



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

**OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DE RESÍDUOS DOS ÓLEOS DE
BABAÇU E COCO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

FORTALEZA

2017

FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DE RESÍDUOS DOS ÓLEOS DE
BABAÇU E COCO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Tese apresentada ao programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química. Área de concentração:
Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mônica Castelo
Guimarães Albuquerque

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P857o Ponte, Flávio Albuquerque Ferreira da.
Obtenção de bioquerosene a partir de resíduos dos óleos de babaçu e coco via catálise heterogênea /
Flávio Albuquerque Ferreira da Ponte. – 2017.
168 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque.
1. Ácidos graxos livres. 2. Resina de troca iônica. 3. Bioquerosene. 4. Catálise heterogênea. 5.
Biocombustível de aviação. I. Título.

CDD 660

FLÁVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE

OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DE RESÍDUOS DOS ÓLEOS DE
BABAÇU E COCO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 27 / 07 / 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Mônica Castello Guimarães Albuquerque
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Sueli Rodrigues
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Clodoaldo de Oliveira Carvalho Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Pesquisador Dr. Kirley Marques Canuto
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

Prof^a. Dr^a. Maria Cristiane Martins de Souza
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

A Deus.

Ao meu filho, Isaac de Souza Albuquerque da Ponte, a minha esposa, Aline das Chagas de Souza e em especial aos meus avós maternos Expedito Ximenes Albuquerque e Maria de Lourdes Gomes. Como também meus pais.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiro a Deus, por mais um sonho realizado, por todas as graças a mim concedidas e porque é ele quem renova minhas forças para que eu não desista.

A minha família, meu filho Isaac de Souza Albuquerque da Ponte e a minha esposa Aline das Chagas de Souza por estar ao meu lado, apoiando-me nos momentos mais difíceis e também me compreendendo ao longo desta caminhada como também por todo amor incondicional a mim fornecido.

Em especial aos meus avós maternos Expedito Ximendes Albuquerque e Maria de Lourdes Gomes e aos meus pais Raimundo e Diana por todo amor, compreensão e apoio em minhas decisões e aos meus irmãos Fáusto, Fábio e Fabrício que colaboraram para o meu crescimento.

A minha orientadora, prof^a. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque, por acreditar na minha capacidade, pelos ensinamentos transmitidos durante todo este tempo, pelas críticas e sugestões, porque acredito que tudo contribuiu para a minha formação acadêmica e para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos demais professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao Laboratório de Referência em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente, da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO-NUTEC) por fornecer suporte institucional e instalações para o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao coordenador do LARBIO-NUTEC, Jackson de Queiroz Malveira pelo acolhimento e constante apoio dado durante o período que estive na instituição.

Aos colegas do LARBIO-NUTEC; Camila, Jailson, Erik e Rosali, pelo companheirismo, ensinamentos e pelo ambiente de trabalho maravilhoso que desenvolvemos.

Aos colegas que contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho; Milena, José Airton, Tayná e Islanya pela amizade e por juntamente constituírem uma ótima equipe de trabalho.

Ao prof. Edilberto Rocha Silveira e aos operadores do Centro Nordestino de Aplicação e Uso da RMN (CENAUREMN), Patrícia e os Técnicos, pela obtenção dos espectros.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro e A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa concedida ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A *International Air Transport Association* (IATA) estabeleceu metas de reduzir em 50% a emissão de CO₂ na atmosfera em relação a dados de 2005. Uma opção para atingir essa meta seria o uso de biocombustível no setor. O objetivo deste trabalho foi obter através da catálise heterogênea, bioquerosene proveniente dos ácidos graxos constituídos quimicamente por 6 a 16 átomos de carbono destilados dos óleos residuais de babaçu e coco, avaliá-los com o intuito de estudar se o bioquerosene pode ser um substituinte do combustível de aviação, nas proporções adequadas, bem como contribuir cientificamente com dados para a literatura. A primeira etapa da pesquisa consistiu na obtenção destes ácidos graxos (fase de topo) utilizando um sistema de destilação fracionado a vácuo. Os resultados obtidos através de caracterização físico-química para a fase de topo do óleo residual de babaçu e coco, como viscosidade a 40 °C (6,62 mm²/s e 6,82 mm²/s, respectivamente) e densidade a 15 °C (904,8 kg/m³ e 904,3 kg/m³, respectivamente), mostraram que os ácidos graxos (C6 a C16) podem ser um insumo para a produção de bioquerosene. Na segunda etapa foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos catalisadores (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20) através das análises de TG, FTIR e MEV/EDS. Além disso, encontrou-se as melhores condições operacionais para a produção do bioquerosene com o metanol e o etanol utilizando um *software* estatístico para avaliar o planejamento experimental. O resultado da caracterização dos catalisadores pôde identificar como sendo o ácido sulfônico (HO-SO₂-), o sítio ativo das resinas de troca iônicas. O estudo de otimização dos parâmetros mostraram que a Amberlyst[®] BD20 permite atingir conversões acima de 95,5% em bioquerosene com o metanol e com o etanol conversões acima de 90%. A etapa seguinte teve como objetivo analisar e comparar o bioquerosene produzido através do processo com dados encontrados na literatura e com o querosene fóssil de aviação (QAV-1), como também enquadrar o mesmo, através de misturas binárias com QAV-1, às normas de especificação estabelecida pela ASTM para combustível de aviação comercial. Os resultados apresentaram similaridade com os dados encontrados na literatura e com o combustível de aviação comercial. Além disso, os bioquerosenes misturados em até 30% (m/m) com o QAV-1 apresentam propriedades dentro dos teores estabelecidos pela especificação ASTM D1655 para querosene de aviação comercial.

Palavras-chave: Ácidos graxos livres; Resina de troca iônica; Catálise heterogênea; Bioquerosene; Biocombustível de aviação.

ABSTRACT

The air transport sector has the world's fastest growing, accounting for about 2% of the CO₂ emissions in the atmosphere. International Air Transport Association (IATA) has set to reduce 50% of the gas emissions compared to 2005. The use of biofuel in the industry could be a solution. The aim of this work was obtain biokerosene by heterogeneous catalysis. Were used free fatty acids (FFA) constituted chemically by 6 to 16 carbon atoms distilled from the residual oils of babassu and coconut as feedstock. the bioproducts was evaluated to know if the biokerosene can be a aviation fuel substitute, as well as contribute scientifically with the literature reports. The first step of this research was the obtention of fatty acids (top phase) by a vacuum fractional distillation. The results obtained by physicochemical characterization for the top phase of the babassu and coconut residual oil, as viscosity at 40 °C (6.62 mm²/s and 6.82 mm²/s, respectively) and density at 15 °C (904.8 kg/m³ and 904.3 kg/m³, respectively). These results showed that fatty acids (C6 to C16) may be used for biokerosene production. In the second stage, the physicochemical characterization of the catalysts (AmberlystTM 15 and AmberlystTM BD20) was performed through the analysis of TG, FTIR and SEM/DES. The best operational conditions for the biokerosene production with methanol and ethanol were found using statistical software to the experimental design. The catalysts characterization could be identified a sulphonic acid (HO-SO₂-), as the active site of AmberlystTM 15 and AmberlystTM BD20. The optimization of the reaction parameters results showed that AmberlystTM BD20 achieved conversions above 95.5% in biokerosene with methanol and using ethanol the conversions were above 90%. The biokerosene produced were analyzed and compared with data found in the literature and with fossil aviation kerosene (JET A-1). Binary blends of the biokerosene and the JET A-1 were made, characterized and compared with ASTM specification standards for commercial aviation fuel. The results obtained in this study showed that the biokerosene production process proposed was appropriate for the produce an aviation biofuel. The biokerosene presented similarity with data found in the literature and with commercial aviation fuel. Biokerosenes blended up to 30 (% w/w) with JET A-1 exhibit properties that fulfill the limits of the ASTM D1655 specification for commercial aviation kerosene. Therefore, ester based biokerosene can be used as a partial substitute for standard aviation fossil fuel to minimize its consumption and reduce the environmental impacts.

Keyword: Free fatty acids. Ion exchange resin. Heterogeneous catalysis. Biokerosene. Biofuel of aviation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Dados globais de CO ₂ na atmosfera.....	29
Figura 2.2	Ciclo do carbono para (a) Combustível fóssil e (b) Biocombustível de aviação.....	30
Figura 2.3	Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota FT-SPK.....	32
Figura 2.4	Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota HEFA-SPK.....	33
Figura 2.5	Composição física do fruto de babaçu.....	40
Figura 2.6	Classificação física do fruto do coqueiro.....	43
Figura 2.7	Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo do tipo ácido de Lewis.....	47
Figura 3.1	Fluxograma representativo do esquema utilizado.....	56
Figura 3.2	Sistema representativo da destilação fracionada dos óleos vegetais...	57
Figura 3.3	Espectros de RMN- ¹ H dos óleos de: a) coco e b) babaçu.....	68
Figura 3.4	Espectros de RMN- ¹ H dos ácidos graxos (C6 a C16) da fase de topo da destilação dos óleos de: a) coco e b) babaçu, após a reação de hidrólise.....	69
Figura 4.1	Esquema utilizado para a triagem das variáveis da reação.....	76
Figura 4.2	Sistema reacional montado e em operação à esquerda e componentes do sistema a direita.....	78
Figura 4.3	Fluxograma do processo de produção do bioquerosene.....	79
Figura 4.4	Análise termogravimétrica (TG) e perfil de DTG das resinas de troca iônicas: a) Amberlyst [®] 15, b) Amberlyst [®] BD20, antes do procedimento térmico e c) Amberlyst [®] BD20, após o procedimento térmico a 60 °C por 24 horas.....	80
Figura 4.5	Espectro de infravermelho para os catalisadores: Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b).....	83
Figura 4.6	Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e composição química (EDS) dos catalisadores sólidos Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b).....	85
Figura 4.7	Estrutura química das resinas de troca iônica (Amberlyst [®] 15 e Amberlyst [®] BD20).....	86

Figura 4.8	Representação do modelo proposto para a produção do bioquerosene.....	86
Figura 4.9	Diagrama de pareto para a Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b) com o mtanol.....	89
Figura 4.10	Gráficos de valores previstos <i>versus</i> observados para Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b) com o metanol.....	90
Figura 4.11	Diagrama de Pareto para a Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b) com o etanol.....	92
Figura 4.12	Gráficos de valores previstos <i>versus</i> observados para Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b) com o etanol.....	93
Figura 4.13	Gráficos de probabilidade normal dos resíduos para Amberlyst [®] 15 (a) e Amberlyst [®] BD20 (b).....	95
Figura 4.14	A interação da superfície de resposta das variáveis: temperatura e tempo sobre a conversão em bioquerosene metícos: a) Amberlyst [®] 15 e b) Amberlyst [®] BD20.....	99
Figura 4.15	A interação da superfície de resposta das variáveis: temperatura e tempo sobre a conversão em bioquerosene etícos: a) Amberlyst [®] 15 e b) Amberlyst [®] BD20.....	100
Figura 5.1	Fluxograma da produção do bioquerosene com os parâmetros otimizados.....	108
Figura 5.2	Mecanismo reacional do bioquerosene via Amberlyst [®] BD20.....	113
Figura 5.3	Espectro de ¹ H-RMN do bioquerosene proveniente do óleo de babaçu.....	114
Figura 5.4	Espectro de ¹ H-RMN do bioquerosene proveniente do óleo de coco..	115
Figura 5.5	Espectros de ¹³ C-RMN do bioquerosene proveniente do óleo de babaçu.....	116
Figura 5.6	Espectros de ¹³ C-RMN do bioquerosene proveniente do óleo de coco.....	116
Figura 5.7	Deslocamento químico típico no ¹ H-RMN.....	118
Figura 5.8	Deslocamento químico típico no ¹³ C-RMN.....	119
Figura 6.1	Gráfico da propriedade de densidade a 15 °C <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	131

Figura 6.2	Gráfico da propriedade de densidade a 15 °C <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	131
Figura 6.3	Gráfico da propriedade de umidade <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	133
Figura 6.4	Gráfico da propriedade de umidade <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	133
Figura 6.5	Gráfico da propriedade de ponto de fulgor <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	135
Figura 6.6	Gráfico da propriedade de ponto de fulgor <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	135
Figura 6.7	Gráfico da propriedade de poder calorífico superior <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	137
Figura 6.8	Gráfico da propriedade de poder calorífico superior <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	138
Figura 6.9	Gráfico da propriedade de índice de acidez <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	139
Figura 6.10	Gráfico da propriedade de índice de acidez <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	140
Figura 6.11	Gráfico da propriedade de viscosidade cinemática a 40 °C <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.....	141
Figura 6.12	Gráfico da propriedade de viscosidade cinemática a 40 °C <i>versus</i> teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.....	142

Figura 8.1.1	Espectro de CG/MS do óleo de babaçu hidrolisado.....	160
Figura 8.1.2	Espectro de CG/MS do óleo de coco.....	160
Figura 8.1.3	Espectro de CG/MS dos ácidos graxos leves destilados do óleo de babaçu.....	161
Figura 8.1.4	Espectro de CG/MS dos ácidos graxos leves destilados do óleo de coco.....	161
Figura 8.2.1	Foto do refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS.....	162
Figura 8.2.2	Análise de viscosidade cinemática: (a) foto do viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV, (b) capilar imerso no banho na temperatura programada (20 e 40 °C) e (c) amostra de combustível no capilar.....	162
Figura 8.2.3	Foto do densímetro digital Anton Paar DMA 4500.....	163
Figura 8.2.4	Foto do titulador automático Karl Fischer coulométrico de modelo 831 KF.....	163
Figura 8.2.5	Foto do equipamento (ponto de fulgor automático Pensky-Martens FP93 5G2).....	164
Figura 8.2.6	Foto do equipamento IKA modelo C 200 utilizado na análise de poder calorífico.....	164
Figura 8.2.7	Foto do equipamento Rancimat 873 em pleno funcionamento.....	165
Figura 8.3.1	Artigo publicado no periódico Scientia Plena a partir dos dados do capítulo 3.....	166
Figura 8.3.2	Artigo publicado no periódico The Journal of Engineering and Exact Sciences-JCEC a partir dos dados do capítulo 4.....	167
Figura 8.3.3	Artigo publicado no periódico SODEBRAS a partir dos dados do capítulo 5.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Constituintes químicos presentes no querosene fóssil de aviação.....	26
Tabela 2.2	Especificação do querosene de aviação (JET A-1) conforme a ASTM D-1655.....	28
Tabela 2.3	Demonstração de vôos testes por empresas aéreas internacionais usando o bioquerosene.....	34
Tabela 2.4	Característica físico-química do óleo bruto de babaçu proveniente da amêndoa.....	41
Tabela 2.5	Característica físico-química do óleo bruto de coco.....	44
Tabela 3.1	Caracterização físico-química dos materiais utilizados e obtidos da destilação.....	64
Tabela 3.2	Composição química das matérias primas.....	66
Tabela 4.1	Codificação dos fatores independentes usado no planejamento composto central.....	76
Tabela 4.2	Bandas na região do infravermelho observado para as resinas de troca iônicas Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20.....	83
Tabela 4.3	Dados experimentais do planejamento composto central (PCC).....	87
Tabela 4.4	ANOVA (análise de variância) utilizando o metanol como o álcool esterificante.....	88
Tabela 4.5	Coefficientes de regressão para o modelo utilizando o metanol como álcool esterificante.....	91
Tabela 4.6	ANOVA (análise de variância) utilizando o etanol como o álcool esterificante.....	94
Tabela 4.7	Coefficientes de regressão para o modelo, utilizando o etanol como álcool esterificante.....	96
Tabela 4.8	Dados dos valores estabelecidos e obtidos no planejamento experimental.....	102
Tabela 5.1	Propriedades dos bioquerosenes sintetizados comparados com dados da literatura e do querosene fóssil de aviação.....	121
Tabela 6.1	Codificação das misturas binárias do bioquerosene com o querosene fóssil de aviação.....	127
Tabela 6.2	Propriedades das misturas do bioquerosene sintetizado com QAV-1 (querosene de aviação).....	129

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

%(m/m)	Porcentagem em massa
%(v/v)	Porcentagem em volume
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society of Testing and Materials
BB	Bioquerosene proveniente do óleo de babaçu
BC	Bioquerosene proveniente do óleo de coco
C6	Seis átomos de carbono
C8	Oito átomos de carbono
C10	Dez átomos de carbono
C12	Doze átomos de carbono
C14	Quatorze átomos de carbono
C16	Desesseis átomos de carbono
CEN	Comité Européen de Normalisation (Norma Européia)
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CG/MS	Cromatógrafo Gasoso Acoplado a um Espectrômetro de Massa
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva.
EN	Norma da União Européia

