCIAS

- ABDOU, N. Y.; SABRY, M.; EL-FARAMAWY, N. Thermoluminescence characteristics of different phase transitions from nanocrystalline alumina. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 331, p. 3865-3876, 2022.
- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208–223, 2016.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4179-11**. Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carriers. West Conshohocken, PA, 2011.
- ATKINS, Peter W.; PAULA, Julio. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- AZEREDO, F. *et al.* Hydrotreated Vegetable Oil (HVO): A Review on Production, Properties, Environmental Impact, and Future Perspectives. *In*: BRITO, P.S. *et al.* **Insights into Energy Trends**. Springer, 2025. p. 99–109. DOI: 10.1007/978-3-031-83811-8_10.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. **Plano Clima**. Brasília, 2025.
- CULTURA CIENTÍFICA. **Representação de colisões entre moléculas**. 2017.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis**: ano 2020. Rio de Janeiro: EPE, 2021.
- ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2nd. ed. Wiley-VCH, 2008.
- GOMES, W. M. B.; SILVA, J. A. A. da. Potencialidades e desafios das energias renováveis para o desenvolvimento sustentável: análise do programa de certificação de energia renovável no Brasil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 9, n. 2, p. e01977, 2020.
- GUZMAN, A. *et al.* Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. **Catalysis Today**, v. 156, p. 38–43, 2010.
- INSTITUTO FEDERAL DE SANTA CATARINA (IFSC). **Catálise homogênea e heterogênea**. Florianópolis: IFSC. Disponível em: <https://docente.ifsc.edu.br/michael.nunes/MaterialDidatico/Processos%20Qu%C3%AAdmicos/Qu%C3%ADmica%20Inorg%C3%A2nica/cat%C3%A1lise.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2025.
- INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION (IATA). **Global Feedstock Assessment for SAF Production**. 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. *World Energy Outlook 2023*. Paris: International Energy Agency, 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **Renewables 2024**: Analysis and forecast to 2030. Paris, 2024.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3310-1:2016**. Test sieves — Technical requirements and testing — Part 1: Test sieves of metal wire cloth, 2016.

IPCC. **Climate Change 2021**: Mitigation of Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

JIANG, J. *et al.* The effect of additional zeolites in amorphous silica–alumina supports on hydrocracking of semirefined paraffinic wax. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 1035–1039, 2013.

LAIDLER, K. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 149-192, 1996a.

LAIDLER, Keith J. **Chemical Kinetics**. 3th. ed. New York: HarperCollins, 1996b.

LE PAGE, J. F. **Applied Heterogeneous Catalysis**: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts. Paris: Technip, 1987.

LEHNINGER, Albert L. **Princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2008.

LEVINE, Ira N. **Physical Chemistry**. 6th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2009.

LI, W. *et al.* Effect of silica modification on the thermal stability and catalytic performance of γ -alumina-supported catalysts. *Catalysts*, v. 11, n. 1, 2021.

MARON, Samuel H.; LANDO, Jerome B. **Fundamentos de Físico-Química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1974.

MUNIRAJ, I. *et al.* Microbial lipid production from renewable and waste materials for second-generation biodiesel feedstock. **Environmental Technology Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–16, 2015.

OCHSENREITHER, K. *et al.* Production strategies and applications of microbial single cell oils. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, 1539, 2016.

OLIVEIRA, A. L. *et al.* **Engenharia no Século XXI**. v. 6. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019.

ROCHA, M. G.; NAKAGAKI, S.; MACHADO, G. S. Revisitando a História da Catálise: as Contribuições de Elizabeth Fulhame e Outros Aspectos Históricos. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 2, p. 283–294, 2023.

SCHMAL, M. **Introdução à Catálise Química**. Rio de Janeiro: Interciência, 2014a.

SCHMAL, M. Catalysis in Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2133, 2014b.

SCHMID, Michael. **Hydrogenation on catalyst**. Wikimedia Commons, 2005.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982. Doi: 10.1351/pac198254112201

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393–3403, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Oilseeds**: World Markets and Trade. 2024.