FID	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformação de Fourier.
IAC	Índice de Acidez.
IATA	International Air Transport Association
IR	Índice de Refração
JET A-1	Querosene fóssil de aviação denominado internacionalmente
LARBIO	Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura.
NBR	Norma Brasileira
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
QAV-1	Querosene fóssil de aviação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Análise Termogravimétrica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Objetivos gerais.....	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Querosene de aviação.....	26
2.1.1	<i>Características do querosene de aviação.....</i>	<i>27</i>
2.1.2	<i>Fatores ambientais do querosene de aviação.....</i>	<i>28</i>
2.2	Biocombustível para a aviação.....	30
2.2.1	Bioquerosene.....	31
2.2.1.1	<i>Bioquerosene no cenário nacional.....</i>	<i>35</i>
2.2.2	<i>Bioquerosene constituído por ésteres.....</i>	<i>36</i>
2.2.3	Matéria prima.....	38
2.2.3.1	<i>Babaçu.....</i>	<i>39</i>
2.2.3.2	<i>Coco.....</i>	<i>43</i>
2.2.4	Catalisadores.....	45
2.2.5	Otimização de parâmetros na produção de biocombustível.....	49
2.2.5.1	<i>Planejamento composto central (PCC).....</i>	<i>51</i>
3	AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE BABAÇU E DE COCO COM ELEVADO ÍNDICE DE ACIDEZ E DOS ÁCIDOS GRAXOS (C6 A C16) OBTIDOS DESTES ÓLEOS.....	54
3.1	Objetivos específicos.....	55
3.2	Materiais e métodos.....	55
3.2.1	<i>Reação de hidrólise do óleo de babaçu.....</i>	<i>56</i>
3.2.2	<i>Obtenção dos ácidos graxos.....</i>	<i>57</i>
3.2.3	Caracterização dos óleos e dos ácidos graxos.....	58
3.2.3.1	<i>Composição química das matérias primas.....</i>	<i>61</i>
3.2.3.1.1	<i>Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/MS).....</i>	<i>61</i>
3.2.3.1.2	<i>Cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (CG/FID).....</i>	<i>62</i>
3.2.3.2	<i>Análise de ressonância magnética nuclear (RMN).....</i>	<i>63</i>
3.3	Resultados e discussão.....	63
3.3.1	Caracterização dos materiais.....	63
3.3.1.1	<i>Caracterizações físico-químicas.....</i>	<i>63</i>
3.3.1.2	<i>Análise da composição química dos óleos.....</i>	<i>66</i>
3.3.1.3	<i>Análise de ressonância magnética nuclear (RMN).....</i>	<i>67</i>
3.4	Conclusão.....	70
4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS E OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE.....	72
4.1	Objetivos específicos.....	73
4.2	Materiais e métodos.....	73
4.2.1	Caracterização do catalisador.....	73
4.2.1.1	<i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>73</i>
4.2.1.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de fourier (FTIR).....</i>	<i>74</i>
4.2.1.3	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....</i>	<i>74</i>

4.2.2	<i>Tratamento térmico dos catalisadores</i>	74
4.2.3	<i>Avaliação dos efeitos do catalisador, temperatura e tempo reacional na produção do bioquerosene</i>	75
4.2.3.1	<i>Planejamento experimental e análise estatística</i>	75
4.2.3.2	<i>Reação de esterificação</i>	77
4.2.3.3	<i>Cálculo da resposta do planejamento</i>	79
4.2.4	<i>Estudo da reutilização do catalisador</i>	80
4.3	Resultados e discussão	80
4.3.1	<i>Caracterização dos catalisadores</i>	80
4.3.1.1	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	80
4.3.1.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de fourier (FTIR)</i>	82
4.3.1.3	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	84
4.3.2	<i>Desenvolvimento do modelo</i>	86
4.3.3	<i>Gráfico de superfície de resposta</i>	97
4.3.4	<i>Condições otimizadas</i>	100
4.4	Conclusão	103
5	AVALIAÇÃO DO BIOQUEROSENE PRODUZIDO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM OS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS DOS ÓLEOS DE BABAÇU E DE COCO	105
5.1	Objetivos específicos	106
5.2	Materiais e métodos	106
5.2.1	<i>Produção de bioquerosene</i>	106
5.2.1.1	<i>Reação de esterificação com o metanol</i>	107
5.2.1.2	<i>Reação de esterificação com o etanol</i>	107
5.2.2	<i>Caracterização dos bioquerosenes</i>	108
5.2.2.1	<i>Caracterização físico-química</i>	108
5.2.2.2	<i>Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	112
5.3	Resultados e discussão	112
5.3.1	<i>Mecanismo de reação para produção do bioquerosene</i>	112
5.3.2	<i>Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	113
5.3.3	<i>Avaliação das propriedades dos bioquerosenes sintetizados</i>	119
5.4	Conclusão	124
6	AVALIAÇÃO DE MISTURA DE BIOQUEROSENE COM QUEROSENE FÓSSIL DE AVIAÇÃO	125
6.1	Objetivos específicos	126
6.2	Materiais e métodos	126
6.2.1	<i>Preparação das misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação</i>	126
6.2.2	<i>Caracterização físico-química das misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação</i>	127
6.3	Resultados e discussão	128
6.3.1	<i>Propriedade analisadas para as misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação</i>	128
6.4	Conclusão	143
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	144
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDICES	160

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS.

INTRODUÇÃO

A necessidade por energia proveniente dos combustíveis fósseis se tornou inerente ao ser humano, porém, esse tipo de combustível é prejudicial ao meio ambiente por ser um dos causadores do aumento dos gases de efeito estufa. Além disso, esses recursos energéticos são finitos devido a sua origem (WAKIL *et al.*, 2015). O setor que mais cresce em escala mundial é o setor de transporte aéreo, portanto precisa de uma grande quantidade de volume de combustível (WADUD, 2015). A aviação é responsável por cerca de 2 % de todas as emissões de dióxido de carbono liberado na atmosfera (LEE *et al.*, 2009). A *International Air Transport Association* (IATA), em junho de 2009, estabeleceu metas de redução do uso de combustível fóssil até 2050, com o intuito de reduzir em 50 % a emissão de CO₂ em relação a dados de 2005 (IATA, 2009). Uma opção para atingir esse objetivo, além da melhoria na tecnologia, seria o uso de biocombustíveis.

Atualmente para a síntese dos biocombustíveis de aviação existem três principais linhas de pesquisas: querosene parafínicos sintéticos hidroprocessado por Fischer-Tropsch (FT-SPK), querosene parafínicos sintéticos de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA-SPK) e, em destaque, a de transesterificação de óleos e gorduras em biodiesel seguida da destilação e separação das frações de ésteres mais leves, em virtude de ser um método relativamente mais simples quando comparado com as demais (CREMONEZ *et al.*, 2015a; CREMONEZ *et al.*, 2015b; HARI *et al.*, 2015; HONG *et al.*, 2013; BLAKEY *et al.*, 2011).

O bioquerosene proveniente da destilação do biodiesel, que normalmente é produzido através da reação de transesterificação, é obtido através da separação em duas frações de ésteres, uma de menor e outra de maior massa molecular. A fração com menor massa molecular é o bioquerosene e a outra fração o biodiesel (QUERINO, 2014). O primeiro relato de patente no Brasil para o querosene verde obtido através da reação de transesterificação foi de 1984 [PI-8007957(INPI)], do professor e pesquisador Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, em que resultou no primeiro vôo teste que se tem ciência no país, envolvendo um avião militar modelo Bandeirante EMB10, entre as cidades de São José dos Campos e Brasília (GONÇALVES *et al.*, 2011). Llamas *et al.* (2012a) propuseram misturas de ésteres metílicos de aproximadamente 8 átomos a 16 átomos de carbono na cadeia, destilado do biodiesel dos óleos de babaçu e camelina, com o querosene

fóssil de aviação em teores em massa de até 10 %, e verificaram que dessa mistura tem-se um combustível que atende a especificação existente ASTM D1655 (2013). Ranucci *et al.* (2015) utilizaram em seu trabalho a mistura de ésteres metílicos destilados do biodiesel do óleo de *jatropha curcas* com o querosene fóssil de aviação com teores em massa de até 16 % e obtiveram um produto com propriedades semelhantes a dos combustíveis fósseis disponíveis no mercado.

Na reação de transesterificação homogênea os triglicerídeos reagem na presença de CH_3OK ou CH_3ONa com um álcool de cadeia curta (RINCÓN *et al.*, 2014). No entanto, existem alguns óleos que apresentam ácidos graxos livres (AGL) acima da quantidade adequada para este tipo de reação. Se a concentração de AGL equivalente a KOH for superior a 2 mg/g, os sabões podem ser formados a partir do consumo do catalisador com os AGL dificultando a purificação e o rendimento da reação (COSTA *et al.*, 2013; STACY *et al.*, 2014). Os ácidos graxos livres, extraídos dos óleos vegetais de elevado índice de acidez que são considerados resíduos, podem ser uma ótima alternativa para substituir os combustíveis fósseis, que são hoje amplamente utilizados, já que são de baixos custos e oriundos de diversos tipos de matérias oleaginosas, considerados renováveis, e podem ser utilizados para a produção de biocombustíveis em diversos setores (CHAI *et al.*, 2014). O H_2SO_4 é comumente usado como um catalisador ácido homogêneo para converter AGL em biocombustível na reação de esterificação. Porém, há um grande problema na utilização desse tipo de catalisador homogêneo, pois exigem, após a reação, um tratamento do produto formado, gerando assim muitos resíduos prejudiciais ao meio ambiente, além de serem corrosivos aos equipamentos metálicos (CVENGROS e CVENGROSOVA, 2004). Estas desvantagens levaram à investigação do uso de resinas de troca iônicas como catalisadores sólidos para o processo de esterificação (BOZ *et al.*, 2015).

Na reação de esterificação diversos parâmetros podem afetar o processo. Dentre essas variáveis, destacam-se a quantidade de catalisador, a temperatura do meio e o tempo da reação. O planejamento experimental pode ser amplamente aplicado para avaliar com segurança a influência das variáveis no processo, de forma a fornecer o efeito individualmente e das possíveis interações entre as variáveis selecionadas, portanto, todas as variáveis são estudadas simultaneamente, possibilitando a melhor interpretação dos resultados. O

planejamento experimental tem como intuito a otimização do processo e com isso obter as condições operacionais favoráveis economicamente. Os pesquisadores Charoenchaitrakool e Thienmethsangkhon (2011) obtiveram a otimização na produção de biocombustível a partir de óleo de fritura, no qual utilizou um pré-tratamento com o ácido sulfúrico com finalidade de reduzir o teor de ácidos graxos livres (AGL) do meio para um valor de 0,5 %. A melhor condição encontrada foi com 0,7 % de ácido, razão molar metanol/óleo de 6:1 e em temperatura de 51 °C por 60 minutos de reação. Felizardo *et al.* (2006) utilizaram o planejamento experimental para investigar quais seriam as melhores condições de produção de biodiesel com o óleo de fritura e o uso de um catalisador homogêneo básico (NaOH) através da observação do efeito negativo no rendimento da reação com o aumento da acidez. Liu *et al.* (2014) investigaram as condições ótimas do processo de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo, utilizando o etanol como álcool esterificante na presença de um catalisador sólido (PA/NaY). A melhor condição operacional atingiu conversão de 79,5 % e foi com a razão molar álcool:ácido oléico de 7:1, com 1,7 g de catalisador a 105 °C durante 7 horas. Tiwari *et al.* (2007) reportaram a viabilidade do processo de esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de *Jatropha curcas*, que reduziu o teor mássico de 14 % para o valor menor do que 1 %. O ótimo do processo foi com 1,4 % de catalisados, razão volumétrica (metanol e óleo) de 0,28, tempo reacional de 88 minutos a uma temperatura de 60 °C. Com esse procedimento foi obtido um rendimento médio em biocombustível por volta de 99 %. Gan *et al.* (2012) estudaram a influência de três diferentes resinas de troca iônicas, como catalisadores na otimização da reação de esterificação do óleo de fritura com elevado teor de AGL. Observaram que das três resinas, a Amberlyst 15 foi a que obteve a maior conversão, com os seguintes parâmetros: 4 % em peso de catalisador, temperatura de 65 °C em uma razão molar de óleo/metanol de 1:15. Sob estas condições os pesquisadores obtiveram uma conversão máxima de AGL em ésteres de 60,2 %.

Para melhorar a conversão dos AGL em bioquerosene, a metodologia de superfície de resposta (MSR) pode ser utilizada para otimizar os parâmetros reacionais. A MSR é vantajosa, pois permite obter grandes quantidades de informações a partir de experimentos reduzidos, além de fornecer a possibilidade de observar os efeitos das variáveis individuais e suas combinações de interações sobre a resposta (KUMAR *et al.*, 2014; LIU *et*

al., 2014). Há uma escassez de literatura quanto a aplicação de processos de otimização com o uso das resinas de troca iônicas comerciais, como catalisadores para a obtenção de biocombustível.

O presente trabalho aborda uma rota alternativa não mencionada pela literatura para a obtenção do biocombustível de aviação. Neste sentido, buscou-se utilizar resíduos de óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e o coco (*Cocos nucifera*) que apresentem cadeia carbônica próxima ao do querosene fóssil na produção de bioquerosene a partir da reação de esterificação por catálise heterogênea.

OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo do trabalho foi obter, através da catálise heterogênea de esterificação, bioquerosene proveniente dos ácidos graxos livres constituídos quimicamente por 6 a 16 átomos de carbono destilados dos óleos de babaçu e coco. Por possuírem alta acidez estes óleos são resíduos para o setor de alimento.

Outro objetivo foi a avaliação dos bioprodutos, com o intuito de estudar se os bioquerosenes constituídos por ésteres podem ser substituintes do combustível da aviação bem como contribuir cientificamente com dados para a literatura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Querosene de aviação

O querosene é uma fração dos destilados de petróleo bruto e foi descoberto no século XVIII passando a ser rapidamente produzido em grande escala devido a sua utilização para fins de iluminação, produzindo uma forte luz de sua chama quando em combustão. Sua utilização como combustível para motores de aviação se deu apenas no início do século XIX, devido ter menos risco de incêndio, quando comparado com a gasolina, e por possuir grande disponibilidade e pouca aplicabilidade na época (MAURICE *et al.*, 2001).

O querosene é obtido principalmente por destilação atmosférica, através do fracionamento do petróleo bruto. O rendimento de obtenção deste combustível pode variar de 6 a 25 %, dependendo do tipo de petróleo (SILVA, 2009).

No mercado internacional, o querosene de aviação recebe a denominação de Jet-A1 e no Brasil de QAV-1. Este combustível é refinado a partir do óleo bruto de petróleo, correspondendo a fração dos produtos na faixa de destilação de 8 a 16 átomos de carbono e compreendida no intervalo entre 150 °C e 300 °C de temperatura, além de serem constituídos apenas por alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftênicos), alcenos (olefinas) e aromáticos (ARAÚJO, 2014). Os percentuais de cada hidrocarboneto presentes no querosene estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Constituintes químicos presentes no querosene fóssil de aviação.

Constituintes químicos	% Volume
Alcanos (Parafinas)	33 a 61
Cicloalcanos (Naftênicos)	33 a 45
Alcenos (Olefinas)	12 a 25
Aromáticos	0,5 a 5

Fonte: ARAUJO, 2014 (adaptado)

O querosene obtido na destilação do petróleo bruto passa por alguns processos de tratamento visando eliminar os efeitos indesejáveis de compostos sulfurados, nitrogenados e

oxigenados que possam comprometer a qualidade final do produto, garantindo assim a estabilidade química ao produto acabado (SILVA, 2009).

Denomina-se querosene o produto que sai da destilação e de querosene de aviação o produto após tratamento e pronto para consumo aeronáutico.

O querosene de aviação (QAV-1) é o principal combustível do setor aéreo. Corresponde a cerca de 95 % do consumo mundial de energia para este setor, enquanto que, o restante é suprido pela gasolina de aviação (utilizada nos motores de pistão) (IEA, 2003).

A opção da indústria de aviação pelo querosene é explicada devido a dificuldade de se encontrar em combustíveis convencionais a alta densidade energética e demais propriedades que permitam longas autonomias de voo sem o aumento do peso e volume transportado os tornam ainda mais inviáveis (NYGREN *et al.*, 2009).

2.1.1. Características do querosene de aviação

A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas internacionais da ASTM. Na Tabela 2.2, estão descritas algumas especificações do querosene de aviação (QAV-1) conforme a ASTM D-1655 (2013).

Essas especificações são essencialmente similares às adotadas em diversos países, na medida em que existe um intenso tráfego aéreo internacional e as aeronaves são abastecidas regularmente em diferentes aeroportos, sem restrições (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2010).

A eventual adoção de um combustível novo para a aviação que tenha especificações distintas causa preocupação e requer cautela, deve ser comprovado não apenas o desempenho deste nas aeronaves, como também sua compatibilidade em misturas com o combustível em uso, já que alguma mistura de combustíveis pode ocorrer nos tanques de aeronaves que venham de outros países ao serem abastecidas em território nacional (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2010).

Tabela 2.2 – Especificação do querosene de aviação (JET A-1) conforme a ASTM D-1655.

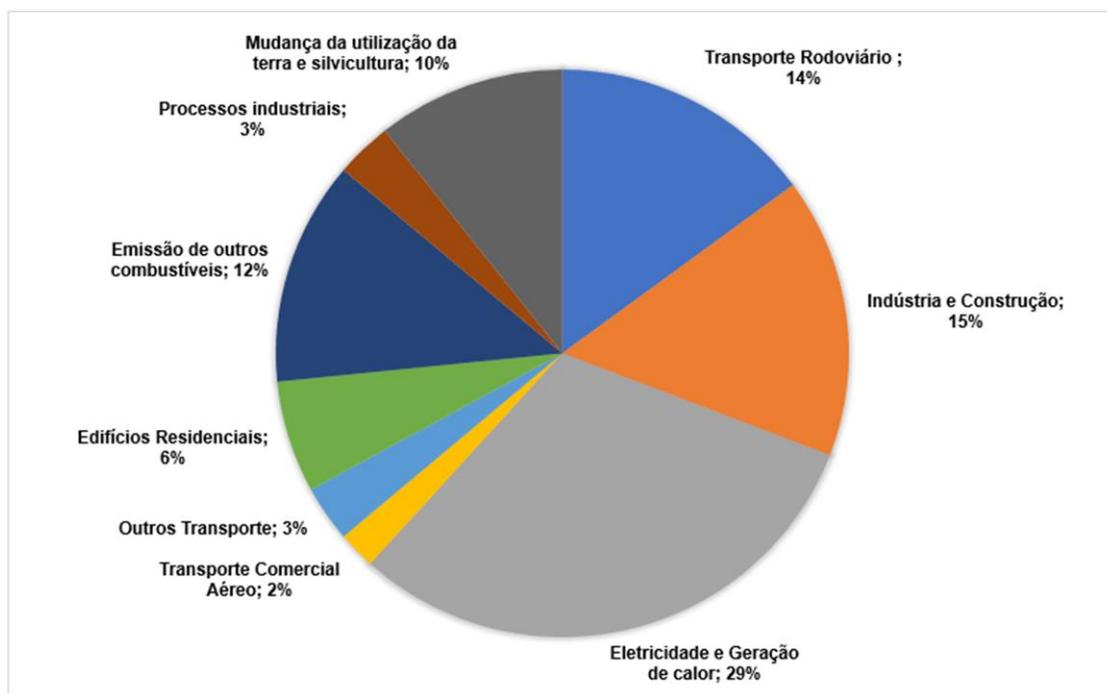
Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Claro, límpido e isento de impurezas
Acidez total, máx.	mg KOH.g ⁻¹	0,10
Aromáticos, máx.	% volume	25,0
Aromáticos totais, máx.	% volume	26,5
Enxofre mercaptídico, máx.	% massa	0,003
Enxofre total, máx.	% massa	0,30
Destilação: 10% vol. Recuperado, máx.	°C	205
Destilação: 50% vol. Recuperado, máx.	°C	Anotar
Destilação: 90% vol. Recuperado, máx.	°C	Anotar
Ponto final de ebulição, máx.	°C	300
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0
Densidade a 15°C	Kg.m ⁻³	775 a 840
Ponto de congelamento, máx.	°C	-40
Viscosidade a -20°C, máx.	mm ² .s ⁻¹	8,0
Poder calorífico, mín.	MJ.kg ⁻¹	42,8
Ponto de fuligem, mín.	Mm	25,0
Naftalenos, máx.	% volume	3,00

Fonte: ASTM D-1655 (2013)

2.1.2. Fatores ambientais do querosene de aviação

O setor de transporte aéreo mundial vem crescendo a cada ano, e apresenta-se como um dos principais contribuintes para a emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (WADUD *et al.*, 2015). Atualmente, estima-se que a aviação é responsável por 2 % de todas as emissões de dióxido de carbono lançado na atmosfera (LEE *et al.*, 2009). Este fato está representado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Dados globais de emissões de CO₂ na atmosfera.



Fonte: ARAUJO, 2014 (adaptado)

Devido à crescente demanda, as emissões absolutas da aviação estão aumentando. As emissões de CO₂ na aviação internacional, aumentaram mais de 30 % entre 2000 e 2010, e estima-se que aumentará em cerca de 64 % entre 2010 e 2020. Este aumento poderá ser acompanhado de uma elevação na temperatura global. A longo prazo e considerando melhorias moderadas contínuas na eficiência, espera-se que as emissões cresçam por um fator entre 7 e 10 até 2050 em comparação com 1990 (CAMES *et al.*, 2015).

A International Air Transport Association (IATA) em junho de 2009, estabeleceu metas de redução de uso de combustível fóssil no setor aéreo até 2050, com o intuito de reduzir em 50 % a emissão do CO₂. Uma opção para atingir esse objetivo, além da melhoria na tecnologia, é o desenvolvimento e uso de biocombustíveis.

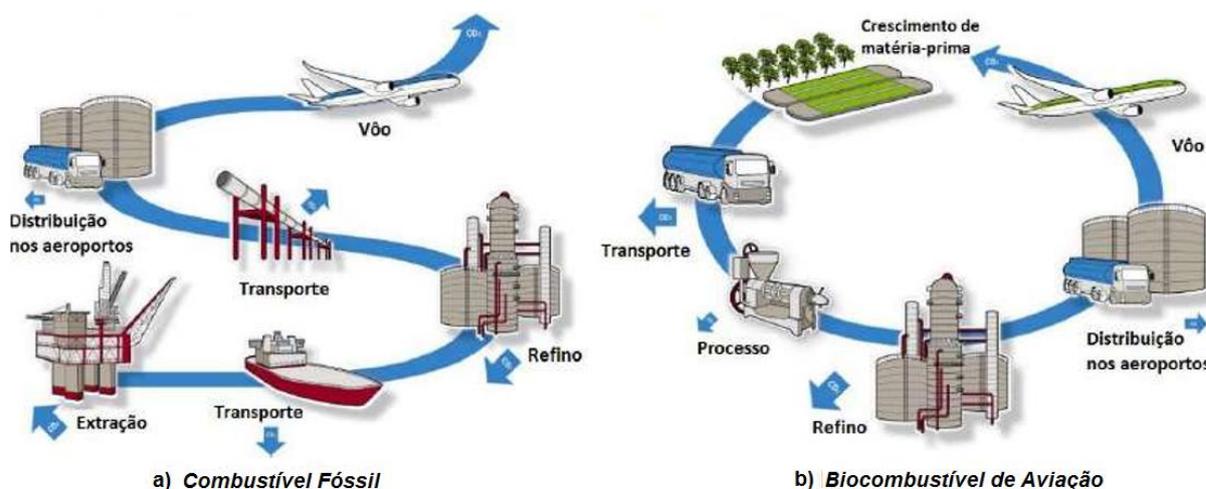
O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de reduzir o lançamento de CO₂ na atmosfera. Tornando-se cada vez mais necessário o estudo e o desenvolvimento de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis (MARSH, 2008). Em virtude disso, o setor aeronáutico tem buscado, nos

últimos anos, alternativas energéticas para substituição do querosene fóssil de aviação, que hoje é o principal combustível para o setor (KOUSOULIDOU E LONZA, 2016).

2.2. Biocombustível para a aviação

Os biocombustíveis produzidos de forma sustentável reduzem as emissões de dióxido de carbono (CO₂) em todo o seu ciclo de vida, em relação aos combustíveis fósseis. A absorção deste gás pelas plantas durante o crescimento da biomassa geralmente é equivalente à quantidade produzida na queima do combustível em motor de combustão, quando é devolvido para a atmosfera, como mostra a Figura 2.2. Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro durante o seu ciclo de vida (OWEN *et al.*, 2010). Este é o principal motivo para o incentivo da demanda por “energia verde”.

Figura 2.2 – Ciclo do carbono para (a) Combustível fóssil e (b) Biocombustível de aviação.



Fonte: ATAG, 2009 (adaptado)

As emissões de gases produzidos durante a produção dos biocombustíveis, a partir dos equipamentos necessários para cultivar a colheita, transporte de matérias primas, refino do combustível, dentre outros, também devem ser considerados. Quando estes elementos são contabilizados, espera-se, ainda, uma redução das emissões globais de CO₂ de até 80 % em relação aos combustíveis fósseis. Além disso, os biocombustíveis possuem quantidades menores de impurezas (tais como enxofre), o que permite ainda uma maior redução na emissão de dióxido de enxofre e de fuligem (ATAG, 2009)

Para Betiolo *et al.* (2009) nos últimos anos, o desenvolvimento de combustíveis alternativos para a aviação teve significativos avanços. Um dos desafios para a utilização de biocombustíveis na aviação são os requisitos elevados de padrões de qualidade. Por esta razão, a obtenção de moléculas com características físico-químicas similares às frações representativas de querosene de aviação tem sido exaustivamente estudada.

2.2.1. Bioquerosene

O bioquerosene de aviação é definido pela Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, Art. Nº 6, XXXI como “substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil” (BRASIL, 2011).

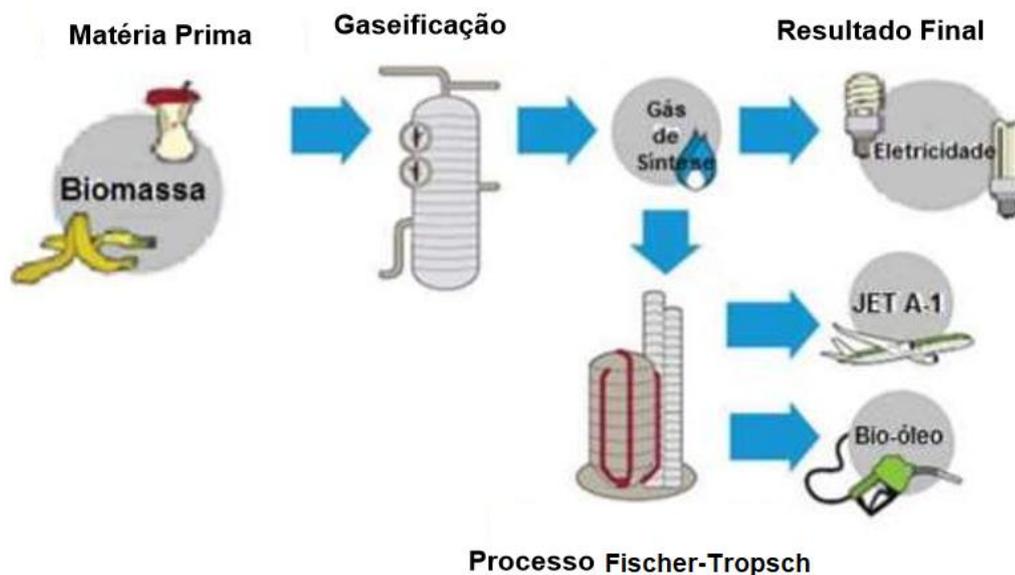
De acordo com Reynol (2007), dentre as inúmeras vantagens da utilização do bioquerosene, uma das principais é ser menos poluente em relação aos combustíveis de origem fóssil.

A American Society for Testing Materials (ASTM), entidade norte-americana certificadora de testes e materiais, através da norma ASTM 7566 (2016) atualmente regulamentou os bioquerosenes provenientes de alguns tipos de processos: querosene parafínicos sintéticos hidroprocessado por Fischer-Tropsch (FT-SPK) e querosene parafínicos sintéticos de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA-SPK), porém devendo estes, obrigatoriamente, serem misturados em até 50 % (m/m) ao querosene fóssil convencional (CREMONEZ *et al.*, 2015a; HONG *et al.*, 2013; BLAKEY *et al.*, 2011). Já pelo processo SIP (*synthesized iso paraffinic*), chamado de iso-parafínico sintéticos hidroprocessados por fermentação de açúcares utilizando microorganismo geneticamente modificados, podem ser misturados apenas 10 % em volume ao querosene fóssil convencional (ANP, 2016)

Querosene parafínicos sintéticos hidroprocessado por Fischer-Tropsch (FT-SPK):

A partir do gás de síntese é realizado o processo de Fischer-Tropsch, convertendo os gases em combustível líquido. O bioquerosene produzido através desse processo recebe o nome de *Fischer-Tropsch synthetic paraffinic kerosene* (FT-SPK) (KINDER & RAHMES, 2009). A Figura 2.3 esquematiza a produção do bioquerosene pelo processo FT-SPK.

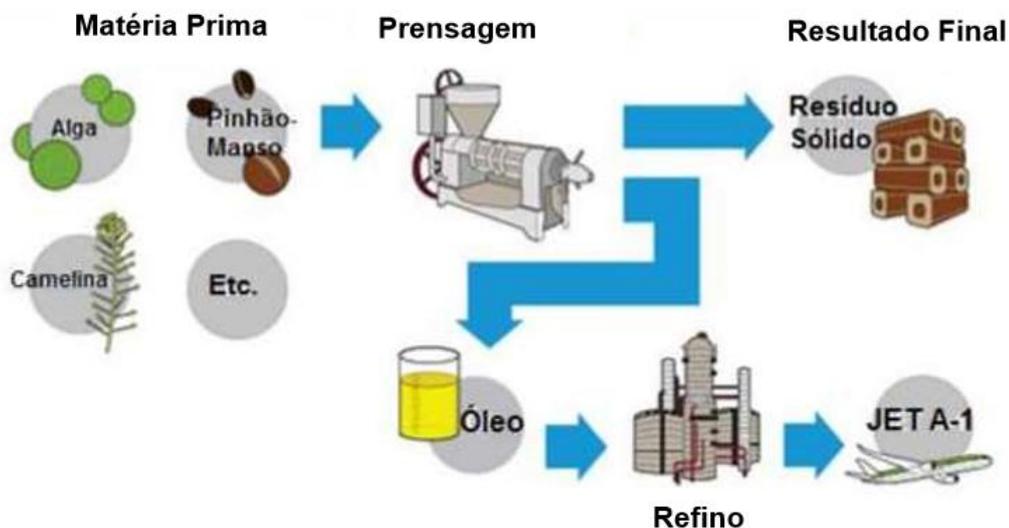
Figura 2.3 – Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota FT-SPK.



Fonte: COSTA, 2016

Querosene parafínicos sintéticos de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA-SPK): O processo de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados ou *Hydrotreated Esters and Fatty Acids* (HEFA) ocorre basicamente em três etapas, como ilustra a Figura 2.4. A primeira etapa consiste na extração do óleo da biomassa, sendo este em seguida submetido ao processo de hidrotratamento que consiste no craqueamento em altas temperatura e pressão sob atmosfera de H_2 na presença de um catalisador adequado para o processo de desoxigenação. Por fim ocorre a etapa do refino que é responsável por gerar um combustível composto por frações de n-parafinas, isoparafinas e cicloparafinas e que possuam propriedades físico-químicas semelhantes ao QAV-1. O produto final é o querosene sintético parafínico hidroprocessado (HEFA-SPK) denominado combustível renovável (STARCK *et al.*, 2014; NAIK *et al.*, 2010).

Figura 2.4 – Esquema do processo de produção do bioquerosene pela rota HEFA-SPK.



Fonte: COSTA, 2016.

Diversos testes, pelo mundo, vem sendo realizados utilizando o biocombustível proveniente de biomassa em aeronaves, em diferentes proporções de misturas com o combustível convencional. Por exemplo, em 24 de fevereiro de 2008 a companhia aérea Virgin Atlantic foi a primeira empresa aérea da Europa a testar o biocombustíveis proveniente do óleo de babaçu e coco ao pilotar um Boeing 747-400 de Londres a Amsterdã, impulsionado por uma mistura de 20 % (m/m) de bioquerosene com 80 % (m/m) de combustível fóssil (BRISBANE TIMES, 2008). Nos meses subsequentes, outras companhias aéreas testaram vôos com os biocombustíveis usando diferentes proporções de misturas e os vários tipos de biocombustíveis. Em 30 de dezembro de 2008, a Air New Zealand testou em um Boeing 747-400 impulsionado por uma mistura de 50 % (m/m) do querosene tradicional com 50 % (m/m) do biocombustível proveniente do óleo de jatropha curcas. A companhia aérea foi a primeira no mundo a usar a tecnologia de segunda geração de biocombustíveis (WE BIO ENERGIAS, 2009). A redução na emissão de carbono obtida pelas empresas nesses testes de vôo foram relatados entorno de 40 a 50 % em comparação com o combustível de aviação convencional. Em janeiro de 2009, a Continental Airlines conduziu um vôo de um Boeing 737-800 utilizando uma mistura de igual proporção mássica de querosene fóssil e bioquerosene proveniente de algas e jatropha (BBC NEWS, 2009). A Japan Airlines tornou-se a quarta companhia aérea no mundo a testar até aquele ano o biocombustíveis em um vôo

PONTE, F. A. F., 2017

Boeing 747-300, impulsionado por uma mistura 50 % (m/m) de bioquerosene proveniente de algas-camelina e algas-jatropha com 50 % (m/m) do querosene convencional (DAILY MAIL, 2009). Outros vôos realizados como testes pilotos por diferentes empresas aéreas internacionais utilizando o bioquerosene proveniente do processo HEFA é apresentado na Tabela 2.3. Todas as companhias aéreas relataram o bom desempenho das diferentes misturas de biocombustíveis. A Continental Airlines estimou que a mistura de biocombustíveis provocou uma redução de 60 a 80 % nas emissões dos gás de efeito estufa nos vôos experimentais (BBC NEWS, 2009).

Tabela 2.3 – Demonstração de vôos testes por empresas aéreas internacionais usando o bioquerosene.

Data do teste	Rota de vôo	Companhia	Aeronave	Biomassa	Mistura
15/07/2011	Hamburg a Frankfurt	Lufthansa	Airbus A321	Óleos de Jatropha e Camelina	25 %
01/08/2011	Cidade do México a Madri	AeroMexico	Boeing 777-200	Óleo de jatropha	25 %
13/04/2012	Sydney a Adelaide	Qantas	Airbus A330	Óleo de soja	50 %
08/03/2013	Nova York a Amsterdam	KLM	Boeing 777-206	Óleo de cozinha refinado	25 %
23/09/2014	Helsinki a Nova York	Finnair	Airbus A330	Óleo de cozinha refinado	10 %
07/10/2014	Stockholm a Ostersund	Scandinavian Airlines	Boeing 737-800	Óleo de cozinha refinado	10 %
21/03/2015	Shanghai a Hong Kong	Dragonair	Airbus A330-300	Óleo de cozinha refinado	50 %

Fonte: ENVIRO.AERO, 2015

O bioquerosene para ser certificado como combustível comercial para fins aeronáuticos deverá, inicialmente, conter as mesmas especificações preconizadas na norma ASTM D1655 (2013).

2.2.1.1. Bioquerosene no cenário nacional

O primeiro relato de patente no Brasil para o querosene verde obtido através da reação de transesterificação foi em 1984 [PI-8007957(INPI)], do professor e pesquisador Expedito Parente, da Universidade Federal do Ceará, em que resultou no primeiro vôo teste que se tem ciência no país, envolvendo um avião modelo Bandeirante EMB10, entre as cidades de São José dos Campos e Brasília (GONÇALVES, *et al.*, 2011). Em suas reações, o pesquisador utilizou o óleo de babaçu e metanol como reagentes, e hidróxido de sódio como catalisador. Em seguida, os ésteres metílicos foram separados através da destilação, tendo como produtos finais, biodiesel (fase de fundo) e o bioquerosene (fase de topo).

Desde o ano de 2010 têm sido realizados no Brasil diversos vôos experimentais tripulados, com diferentes proporções de misturas de bioquerosene derivados de diversas fontes de matérias primas, como óleo de pinhão-manso e macaúba. Resultados recentes têm demonstrado ganhos positivos no uso do bioquerosene, com aumento da eficiência, diminuição da temperatura na turbina e redução das emissões de poluentes (EMBRAPA, 2015).

O Brasil nos últimos anos se concentra na industrialização de biocombustíveis avançados, especialmente biocombustíveis de aviação, e vem fazendo muitos esforços para buscar cooperação internacional. Em outubro de 2011, a Embraer, a Fundação de Pesquisa de São Paulo e a Boeing Company do Estados Unidos da América (EUA) assinaram um acordo de desenvolvimento de biocombustíveis de aviação, com o objetivo de desenvolver em conjunto um biocombustível para setor aéreo e estabelecer uma indústria sustentável em biocombustíveis de aviação. Algumas empresas brasileiras, incluindo a própria Embraer, desenvolveram conjuntamente com a General Electric e Amyris, EUA, o biocombustível à base de cana-de-açúcar e lançaram a primeira aeronave usando biocombustível à base desta biomassa (SU *et al.*, 2015).

Em 23 de outubro de 2013 foi realizado o primeiro vôo teste comercial do Brasil utilizando biocombustível proveniente do processo FT-SPK. A aeronave modelo 737-800 da

companhia Gol Linhas Aéreas, saiu do Aeroporto de Congonhas, em São Paulo, com destino ao Aeroporto Internacional Juscelino Kubitschek, em Brasília. Foram utilizados óleos vegetais de milho e de cozinha reciclado como matéria prima para a produção desse biocombustível de aviação. Companhias como a TAM, Azul e a própria Gol já haviam realizados vôos experimentais utilizando bioquerosene como combustível, contudo na realização dos primeiros testes não havia nenhum passageiro nas aeronaves (UBRABIO, 2013).

O crescente interesse da aviação nacional, como também internacional, na produção de bioquerosene para substituir parte da demanda do querosene de origem fóssil, tem incentivado os pesquisadores a desenvolver rotas reacionais, como também otimizar as já conhecidas. O consumo atual de querosene de aviação no Brasil é de aproximadamente 8 milhões de m³ anuais, com projeções de demanda, para o ano de 2020, de cerca 12 milhões de m³ de querosene (EMBRAPA, 2015).

2.2.2. Bioquerosene constituído por ésteres

Normalmente, o bioquerosene constituído por ésteres é proveniente da separação por destilação sob vácuo dos ésteres de biodiesel em frações leves e pesadas, de modo que a fração mais leve pode ser utilizada como um substituto do querosene por apresentar similariedade física e química com o mesmo (CREMONEZ *et al.*, 2015b).

Existem diversos registros na forma de patente para bioquerosene constituído por ésteres, como é o caso da patente número BR102012006421-9 A2 da Universidade Estadual de Campinas com os autores Batistela *et al.* (2013), a qual reporta a investigação de dois processos de produção do biocombustível de aviação. O bioquerosene oxigenado, como é chamado, é obtido através da transesterificação com álcool de baixo peso molecular (metanol) e óleos vegetais, preferencialmente aqueles mais ricos em ácidos graxos de cadeias curtas. Seguido de um processo de purificação a alto vácuo, no qual possibilita a obtenção de uma mistura de ésteres de baixo peso molecular ($C < 16$). Com o resíduo do processo de destilação, constituído de ésteres pesados ($C > 16$), este submetido a reação descarbonilação em presença de zeolita como catalisador, o produto deste processo é chamado de bioquerosene de hidrocarbonetos.

A patente WO 2011143728 A1 da Petrobras com os pesquisadores Vidal *et al.* (2011), reporta que pode-se empregar na síntese do bioquerosene o óleo de babaçu como matéria prima, metanol como álcool transesterificante e hidróxido de sódio como catalisador básico. Para essa síntese, os parâmetros reacionais de transesterificação são: tempo reacional de 60 minutos e temperatura de 60 °C. Após a transesterificação, os ésteres metílicos devem ser submetidos a uma destilação a vácuo, nesta etapa a pressão da torre de destilação deve ser de cerca de 1 a 10 mmHg, e temperatura de topo de 80 a 110°C.

A patente PI 0803465-6 A2 da Universidade Estadual de Campinas com Batistela *et al.* (2011), publicada em 17/05/2011, descreve a metodologia para a obtenção de bioquerosene, também, a partir da reação de transesterificação de óleos de coco na presença de um catalisador básico e desta vez utilizando etanol como álcool de transesterificação. Após a reação, o bioquerosene deve ser purificado utilizando um destilador molecular. Os melhores resultados foram obtidos mantendo as seguintes condições na reação de transesterificação: 1 % de catalisador básico (NaOH), razão molar álcool:óleo de coco de 10:1, tempo de reação de 10 minutos e temperatura de reação de 50 °C. Já para a destilação dos ésteres obtidos, as melhores condições foram a 90 °C e pressão de 70 µbar para a obtenção da maior concentração do produto desejado. A destilação permitiu a completa concentração dos ésteres mais leves (C8 a C16) e completa eliminação dos resíduos, de acordo com a patente.

O setor aéreo, por ser bastante rígido no quesito segurança, tem apresentado restrições em certificar o uso do bioquerosene constituído por ésteres como combustível comercial de aviação, principalmente por três fatores: possuir baixo valor de densidade energética (baixo poder calorífico), conter água em solução e alto ponto de congelamento (CREMONEZ *et al.*, 2015a; CREMONEZ *et al.*, 2015b; HARI *et al.*, 2015; HILEMAN E STRATTON, 2014).

Alguns pesquisadores com o intuito de estabelecer o uso do bioquerosene constituído por ésteres estudaram a mistura com o querosene fóssil de aviação com o objetivo de enquadrar a mistura nas especificações existentes.

Baroutian *et al.* (2013), propuzeram como um novo combustível comercial para o setor aéreo a mistura binária de biodiesel metílicos de pinhão manso (*jatropha curcas*) e OGR (óleos e gorduras residuais), obtidos por reações de esterificação seguida por

transesterificação em meios homogêneos. As caracterizações físico-químicas das misturas confirmaram que o biocombustível em 10 e 20 %, respectivamente, de conteúdo em ésteres metílicos possui similaridade ao combustível comercial.

Ranucci *et al.* (2015) utilizaram em seu trabalho a mistura de ésteres metílicos destilados do biodiesel do óleo de *jatropha curcas* com o querosene fóssil de aviação em até 16 % (m/m) e obtiveram um produto com propriedades semelhantes à dos combustíveis fósseis disponíveis no mercado.

Llamas *et al.* (2012a) produziram o bioquerosene a partir de óleos de babaçu e camelina e avaliaram as propriedades físico-químicas de suas misturas com o querosene fóssil nas respectivas proporções de 5, 10 e 20 % (v/v). Os autores verificaram que as misturas de até 10 % (v/v) em proporção do bioquerosene sintetizado a partir do biodiesel de babaçu e camelina com o querosene fóssil encontraram-se em conformidade com a norma da ASTM D1655.

Llamas *et al.* (2012b) propuseram misturas de ésteres metílicos de aproximadamente 8 a 16 átomos de carbono na cadeia, destilado do biodiesel dos óleos de coco e palma, com o querosene fóssil de aviação em até 20 % (v/v) e verificaram que uma mistura com 10 % do bioquerosene apresenta um combustível que atende a especificação existente na norma ASTM D1655.

A presença de oxigênio nos ésteres tende a reduzir as emissões de fuligem e, por conseguinte, as emissões de particulados na atmosfera. Portanto, poderiam constituir um argumento adicional para o uso de bioquerosene constituído por ésteres como componentes de mistura de combustíveis fóssil convencional (LAPUERTA E CANOIRA, 2016).

2.2.3. Matéria prima

Segundo o Ministério da Ciência e Tecnologia (2010), além das matérias primas que são utilizadas na produção de biodiesel no Brasil e no exterior, como soja, palma e sebo, outras fontes oleaginosas têm sido propostas nas pesquisas para a produção dos biocombustíveis destinados ao uso do setor aeronáutico, como o pinhão manso, babaçu, coco e camelina. Os principais motivos que justificam o interesse nessas culturas são a possibilidade de cultivo em áreas degradadas, a elevada produtividade, além da composição

químicas dos óleos. O Nordeste brasileiro possui uma extensa área propícia ao cultivo de oleaginosas para a produção de biocombustível (SILVA *et al.*, 2014).

Os substratos que apresentam tamanho de cadeia semelhantes à faixa de destilados equivalentes ao querosene fóssil de aviação (entre 8 e 16 átomos de carbonos), vêm-se destacando como percussores para a obtenção de bioquerosene. Por este motivo, diversas pesquisas têm sido realizadas com bioquerosene produzido a partir de óleos refinados provenientes dos frutos das palmeiras (ARAUJO, 2014). Estas fruteiras, de modo geral, possuem óleos de composições químicas bastante semelhantes, como é o caso da amêndoa de babaçu e da polpa do coco, que são compostas por mais de 60 % de óleo, predominantemente de ácidos graxos de cadeias carbônicas intermediárias (C6 a C16), dentre os quais, 40 a 55 % é de ácido láurico, que corresponde a 12 átomos de carbono na sua constituição (CORREIA *et al.*, 2014; DZIDA *et al.*, 2013). Este ácido, ao contrário de outros ácidos, possui apenas ligações simples entre carbonos (LOTTEBERG, 2009). Devido a este fato, é denominado de ácido saturado e exibe importância significativa nas indústrias, pois é resistente a oxidação térmica e possui baixa temperatura de fusão (MACHADO *et al.*, 2006). Portanto, por possuir altas quantidades de ácido láurico são ideais para serem usados na geração de biocombustível de aviação (HONG *et al.*, 2013).

Diante da importância das biomassas de babaçu e coco no panorama econômico regional e tendo em vista a escassez de pesquisa na produção do bioquerosene utilizando óleos residuais das indústrias, estas oleaginosas merecem destaque.

2.2.3.1. Babaçu

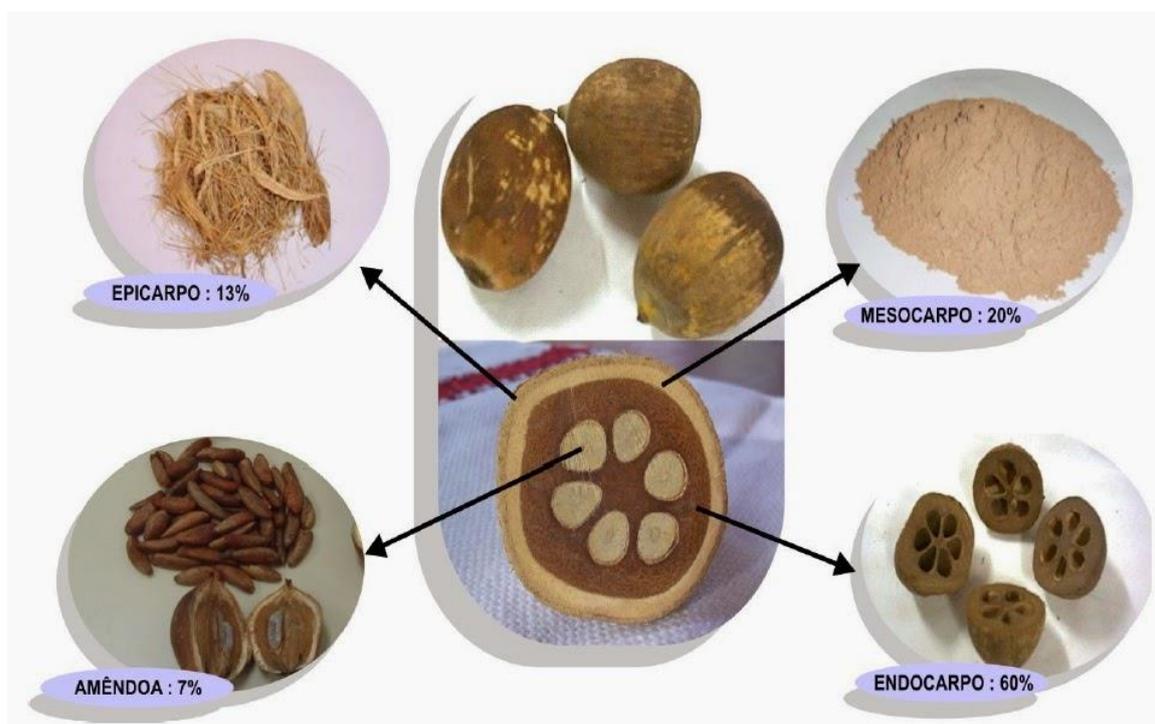
A palmeira de babaçu é classificada como *Orbignya oleifera* por alguns botânicos. De origem brasileira, é uma planta encontrada na região de transição entre o cerrado, na mata amazônica e no semiárido nordestino brasileiro. Seu crescimento é espontâneo nas matas da região amazônica (CARRAZZA *et al.*, 2012).

Os frutos do babaçu são drupas, possuindo elevado número de frutos por cacho, sendo estes em número de 4 (habitat natural), podendo chegar até 15 a 25, apresentam-se em formato elipsoidal, mais ou menos cilíndricos, pesando entre 90 a 280 g (TEIXEIRA, 2005). Não há cultivo sistemático de babaçu no Brasil e a produção atual vem de palmeiras de

babaçu espontâneas, ou seja, florestas naturais de babaçu. A área de produção de babaçu brasileira ocupa cerca de 17 milhões de hectares, mas esses dados não são exatos, pois a ocorrência da palmeiras de babaçu é esporádica (BERGMANN *et al.*, 2013). No Brasil a colheita do fruto de babaçu (expressa em amêndoa) foi de 77.955 toneladas em 2015 (IBGE, 2017).

A composição física do fruto indica quatro partes aproveitáveis: epicarpo (13 %), mesocarpo (20 %), endocarpo (60 %) e amêndoas (7 %). A casca (93%), conjunto formado pelo epicarpo, mesocarpo e endocarpo, é normalmente desprezada nos processos de quebra manual. Na indústria o seu aproveitamento se dá de forma integral (CARRAZZA *et al.*, 2012). Um esquema geral do fruto e seus subprodutos podem ser visto na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Composição física do fruto de babaçu.



Fonte: MFRURAL, 2015.

O epicarpo, chamado de casca, é fibroso, ligno-celulósico e representa 13 % do peso seco do fruto. O mesocarpo é uma camada marrom-clara que se localiza depois do epicarpo, de natureza amilácea, corresponde a 20 % do fruto e contém de 20 % a 25 % de amido. O endocarpo, a camada mais escura que envolve as amêndoas, é altamente

concentrado em lignina, e representa 60 % do fruto. As amêndoas encontram-se inseridas no interior do endocarpo e constituem aproximadamente 7 % do babaçu. Mais de 60 % da amêndoa é constituída por óleo e o restante é a torta, que é usada para ração animal e adubo. O óleo de babaçu é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40 % (CARRAZZA *et al.*, 2012; SOLER *et al.*, 2007).

O óleo de babaçu, no Brasil, tem sido empregado na indústria de alimentos, principalmente na fabricação de margarina. Há, no entanto, um interesse em desenvolver mercados e novas alternativas para o uso do óleo de babaçu (CARRAZZA *et al.*, 2012; LUZ *et al.*, 2011).

É de fundamental importância o conhecimento das características físico-químicas dos óleos para que se possa avaliar seu estado de conservação e assim, a sua empregabilidade na indústria (LUZ *et al.*, 2011). A Tabela 2.4 mostra as características físico-químicas do óleo de babaçu bruto.

Tabela 2.4 – Característica físico-química do óleo bruto de babaçu proveniente da amêndoa.

Características Físico-química	Óleo bruto de babaçu
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	3,75 ^b
Índice de peróxido (meq O ₂ .kg ⁻¹)	0,40 ^b
Teor de água (mg.kg ⁻¹)	1700 ^b
Índice de iodo (Wijs)	17,03 ^b
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	189,8 ^b
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	29,50 ^a
Densidade a 20 °C (kg.m ⁻³)	921,5 ^a
Densidade a 25 °C (kg.m ⁻³)	914,0 ^b

Fontes: RIBEIRO FILHO *et al.*, 2016^a; LUZ *et al.*, 2011^b.

Segundo Teixeira (2005), um dos problemas que afetam a qualidade do óleo de babaçu são as amêndoas quebradas ou mesmo arranhadas. Elas se rancificam quando expostas ao ar úmido; proporcionalmente ao tempo de exposição. A presença de enzimas lipases nos óleos vegetais constitui o fator que catalisa a acidificação, especialmente nos casos em que as amêndoas permanecem estocadas por muito tempo, antes da extração do óleo. As proporções

de ácidos graxos livres (AGL) indicam os estados de deterioração do óleo e podem limitar significativamente seu uso. Portanto, o índice de acidez é descrito como parâmetro de referência para determinar esta qualidade (MIRALIAKBARI E SHAHIDI, 2008; FERREIRA *et al.*, 2006).

A literatura relata várias pesquisas na produção de biocombustível com óleos com alto índice de acidez, principalmente através da reação de esterificação.

Zatta *et al.* (2011) investigaram a reação de esterificação do ácido laurico, proveniente do óleo e babaçu, com o metanol e o etanol utilizando catálise heterogênea na produção do biocombustível. As reações foram conduzidas em várias proporções molares de álcool:ácido láurico e diferentes proporção de catalisador, a 160 °C durante 2 h em um reator de aço pressurizado. Produziu uma conversão de ácido láurico de 95,02 % e 87,11 % em biocombustível para as esterificações metílicas e etílicas, respectivamente.

Cordeiro *et al.* (2008) relataram a utilização da reação de esterificação dos ácidos graxos livres dos óleos vegetais e em seguida a reação de transesterificação com o uso de catalisador heterogêneo. O nitrato de hidróxido de zinco (catalisador) foi muito eficaz na esterificação do ácido láurico com metanol e etanol, mesmo quando se utilizou etanol hidratado.

Miranda-Galindo *et al.* (2011) introduziram a aplicação de uma abordagem de otimização na seqüências de destilação do ácido láurico acoplado com reação. A reação de esterificação do ácido láurico com o metanol foi estudada em seqüências reativas diretas e indiretas, tanto convencional como termicamente acoplado. Os ótimos foram obtidos através do método algoritmo de triagem não dominado. Os objetivos deste estudo foram encontrar a otimização nos estágios de prato nas colunas, os intervalos de temperatura e o tamanho da zona reativa. Os resultados mostraram que a obtenção do éster com uma pureza de 99,9 % era viável em seqüências de destilação convencionais e acopladas termicamente. No entanto, menores consumos de energia e conseqüentemente menores emissões de CO₂ foram observados nas destilações com acoplamento.

A composição química do óleo de babaçu apresenta aproximadamente 98 % de ácidos saturados e predominantemente ácidos graxos de cadeia carbônica entre 8 e 14 átomos,

destacando-se assim como uma excelente matéria prima para a produção do bioquerosene proposta neste trabalho.

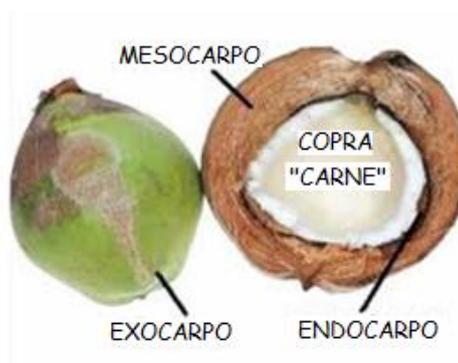
2.2.3.2. *Coco*

O coqueiro é classificado como *Cocos nucifera* pelos botânicos. É uma das árvores mundialmente mais importante, pois sua atividade gera emprego e renda para toda região. Analisando o cenário nacional o cultivo do coqueiro apresenta viabilidade técnica e ambiental, seus frutos podem ser consumidos *in natura* ou industrializados na forma de mais de 100 produtos e subprodutos de interesses econômicos (AGEITEC, 2007).

O coco é tratado no Brasil como uma fruta e não como uma oleaginosa. Foram implantadas no país unidades industriais para o processamento da polpa do coco (coco ralado, água de coco e leite de coco). Essas empresas foram implementadas com sucesso na região nordeste, onde a cultura do coqueiro já está bem difundida (RODRIGUES, 2014).

O Brasil, apesar de figurar entre os 10 maiores produtores mundiais de coco, não aparece na lista dos maiores produtores de óleo. Isto deve-se ao fato de se destinar a quase totalidade da sua produção para o consumo *in natura* do fruto, para as agroindústrias de água de coco (AGRIANUAL, 2010). A composição física do fruto indica quatro partes: exocarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma (copra ou polpa). O fruto do coqueiro apresenta um elevado teor de óleo (60 %) na copra, essa é uma característica bastante explorada pelos principais países produtores de coco (RODRIGUES, 2014; YONG *et al.*, 2009; ANDRADE *et al.*, 2004). Um esquema da classificação física do fruto pode ser visto na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Classificação física do fruto do coqueiro.



Fonte: LEODECOCO.org, 2017 (adaptado).

O óleo de coco, obtido a partir da polpa do coco, é composto por ácidos graxos saturados (mais de 80 %) e ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos saturados presentes no óleo de coco são: capríco, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico e os insaturados são: oléico e linoléico. O óleo de coco é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40 % (NETO *et al.*, 2013). Este ácido graxo é resistente a oxidação não enzimática, ao contrário de ácidos graxos insaturados. Os ácidos láuricos são muito usados na indústria alimentícia onde em virtude de suas propriedades físicas e químicas (resistência à oxidação) são muito empregadas no preparo de gorduras especiais para confeitaria, sorvetes, margarinas e substitutos de manteiga de cacau (MACHADO *et al.*, 2006).

No estabelecimento dos parâmetros de qualidade de aceitabilidade do óleo de coco é preciso que seja verificado o índice de acidez, uma vez que elevados valores desta propriedade são indicativos de alterações pronunciadas, comprometendo a capacidade de utilização dos mesmos, sejam para fins alimentícios ou cosméticos (MARTINS E SANTOS, 2015). A Tabela 2.5 mostra as características físico-químicas do óleo bruto de coco.

Tabela 2.5 – Característica físico-química do óleo bruto de coco.

Características Físico-química	Óleo buto de babaçu
Cinzas (%)	0,005 ^a
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	4,48 ^b
Índice de peróxido (meq O ₂ .kg ⁻¹)	2,16 ^a
Teor de água (mg.kg ⁻¹)	3820 ^a
Índice de iodo (Wijs)	21,00 ^a
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	233,0 ^a
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	24,68 ^b
Densidade a 20 °C (kg.m ⁻³)	916,0 ^b
Densidade a 25 °C (kg.m ⁻³)	897,0 ^a

Fontes: MARTINS e SANTOS, 2015^a; ARAUJO *et al.*, 2009^b.

Das regiões brasileiras com maior exploração econômica destas biomassas, destaca-se a região nordeste, principalmente os estados do Maranhão (MA), Piauí (PI) e Ceará (CE) (CONAB, 2014).

Os óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) são largamente utilizados nas indústrias de cosmético e alimento. Entretanto, amêndoas de babaçu bem como o fruto do coco ao serem estocados por muito tempo e expostos ao ar úmido tornam os óleos destas matérias primas rançosos, pela ação de enzimas que os acidificam, quebrando os triglicerídeos em ácidos graxos livres e tornando-os impróprios para a utilização nestes setores (CARRAZZA *et al.*, 2012; RODRIGUES, 2012; TEIXEIRA, 2005).

Os ácidos graxos são matérias primas de baixo custo e biodegradáveis, portanto excelente para a produção dos biocombustíveis. Além disso, o bioproduto proveniente desta matéria prima pode apresentar propriedades semelhantes à dos derivados de petróleo, tais como querosene e diesel (BAROUTIAN *et al.*, 2013). Os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária (C6 a C16) presentes nestes óleos vegetais podem, facilmente, ser separados através da destilação a vácuo e estes podem ser utilizados na reação de esterificação visando a produção de bioquerosene e a parte não destilada (fase de fundo) pode ser usada na produção de biodiesel (RANUCCI, 2015).

2.2.4. Catalisadores

A produção do biocombustível é majoritariamente oriunda de processos cuja rota é catalítica, quer seja essa rota ácida, principalmente, no caso da reação de esterificação, ou básica, no caso da reação de transesterificação.

Os catalisadores ácidos podem ser do tipo homogêneo ou heterogêneo, sendo os homogêneos os mais comuns. Na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase que os reagentes, misturando-se, portanto, dificultando a recuperação do catalisador para posterior reutilização e a recuperação dos produtos, obrigando a maiores gastos na fase final de purificação, além de serem mais corrosivos. Estes catalisadores apresentam uma elevada atividade catalítica, bons rendimentos, têm baixo custo e já estão bem estudados na síntese de biocombustível através da reação de esterificação, sendo os mais utilizados. Comparando aos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos apresentam algumas vantagens, tais como: não são corrosivos, são separáveis dos produtos e conseqüentemente podem ser reutilizáveis, tem maior tempo de vida, sua utilização pode reduzir a fase de purificação dos produtos. Apesar destas vantagens, estes catalisadores têm muitas vezes baixa concentração

PONTE, F. A. F., 2017

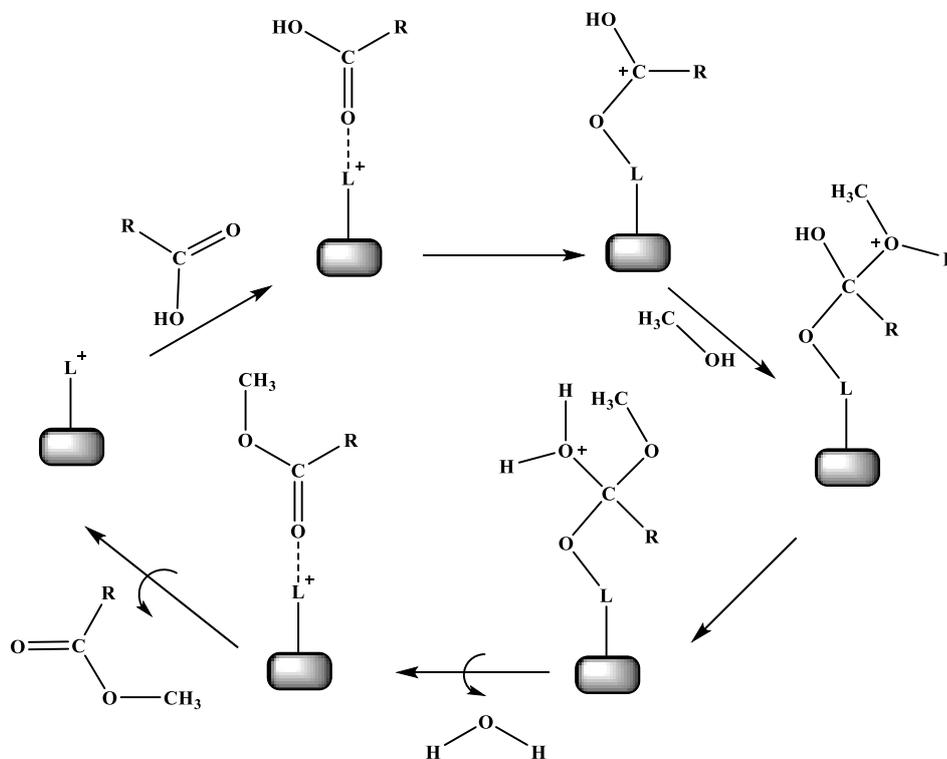
de centros ativos e reduzida microporosidade, operam em condições de temperatura e pressão elevadas e são de ação mais demorada (CHOUHAN e SARMA, 2011; LAM *et al.*, 2010; LEUNG *et al.*, 2010).

Na catálise ácida homogênea, usa-se habitualmente o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido clorídrico (HCl) ou ácidos sulfônicos (RSO_3H), sendo o ácido sulfúrico o mais aplicado na reação de esterificação. Entre os catalisadores ácidos heterogêneos estão o dióxido de zircônio (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), o dióxido de estanho (SnO_2), zeólitos (sólidos microporosos cristalinos que contêm sílica, alumínio e oxigênio na sua estrutura) e as resinas de troca iônicas (Amberlyst 15, Amberlyst 35, Nafion SAC-13) que são catalisadores à base de carbono sulfonado e heteropoliácidos (resultam da combinação de hidrogênio e oxigênio com certos metais e não-metais, como o ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$)) (CHOUHAN E SARMA, 2011; LAM *et al.*, 2010).

Em linhas gerais o desempenho desses materiais como catalisadores é dependente dos sítios ativos distribuídos em sua superfície (REIS *et al.*, 2015; DI SERIO *et al.*, 2008), visto que sua atividade catalítica se relaciona com os fenômenos de interação entre o substrato e a superfície do catalisador. A forma de ação do catalisador vai depender de sua natureza que pode ser ácida do tipo Lewis ou Brønsted-Lowry (CORDEIRO *et al.*, 2011). A seguir o esquema apresentado por Cordeiro *et al.* (2011), na Figura 2.7, exemplifica o mecanismo de ação do catalisador sólido ácido segundo a sua natureza.

Neste trabalho, estudou-se a aplicação de catalisadores heterogêneos do tipo resina de troca iônica, mais especificamente resinas catiônicas. As resinas de troca iônica são matrizes poliméricas insolúveis que contêm em sua estrutura grupos ionizáveis fixos, através dos quais pode ocorrer a troca iônica. Estes grupos fixos na estrutura polimérica podem ser positivos (resinas aniônicas) ou negativos (resinas catiônicas), e conferem à resina a capacidade de trocar anions ou cations, respetivamente (COUTINHO E REZENDE, 2001; LAM *et al.*, 2010).

Figura 2.7 – Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo do tipo ácido de Lewis.



Fonte: CORDEIRO *et al*, 2011.

“L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo.

Os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química são as resinas sulfônicas ácidas à base de estireno-divinilbenzeno. Morfologicamente, as resinas podem ter uma estrutura de gel, cujo tamanho de poro é cerca de 1 nm, ou macroporosa, também conhecida por macroreticular, sendo o tamanho dos poros de cerca de 100 nm (JERÁBEK, 2013).

Vários catalisadores de sítio ativo a base de ácidos sulfônicos suportado em polímeros foram utilizados na produção de biocombustível através da reação de esterificação. Sanford *et al* (2009) utilizaram a resina de troca iônica, constituída de ácido sulfônico, como adsorventes de esterificação com o intuito de reduzir sua acidez antes de executar a transesterificação de óleos e gorduras de diversas naturezas. Nesse estudo foram avaliadas 36 matérias primas distintas, com valores de acidez variados, e em apenas uma delas a resina foi

ineficaz em reduzir a acidez inicial para valores inferiores a 0,5 %. Entre os experimentos a resina foi recuperada e reutilizada 17 vezes sem que sua eficácia fosse significativamente prejudicada.

Feng *et al.* (2011) usaram três tipos de resinas de troca catiônica sulfatadas para examinar a sua atividade na reação de esterificação do óleo rico em ácido graxo livre (AGL). A maior conversão obtida foi de aproximadamente 90 % em uma das resina estudada, que mostrou excelente reutilização. Esta resina de troca catiônica foi utilizada como catalisador sólido ácido em um reator de leito fixo para realizar a reação de esterificação do óleo com o metanol. Foi observado uma estabilidade operacional do catalisador no reator de leito fixo e que não havia perda do grupo de ácido sulfônico da resina de troca catiônica durante a reação de esterificação contínua. Além disso, foi observado uma elevada conversão de AGL em ésteres.

Talukder *et al.* (2009) investigaram o uso do Novozym 435 (lipase B da *Candida antarctica imobilizada*) e Amberlyst 15 (resina de troca iônica de estireno-divinilbenzeno sulfonada ácida) para catalisar a reação de esterificação dos ácidos graxos do óleo de palma com o metanol. Os autores afirmaram que Novozym 435 tem menor tolerância em relação ao metanol, onde o rendimento diminuiu com o teor de metanol com mais de 13 % em peso em relação aos ácidos graxos, enquanto o rendimento de Amberlyst 15 permaneceu praticamente o mesmo. O rendimento máximo em biocombustível obtido utilizando Novozym 435 foi de 95,2 % a 50 °C, 4 % (m/m) de catalisador, 13 % (m/m) de metanol durante 2 h com adição de solvente iso-octano na proporção 1:1 vol (sem o uso do solvente iso-octano rendimento foi de 90,2 %). Amberlyst 15 resultou num rendimento máximo de 97,4 % a 60 °C, 30 % (m/m) de catalisador, 20 % (m/m) de metanol durante 7 h sem solvente (a adição de solvente neste estudo diminuiu o rendimento). Ambos os catalisadores puderam ser reciclados por 15 vezes sem muita perda em suas atividades.

Gaikwad e Gogate (2015) compararam a produção de biocombustível através da reação de esterificação dos ácidos graxos destilados do óleo de palma por abordagem convencional e ultra-sônica. A abordagem ultra-sônica aumenta a conversão de ácidos graxos em biocombustível em todos os tipos de catalisadores utilizados neste estudo (celulose comercial, celulose sulfonada com variação do método de sulfonação e Amberlyst 15), onde a

celulose sulfonada preparada por carbonização hidrotermal e sulfonação possui o maior rendimento. No parâmetro ideal de 60 °C, proporção molar de 1:6 (ácidos graxos destilados e metanol) e 3 % de catalisador, a abordagem de ultra-sônica tem uma conversão de 77 %. Os autores também investigaram o efeito do co-solvente usando tetrahidrofurano (THF), tolueno, n-hexano e dimetilsulfóxido, em que o THF é o melhor co-solvente à medida que a conversão aumenta para 86 % em comparação com 77 % sem co-solvente.

2.2.5. Otimização de parâmetros na produção de biocombustível

Na reação de esterificação diversos parâmetros podem afetar o processo. Dentre essas variáveis, destacam-se a quantidade de catalisador, a temperatura do meio e o tempo da reação. O planejamento experimental é uma técnica que vem sendo amplamente aplicada para determinar as variáveis de processo que exercem maior influência de forma a fornecer o efeito individual e das possíveis interações entre as variáveis selecionadas, e melhorar concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos, portanto, todas as variáveis são estudadas simultaneamente, possibilitando a melhor interpretação dos resultados (CALADO E MONTGOMERY, 2003).

Conforme apontam Montgomery *et al.* (2001), o planejamento experimental é um processo de otimização no qual tem por definição faixas operacionais que possibilitam obter rendimentos ótimos como resposta.

Em função das vantagens oferecidas, o planejamento experimental é uma ferramenta valiosa na projeção de um experimento de forma que de seus resultados seja possível compreender o tipo de informação procurada. Entretanto, vale ressaltar que o número de ensaios necessários para se executar um planejamento (fatorial) completo aumenta rapidamente com o número de fatores investigados (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Tal situação decorre do fato que o método do planejamento experimental é baseado na seleção de níveis para cada variável de entrada (variável independente) e na execução de experimentos para todas as possíveis combinações. Se n fatores (variáveis controladas pelo experimentalista) estão envolvidas no estudo de um sistema com k variáveis de entrada, o planejamento necessita de k^n ensaios diferentes, ou seja, o número mínimo para obtenção de um planejamento fatorial completo (PIGHINELLI, 2007).

Para resolver isto, é possível utilizar apenas uma fração do número de ensaios do planejamento completo, haja vista a informação desejada muitas vezes poder ser obtida a partir de um número de ensaios bem menor que o correspondente. Porque o número de interações de ordem aumenta drasticamente com o número de fatores e, na maioria dos casos, essas interações têm valores pequenos e são destituídas de qualquer importância prática, ou seja, não são significativos estatisticamente. Além disso, quando o número de fatores aumenta crescem as chances de que um ou mais deles não afetem significativamente a resposta, seja por meio de efeitos principais, seja por meio de efeitos de interação (BARROS NETO et al., 2010).

Portanto, o planejamento experimental tem como intuito a otimização do processo e com isso obter os melhores parâmetros reacionais. Zanette *et al.* (2011), selecionaram a argila KSF e Amberlyst 15 como catalisadores ácidos para o estudo de otimização da reação de transesterificação do óleo de *Jatropha curcas* em biocombustível usando o planejamento experimental. Os parâmetros ótimos para ambos os catalisadores foram proporção de 1:12 em razão molar, 5 % (m/m) de catalisador, 160 °C e 6 h de reação com um rendimento aproximado de 70 % em ésteres metílicos. Um estudo cinético também foi investigado usando experimentalmente um modelo semi-empírico para representar os dados experimentais. Além disso, a reutilização do catalisador foi mantida com sucesso em sua atividade de transesterificação por cinco ciclos nas condições otimizadas.

Kumabe *et al.* (2010) usaram o planejamento experimental para avaliar os parâmetros reacionais da síntese de FT-SPK (*Fischer-Tropsch synthetic paraffinic kerosene*) com catalisadores à base de Fe para produção do querosene sintético. O processo foi conduzido em fluxo contínuo em um reator de leito fixo, sob temperaturas de 260-300 °C e uma pressão de 3,0 MPa. A seletividade de CO para os hidrocarbonetos C11-C14, equivalentes ao querosene fóssil, foi a segunda maior, enquanto que a seletividade majoritária foi para hidrocarbonetos >C20, que são equivalentes a cera. A otimização obtida no planejamento para o bioquerosene foi realizada nas seguintes condições: a relação molar de alimentação dos gases de reação (H₂:CO:N₂) foi de 2:1:3, o tempo de reação com o catalisador foi de 8 h e a temperatura de reação da síntese de FT-SPK foi de 280 °C. Um esclarecimento importante neste ponto é que a faixa de hidrocarbonetos para o combustível de

aviação é de 8 a 16 átomos de carbono. Portanto, os hidrocarbonetos produzidos não são estritamente bioquerosene.

O interesse da aplicação do planejamento neste trabalho foi de investigar a influência dos fatores: quantidade de catalisador, temperatura e tempo reacional na produção do bioquerosene através da reação de esterificação. Neste caso, foi aplicado o planejamento composto central (PCC).

2.2.5.1. Planejamento composto central (PCC)

O planejamento composto central utiliza um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (MATEUS *et al.*, 2000). Este planejamento é constituído por três partes: uma fatorial ou cúbica contendo um total n_f de pontos de coordenadas (-) ou (+); uma parte axial ou estrela formada por $n_x=2k$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, igual ao valor de $+\alpha$ ou $-\alpha$; e um total de n_{centro} ensaios realizados no ponto central, onde $x=0$. A parte cúbica é formada pelos quatro primeiros ensaios, a parte estrela pelos quatro últimos e existem, ainda, ensaios repetidos no ponto central (BARROS NETO *et al.*, 2010).

No caso de três fatores no composto central completo, por exemplo, há uma parte fatorial ($2^3 = 8$ tratamentos nos níveis - e +, para cada fator) que permite estimar todos os efeitos de primeiro grau e o efeito das interações; seis pontos na parte axial (nos níveis $-\alpha$ e $+\alpha$ para um dos eixos e no nível zero para os outros dois fatores) e, ainda, pontos na parte central do planejamento (três, por exemplo), abrangendo 17 ensaios (MATEUS *et al.*, 2000).

No que condiz aos pontos centrais, estes melhoram as estimativas dos efeitos quadráticos e possibilitam graus de liberdade adicionais para o erro. Além disso, os pontos centrais permitem informação extra quanto ao centro da região experimental, onde os melhores valores de resposta estão frequentemente localizados (MATEUS *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos com a utilização do planejamento composto central são frequentemente analisados, plotando-se em gráficos de superfície de resposta ou contorno, que permitem a visualização do ponto em que a combinação das variáveis e fornece a melhor resposta (GONG e CHEN, 1997). A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma

ferramenta estatística que é amplamente aplicada em diferentes pesquisa com processos variáveis e tem grande vantagem na otimização de condições de reação e no estudo de interações entre variáveis experimentais na faixa estudada, permitindo uma melhor compreensão do processo enquanto reduz o tempo experimental (HAMEED *et al.*, 2009).

Badday *et al.* (2013) investigaram a otimização da produção do biodiesel através da reação de transterificação do óleo de jatropha com o metanol na presença do catalisador heterogêneo ácido pelo processo ultra-sônico (20 kHz, 400 W). Enquanto isso, eles avaliaram o efeito de quatro variáveis de reação em um reator ultrassônico, catalisado por ácido tungstofosfórico/carvão ativado, com o tempo de reação (10-50 min), relação molar de óleo e metanol (1:5-1:25), amplitude ultra-sônica (30-90 %) e quantidade de catalisador (2.5-4.5 % m/m) na temperatura de reação fixa de 65 °C. Eles usaram o planejamento composto central para otimização do processo. Os resultados indicaram que o modelo de metodologia de superfície de resposta (MSR) foi capaz de prever o rendimento dos ésteres metílicos com o menor erro possível. O rendimento foi 91 % obtido em 40 min na amplitude moderada de 60 %, alta proporção molar de 1:25 e quantidade de catalisador de 3,5 % (m/m).

As condições de operação da reação de esterificação dos ácidos graxos livres de óleos vegetais são geralmente otimizadas usando métodos estatísticos de otimização combinados com metodologia de superfície de resposta (MSR).

Goyal *et al.* (2012) utilizaram o planejamento composto central (PCC) e a metodologia de superfície de resposta (MSR) para otimizar a reação de esterificação do óleo de jatropha. Mostraram que a temperatura e o tempo de reação seguidos pela concentração do catalisador tiveram o maior impacto na redução do teor de AGL no óleo de jatropha, enquanto a relação molar de metanol:óleo teve o menor efeito. Muázu *et al.* (2013), utilizando também o óleo de jatropha, descobriram, das variáveis estudadas, um efeito bastante significativo na relação metanol e óleo (termos lineares e quadráticos) e no tempo reacional (termos quadráticos) na redução do conteúdo AGL no óleo através da reação de esterificação para produzir biocombustível.

Os pesquisadores Pan *et al.* (2016) otimizaram a produção de biodiesel empregando o planejamento experimental, principalmente, o planejamento composto central. No trabalho foram avaliados a eficiência das resinas de troca iônica, Amberlyst 15 e

Amberlyst BD20, como catalisadores heterogêneos na reação de esterificação do ácido oléico com o metanol, como também a reutilização destes catalisadores. As variáveis em estudo foram: temperatura (60 a 100 °C); tempo reacional (20 a 120 minutos) e relação molar do ácido oleico e metanol (1:3 a 1:18). Mandendo-se constante a quantidade de catalisador (20 % em relação a massa do ácido oléico) e a agitação (200 rpm). Nos experimentos, verificaram que as condições de reação ideais foram nas proporção molares 1:12 (ácido oléico/metanol), temperatura de 85 °C por 100 minutos com conversão acima de 95 %. Além disso, Amberlyst BD20, como catalisador, mostrou-se ser mais eficiente no reuso do que a Amberlyst 15.

Neste trabalho foi abordado o planejamento composto central (PCC) e a metodologia da superfície de resposta para o estudo simultâneo dos efeitos das variáveis do processo na produção de bioquerosene constituído por ésteres através da reação de esterificação via catálise heterogênea.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE BABAÇU E COCO COM ELEVADO ÍNDICE DE ACIDEZ E DOS ÁCIDOS GRAXOS (C6 A C16) OBTIDOS DESTES ÓLEOS.

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS DE BABAÇU E DE COCO COM ELEVADO ÍNDICE DE ACIDEZ E DOS ÁCIDOS GRAXOS (C6 A C16).

F. A. F. PONTE¹, M. C. G. ALBUQUERQUE²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Bloco 709, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil;

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus do Pici, Bloco 714, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

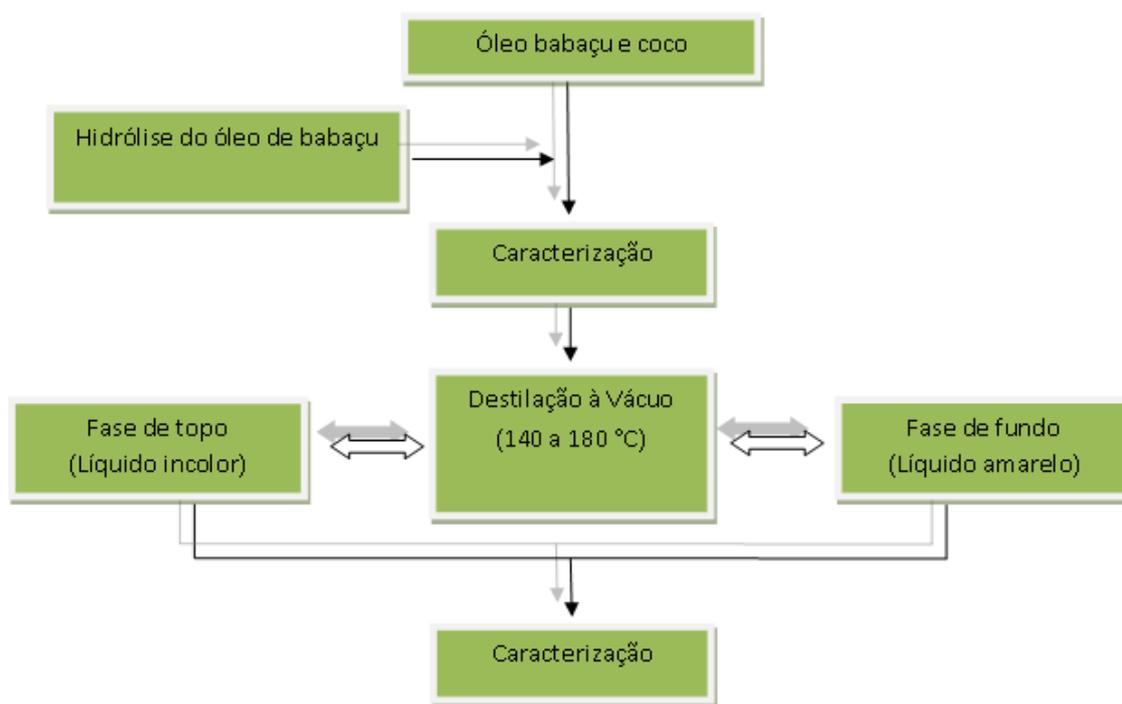
Objetivou-se por meio do presente trabalho a obtenção e avaliação físico-química dos ácidos graxos livres de 6 a 16 átomos de carbonos. Estes ácidos foram obtidos através da técnica de destilação fracionada a pressão reduzida dos óleos de babaçu e de coco, com finalidade deste serem matérias primas para a produção de biocombustível.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados óleos vegetais de babaçu com um nível de acidez de 22,3 mg KOH g⁻¹ que estava em estoque desde 2007, adquirido da empresa TOBASA pelo Laboratório de Referências em Biocombustível Prof. Expedito José de Sá Parente da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (LARBIO - NUTEC), e o óleo de coco fornecido pela empresa DUCOCO com um nível de acidez de 232,4 mg KOH g⁻¹.

A Figura 3.1, descreve um fluxograma detalhado da metodologia proposta para o trabalho neste capítulo.

Figura 3.1 - Fluxograma representativo do esquema utilizado.



Por apresentar, relativamente, um nível de acidez mais baixa ($22,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$) comparado com o óleo de coco ($232,4 \text{ mg KOH g}^{-1}$), realizou-se a reação de hidrólise para o óleo de babaçu com o intuito de melhorar o rendimento em obtenção dos ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária (C6 a C16) deste óleo vegetal.

3.2.1. Reação de hidrólise do óleo de babaçu.

Uma vez que óleos vegetais são ésteres, podem sofrer reação de hidrólise básica e ácida. A hidrólise básica produz o glicerol e os sais de ácidos graxos que constituem o óleo. Se a reação da hidrólise ácida ocorrer em seguida, haverá então, simplesmente, a produção de ácidos graxos constituintes destes sais (KUNZLER e SCHIRMANN, 2011).

Foi realizada duas reações de hidrólise, uma básica e a outra, em seguida, ácida; para aumentar a quantidade de ácido graxo livre no óleo vegetal de babaçu.

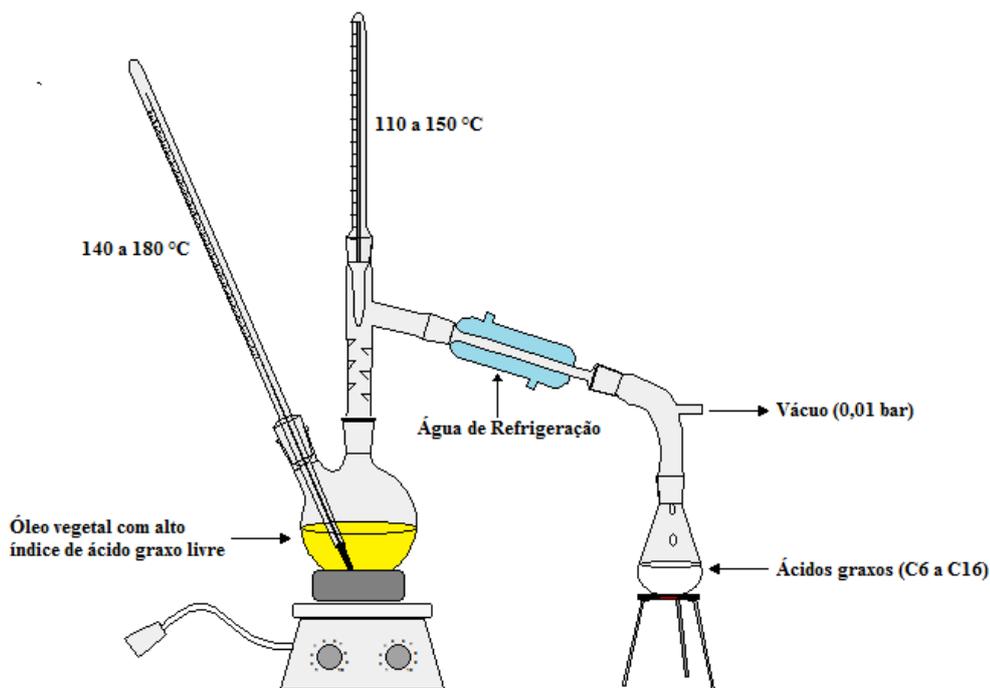
Para a realização desta técnica foi pesado em torno de 1,0 kg do óleo de babaçu que foi inicialmente aquecido a 90 °C com uma agitação mecânica de 500 rpm. Atingido esta temperatura, foi adicionado a solução aquosa de NaOH 20 % (m/v) até a amostra solidificar e

atingir pH 14, medido através do uso de papel indicador de pH. Em seguida, foi adicionado lentamente a solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 6 mol L^{-1} , mantendo a temperatura a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação mecânica de 500 rpm, até a mistura ficar totalmente líquida e pH 2,0 medido em papel de indicador de pH. Foi transferido a mistura para um funil de decantação e aos poucos, realizou a etapa de lavagem com água destilada, sempre acompanhando o pH até que o mesmo atingisse o valor 6,0.

3.2.2. Obtenção dos ácidos graxos.

A separação dos ácidos graxos livres na faixa de cadeia carbônica de C6 a C16 dos óleos vegetais de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*), chamada de fase de topo, foram obtidos através de um sistema de destilação fracionada à vácuo, com refrigeração e acoplado a duas bombas em série. Neste sistema, os ácidos graxos mais leves foram destilados na faixa de temperatura da manta aquecedora (de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a $180 \text{ }^\circ\text{C}$) e temperatura de fração de vapor no topo da coluna de 110 a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, em pressão reduzida de 0,01 bar (1,33 Kpa) como mostra a Figura 3.2.

Figura 3.2 - Sistema representativo da destilação fracionada dos óleos vegetais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.3. Caracterização dos óleos e dos ácidos graxos.

Foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos óleos vegetais de babaçu e de coco, antes da destilação e após esta etapa (fase de fundo), bem como dos ácidos graxos obtidos na destilação (fase de topo).

Índice de acidez: A determinação da acidez pode fornecer dados sobre o estado de conservação do óleo. O índice de acidez é definido como o número de miligrama (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar um grama (g) da amostra. A análise foi realizada de acordo com o manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

Para a realização da análise de acidez foi utilizado aproximadamente 2 g da amostra no qual adicionou-se 25 mL de uma mistura de éter e álcool etílico 2:1 (previamente neutralizada com NaOH 0,1 mol L⁻¹ na presença do indicador fenolftaleína) e duas gotas do indicador fenolftaleína. Em seguida a mistura foi titulada com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea, a qual permaneceu por 30 segundos. Esta análise foi realizada em triplicata para todas as amostras. Foi utilizada a Equação 3.1 para a obtenção dos valores de índice de acidez (IAc).

$$IAc = \frac{V_A \cdot M \cdot 56,11}{P_A} \quad (3.1)$$

Onde, V_A representa o volume de hidróxido de sódio (NaOH) gastos na titulação da amostra, M é a concentração real do hidróxido de sódio (NaOH) e P_A é a massa em gramas (g) da amostra analisada.

Índice de refração: O índice de refração está relacionado com os raios luminosos que atravessam a amostra, com maior ou menor intensidade. Portanto, o índice de refração está diretamente ligado ao comprimento da cadeia carbônica e com o grau de insaturação da amostra que está sendo analisada. O equipamento utilizado para a análise de índice de refração foi um refratômetro Abbé do modelo A.KRUSS OPTRONICS e a metodologia utilizada para esta análise esta descrita no manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

Antes de iniciar a análise do índice de refração foi necessário ajustar o refratômetro Abbé com água destilada. Somente depois do ajuste que foi colocado um volume, aproximadamente, 0,2 mL, com o auxílio de uma pipeta graduada. Recobrimo-se a lâmina do refratômetro e efetuando-se a leitura. O procedimento foi realizado à temperatura ambiente para posterior conversão à temperatura de 40 °C por intermédio da Equação 3.2.

$$IR = R_{ta} + 38,85 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 40) \quad (3.2)$$

Onde, R_{ta} corresponde a leitura do índice de refração (IR) à temperatura ambiente, T é o valor na temperatura ambiente no qual a amostra foi realizada.

Índice de saponificação: O índice de saponificação é definido como o número de miligrama (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos presentes em um grama (g) da amostra. O índice de saponificação é uma análise que define, aproximadamente, o tamanho médio da cadeia carbônica dos ácidos graxos presente na composição da amostra lipídica (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Quanto menor for o peso médio molecular dos ácidos graxos, maior será o valor do índice de saponificação. A análise foi realizada de acordo com o manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

A análise foi realizada com 5 g da amostra em um balão de fundo achatado de 250 mL no qual foi adicionado 50 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 4 % (m/v) (KOH). Em seguida foi preparado um branco (não contém a amostra) e procedeu-se ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra, em um sistema de condensação que foi montado. Os dois sistemas foram aquecidos por duas horas, para garantir uma completa saponificação. A parte interna do condensador foi lavada com água destilada após o resfriamento dos frascos e adicionado ao sistema 1 mL da solução alcoólica do indicador fenolftaleína 1 % (m/v). A amostra foi titulada com a solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea. Esta análise foi realizada em triplicata para todas as amostras. Foi utilizado a Equação 3.3 para a obtenção dos valores de índice de saponificação (IS).

$$IS = \frac{56,11 \cdot M \cdot (V_B - V_A)}{P_A} \quad (3.3)$$

Onde, M é a concentração real do ácido clorídrico (HCl), V_B e V_A , representam os volumes de ácido clorídrico (HCl) gastos na titulação do branco e da amostra, respectivamente. P_A é a massa em gramas (g) da amostra.

Viscosidade cinemática: A viscosidade é definida como sendo a resistência de um líquido associada ao deslocamento ou escoamento sobre uma outra porção deste mesmo material (KNOTHE *et al.*, 2006). A viscosidade cinemática é a resistência da vazão de um líquido sob a ação da gravidade. Essa propriedade é diretamente proporcional ao aumento do comprimento da cadeia carbônica e ao grau de saturação (KNOTHE, 2005). A determinação da viscosidade cinemática para as amostras foi efetuada a temperatura de 40 °C em um viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV com precisão de 0,001 mm² s⁻¹. A análise foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 10441 (2007).

Para esta análise foi adicionado aproximadamente 7,0 mL da amostra em um capilar de vidro calibrado (CANNOR-FENSKE 150, N° H-131) que, em seguida, foi imerso em um banho a temperatura constante (40 °C) em um equipamento automático. A viscosidade foi determinada através da medição do tempo (em segundos) em que um volume fixo do líquido levou para escoar pelo capilar sob a ação da gravidade, dessa forma foi calculado a viscosidade utilizando a Equação 3.4. A análise foi realizada em triplicata.

$$V_c = K_c \cdot t \quad (3.4)$$

Onde, V_c corresponde a viscosidade cinemática (mm² s⁻¹); K_c é a constante do capilar de vidro, no caso do CANNOR-FENSKE 150, N° H-131 é 0,04497 mm² s⁻²(40 °C) e t refere-se ao tempo (s).

Densidade: A densidade é um parâmetro de grande importância, pois está diretamente relacionada com a estrutura química da amostra. No caso dos triglicerídeos e dos ácidos graxos, quanto menor for o seu peso molecular e mais elevado for o grau de insaturação, menor será a sua densidade (LÔBO *et al.* 2009; KNOTHE *et al.*, 2006). A densidade das amostras foi determinada nas temperaturas de 15 e 20 °C através de densímetro

PONTE, F. A. F., 2017

digital Anton Paar DMA 4500 com precisão de $1,0 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, de acordo com a norma ABNT NBR 14065 (2009).

Para determinação do valor de densidade foi utilizado 1,0 mL da amostra que ficou em repouso por alguns segundos no densímetro digital até a estabilização da temperatura (15 e 20 °C). Depois da estabilidade o aparelho mostra no display LCD o resultado para a densidade em estudo. A análise foi realizada em triplicata.

Teor de água: A água, além de promover a hidrólise do óleo, resultando em ácidos graxos livres; também está associada à proliferação de microorganismo no óleo, o qual degrada o material (ATADASHI *et al.*, 2012; LÔBO *et al.*, 2009).

O ensaio foi realizado conforme a metodologia ASTM D – 6304 (2009), utilizando um titulador automático Karl Fischer coulométrico modelo 831 KF. Este método tem uma alta sensibilidade e determina em partes por milhão (ppm) o teor de água na amostra. Esta análise foi realizada em triplicata.

Para realização da análise foi utilizado cerca de 200 mg da amostra, e com o auxílio de uma seringa foi adicionado em um titulador automático Karl Fischer coulométrico de modelo 831 KF. O display LCD forneceu informações sobre o andamento da titulação e apresentou o curso da titulação, na forma de um gráfico, mostrando a relação μg de água pelo tempo. No final da titulação o equipamento forneceu a quantidade de água na amostra em parte por milhão (ppm).

3.2.3.1. Composição química das matérias primas.

3.2.3.1.1. Cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/MS).

Tanto os óleos vegetais como os materiais destilados (fase de topo) foram analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG/MS QP2010 - Shimadzu, Japão) equipado com uma coluna capilar Rtx-5MS de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura de 0,25 μm . O gás de arraste utilizado foi o hélio, a uma taxa de fluxo de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$. A taxa de fluxo de purga foi de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ e a

velocidade linear de $36,3 \text{ cm s}^{-1}$. A temperatura foi programada como se segue: iniciou-se a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de uma taxa de aquecimento gradual de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $270 \text{ }^\circ\text{C}$, esta temperatura foi mantida por 20 minutos, em seguida deu-se seguência a rampa de aquecimento até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A temperatura utilizada no injetor foi de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e na interface de fonte de íons de $260 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.3.1.2. Cromatografia gasosa acoplada a detector de chama (CG/FID).

Com o objetivo de confirmar os dados fornecidos com o CG/MS, tanto para os óleos vegetais como os materiais destilados (fase de topo) foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplado com um detector de ionização de chama (CG/FID).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás da marca Thermo modelo Focus GC, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e Coluna CARBOWAX – 20 M (30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 μm de espessura do filme líquido). Para a realização da análise foi necessário um preparo da amostra que ocorreu da seguinte maneira: pesou-se cerca de 30 mg dos óleos vegetais em um tubo de centrifuga com tampa. Em seguida, para cada amostra, foi adicionado 3 mL de n-hexano, para solubilização. Depois, foi adicionado 4 mL de NaOH 0,5 M. Os tubos tampados foram levados a aquecimento em banho Maria a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Esfriando os tubos em água corrente a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi adicionado 5 mL da solução esterificante (10 g de NH_4Cl , 300 mL de metanol com 15 mL de H_2SO_4 , homogeneizado.), os tubos foram vigorosamente agitados no vortex por 30 segundos. Novamente os tubos foram aquecidos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos e esfriados a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida foi colocado 4 mL de uma solução saturada de NaCl e novamente agitados vigorosamente por 30 segundos com auxílio de um vortex. Foi adicionado 3 mL de n-hexano. Deixou-se em repouso até a separação das fases e coletou-se a fase superior para ser analisado no cromatógrafo em fase gasosa. O fluxo de gás na coluna foi de $1,0 \text{ mL/min}$; a temperatura do detector foi de $280 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura utilizada no injetor foi de $250 \text{ }^\circ\text{C}$; a temperatura no Forno $70 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$); fluxo do split foi de 50 mL/min ; o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio; o volume injetado para as análises foi de $2,0 \mu\text{L}$. Os componentes graxos foram identificados pela comparação com os

tempos de retenção dos ésteres metílicos padrões e a quantificação foi feita pela normalização das áreas.

O procedimento utilizado para análise de composição química utilizando a cromatografia gasosa acoplado ao detector de ionização de chama foi 056/IV do manual de métodos físico-químicos para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz.

3.2.3.2. *Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).*

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foi utilizada para avaliar a eficiência da destilação. Para as análises, cerca de 30 mg da amostra foi dissolvida em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e adicionada ao tubo de RMN.

As amostras de óleos e ácidos graxos foram analisadas através dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Prótio (RMN ^1H), uni e bidimensionais, obtidos em espectrômetros Bruker, modelos Avance DRX-500 e DPX 300. Foram aplicadas frequências de 500,13 MHz (^1H), sob um campo magnético de 11,7 T para o Avance DRX-500, e 300 MHz (^1H) sob um campo de 7,05 T para o Avance DPX-300. Os experimentos foram efetuados em sonda dual de 5 mm com detecção direta para o Avance DPX-300 e em sonda multinuclear de 5 mm, com detecção inversa para o Avance DRX-500. Os espectros foram processados utilizando o *software* TopSpin versão 1.3.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. *Caracterização dos materiais.*

3.3.1.1. *Caracterizações físico-químicas.*

Os resultados das análises de caracterização físico-químicas dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e de coco (*Cocos nucifera*), antes da destilação a pressão reduzida, como também, após a destilação (fase de fundo) e dos ácidos graxos de 6 a 16 átomos de carbonos obtidos na destilação (fase de topo), estão mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Caracterização físico-químicas dos materiais utilizados e obtidos da destilação.

Análise	Matéria Prima					
	Óleo vegetal		Óleo vegetal (fase de fundo)		Ácidos graxos (fase de topo)	
	Babaçu*	Coco	Babaçu	Coco	Babaçu	Coco
Cor	Amarelado	Amarelado	Amarelo	Amarelo	Incolor	Incolor
Índice de acidez (mg KOH g⁻¹)	182,41 ± 0,29	232,35 ± 0,63	81,78 ± 0,81	147,73 ± 2,41	330,61 ± 5,40	323,72 ± 3,21
Índice de refração (20 °C)	1,4445 ± 0,0005	1,4430 ± 0,0003	1,4552 ± 0,0006	1,4509 ± 0,0039	1,4388 ± 0,0025	1,4392 ± 0,0002
Índice de saponificação (mg KOH g⁻¹)	281,79 ± 6,15	272,59 ± 18,95	256,07 ± 5,63	265,05 ± 4,10	339,38 ± 2,56	337,20 ± 7,68
Densidade a 15 °C (kg m⁻³)	925,5 ± 0,1	928,7 ± 0,1	924,5 ± 1,2	920,1 ± 0,2	904,8 ± 0,0	904,3 ± 0,0
Densidade a 20 °C (kg m⁻³)	904,7 ± 0,0	915,2 ± 0,8	905,8 ± 0,1	916,2 ± 0,7	900,9 ± 0,0	900,4 ± 0,1
Teor de água (mg kg⁻¹)	1124 ± 78	5700 ± 82	469 ± 37	433 ± 46	1432 ± 66	1332 ± 36
Viscosidade a 40 °C (mm² s⁻¹)	17,94 ± 0,13	15,93 ± 0,03	21,92 ± 0,38	26,97 ± 0,07	6,62 ± 0,23	6,82 ± 0,08

Valores expressos em média e ± desvio padrão.

* Propriedades do óleo após a hidrólise.

Fonte: Elaborada pelo autor

O índice de acidez do óleo de babaçu ($22,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$) e do óleo de coco ($232,4 \text{ mg KOH g}^{-1}$) apresentaram valores elevados, em relação a resolução nº 270 da ANVISA (2005) que limita um máximo de $0,6 \text{ mg KOH g}^{-1}$ de acidez, indicando que há muito ácido graxo livre nos óleos, tornando-o impróprio para o consumo humano. Com a utilização do procedimento da reação de hidrólise do óleo de babaçu, a concentração de ácido graxo livre aumentou ainda mais, passando inicialmente de $22,3 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para $182,4 \text{ mg KOH g}^{-1}$, como mostra o índice de acidez na Tabela 3.1 para óleo vegetal de babaçu, após a reação de hidrólise.

O índice de refração observado à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para destilados da fase de fundo, do coco e do babaçu, apresentaram valores superiores ($1,4509$ e $1,4552$, respectivamente) ao material de partida, óleos de coco e babaçu usados na destilação, ($1,4430$ e $1,4445$, respectivamente) e aos dos ácidos graxos da fase de topo obtidos na destilação ($1,4392$ e $1,4388$, respectivamente). Isso ocorreu porque o óleo é constituído de triglicerídeos que possuem cadeia carbônica maior, logo desvia com maior ou menor intensidade os raios luminosos que os atravessam. Portanto, na fase de fundo concentram-se os triglicerídeos, enquanto que na fase de topo encontram-se os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária (C6 a C16), estes podem ser utilizados para a produção de bioquerosene.

Os índices de saponificação das amostras foram superiores aos valores preconizados pelo Codex Alimentarius International Food Standards (2015) para o, óleo de babaçu ($245\text{-}256 \text{ mg KOH/g}$) e óleo de coco ($248\text{-}265 \text{ mg KOH/g}$), com exceção dos valores para os óleos de fase de fundo do babaçu (256 mg KOH/g) e coco (265 mg KOH/g), que se enquadraram no limite da norma. Os valores encontrados para o índice de saponificação dos ácidos graxos (fase de topo) de babaçu e coco ($339,4$ e $337,2 \text{ mg KOH g}^{-1}$, respectivamente) indicam que o peso molecular dos ácidos graxos são baixos, portanto, melhor será o bioquerosene sintetizado a partir desse material, pois as características físico-químicas ao produto final se assemelharão às do querosene fóssil (capítulo 5).

Os elevados valores das propriedades de viscosidade cinemática a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ dos óleos vegetais, tanto no material de partida como na fase de fundo, em relação aos valores das propriedades dos ácidos graxos obtidos do mesmo óleo na destilação, também estão diretamente ligados ao tamanho da estrutura molecular dos

triglicerídeos, em relação aos ácidos graxos, confirmando assim a eficiência do processo de destilação que foi utilizado para separar os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária.

De acordo com os resultados obtidos das caracterizações, observou-se que os ácidos graxos obtidos dos óleos de babaçu e coco (fase de topo) reúnem características que possibilitam a sua aplicação como insumo na produção do bioquerosene e a parte não destilada do óleo (fase de fundo) reúnem características que possibilitam sua utilização como matéria prima para a produção do biodiesel.

3.3.1.2. Análise da composição química dos óleos.

A Tabela 3.2 mostra a composição química do óleo *in natura* de babaçu, de coco e dos ácidos graxos obtidos na destilação destes óleos. Os cromatogramas encontram-se no apêndice.

Tabela 3.2 - Composição químicas das matérias primas.

Composição dos ácidos graxos	Matéria Prima			
	Óleo vegetal (<i>in natura</i>)		Ácidos graxos destilados (<i>fase de topo</i>)	
	Babaçu*	Coco	Babaçu	Coco
C6:0 Caprótico	0,2%	0%	4,1%	0%
C8:0 Caprílico	13,7%	1,9%	26,0%	39,1%
C10:0 Cáprico	14,7%	3,5%	18,0%	15,6%
C12:0 Láurico	57,5%	38,6%	33,4%	36,0%
C14:0 Mirístico	9,6%	22,2%	12,6%	5,3%
C16:0 Palmítico	2,3%	13,6%	5,9%	2,0%
C18:0 Esteárico	0,4%	3,1%	0%	0,4%
C18:1 Oléico	1,4%	13,2%	0%	0,8%
C18:2 Linoléico	0,2%	3,9%	0%	0,8%

* Propriedades do óleo após a hidrólise.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os óleos de babaçu e de coco podem ser precursores na produção do bioquerosene, pois apresentam maiores concentrações nas composições de ácidos graxos na faixa de C6 a C16 que corresponde a faixa de destilação do querosene fóssil, que é de C8 a C16.

Com a utilização da técnica de destilação à pressão reduzida foi possível a obtenção dos ácidos graxos nesta faixa de cadeia carbônica. Portanto, observa-se na Tabela 3.2 na coluna fase de topo, que a concentração de ácidos graxos: capríco, caprílico e cáprico aumentou em relação a seus materiais de origem.

A composição química da biomassa, fase de topo do óleo de babaçu, é constituída principalmente de quatro ácidos graxos: ácido caprílico (C8) 26%, ácido cáprico (C10) 18%, ácido mirístico (C14) 12,6% e uma concentração majoritária do ácido láurico (C12) 33,4%, nesta fase estão presentes apenas ácidos graxos saturados. Já para a fase de topo do óleo de coco, o ácido majoritariamente obtido foi o caprílico (C8) 39,1%, conteúdo em poucas proporções na amostra, os ácidos insaturados, tais como o: ácido oléico (C18:1) e linoléico (C18:2), ambos com 0,8%. Os ácidos insaturados aparecem neste produto por apresentarem concentrações maiores no óleo de coco (*in natura*) do que no óleo de babaçu (*in natura*), por serem possivelmente arrastados no procedimento de destilação a vácuo pelos os ácidos graxos com ponto de ebulição menor.

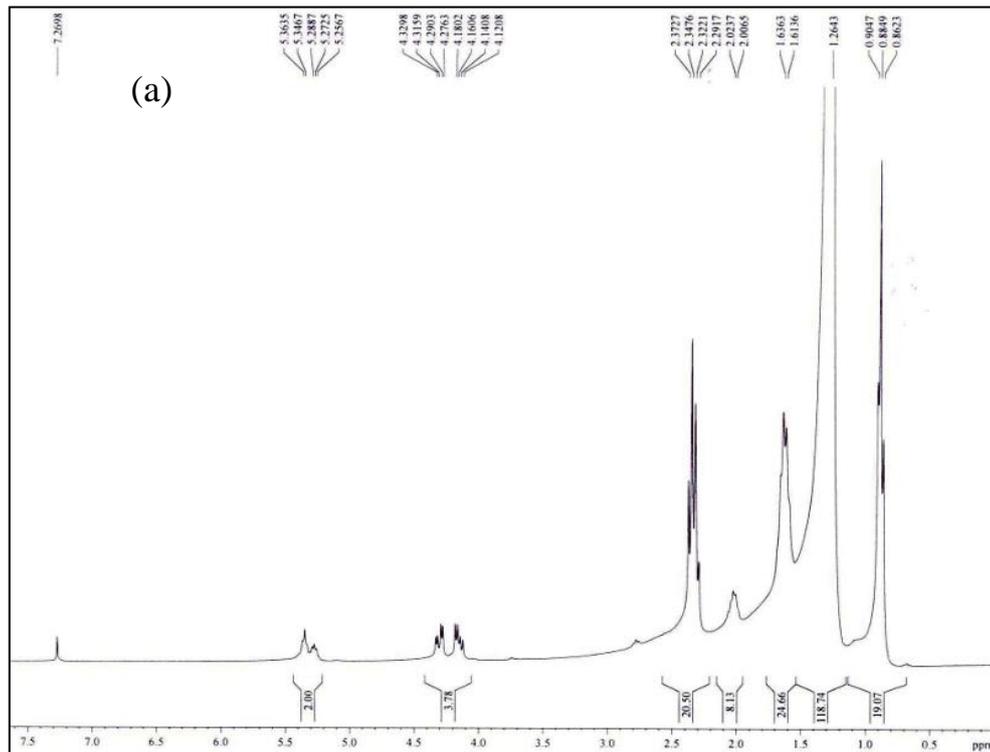
3.3.1.3. Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Outra maneira de se avaliar a eficiência da destilação fracionada é utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ^1H), pois esta análise tem como distinguir amostras de triglicerídeos com amostras de ácidos graxos. Os espectros para os óleos de coco (*Cocos nucifera*) e babaçu (*Orbignya speciosa*) estão mostrados nas Figuras 3.3 e 3.4.

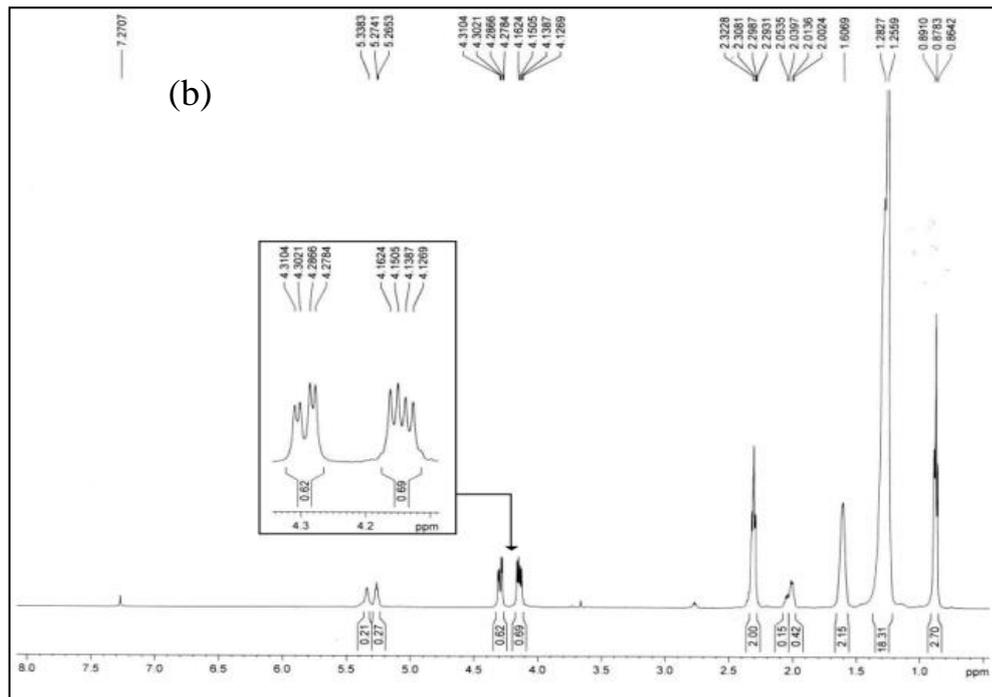
Comparando-se os espectros de RMN ^1H das Figuras 3.3 e 3.4, observou-se que os espectros dos óleos de coco e babaçu hidrolisado da Figura 3.3, apresentaram, em destaque na Figura 3.3b, picos na região de 4,1 a 4,3 ppm, que correspondem a átomos de hidrogênio do grupo glicerol ($-\text{CH}_2\text{OCOR}$), e picos na região de 5,2 a 5,3 ppm, que correspondem as ligações insaturada da cadeia dos triglicerídeos dos óleos, tanto de coco como de babaçu ($-\text{CH}=\text{CH}-$) (ALMOSELHY *et al.*, 2014; RÓS *et al.*, 2014). Na Figura 3.4, nas mesmas regiões correspondentes para cada espectro, não há picos de prótons, principalmente na região de 5,2 a 5,3 ppm, que indica que as amostras só possuem ligação simples ou a concentração de

ligações dupla e triplas, entre carbono, são muito baixas, portanto, os ácidos graxos obtidos a partir da destilação dos óleos de coco e de babaçu hidrolisado são, principalmente, saturados. Confirmando os dados obtidos na cromatografia gasosa para os mesmos óleos (Tabela 3.2).

Figura 3.3 – Espectros de RMN-¹H dos óleos de: a) coco e b) babaçu.

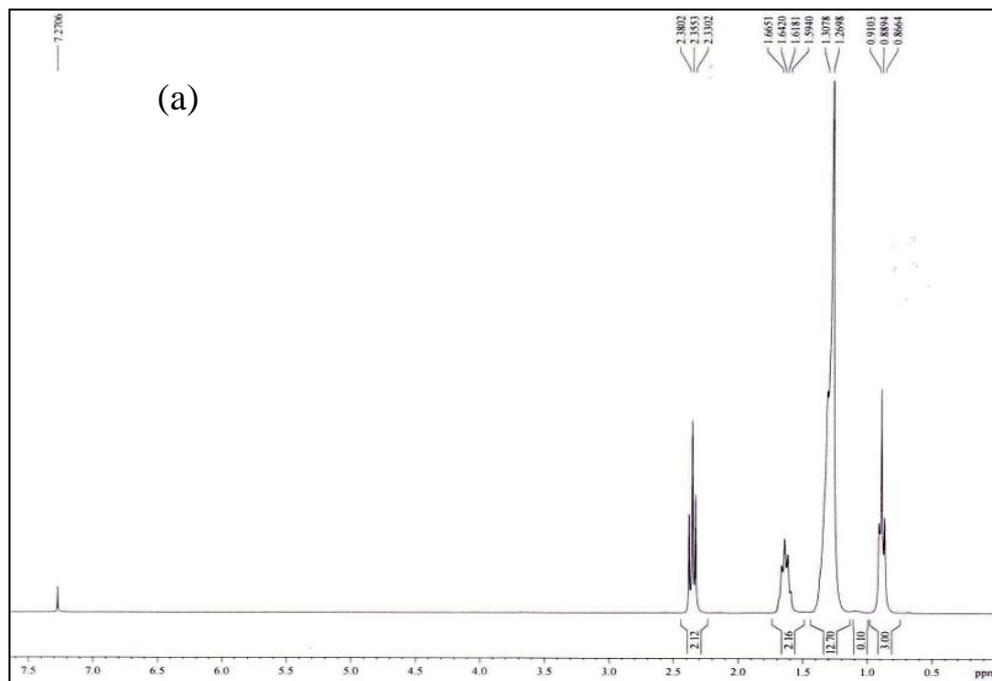


Fonte: Elaborada pelo autor

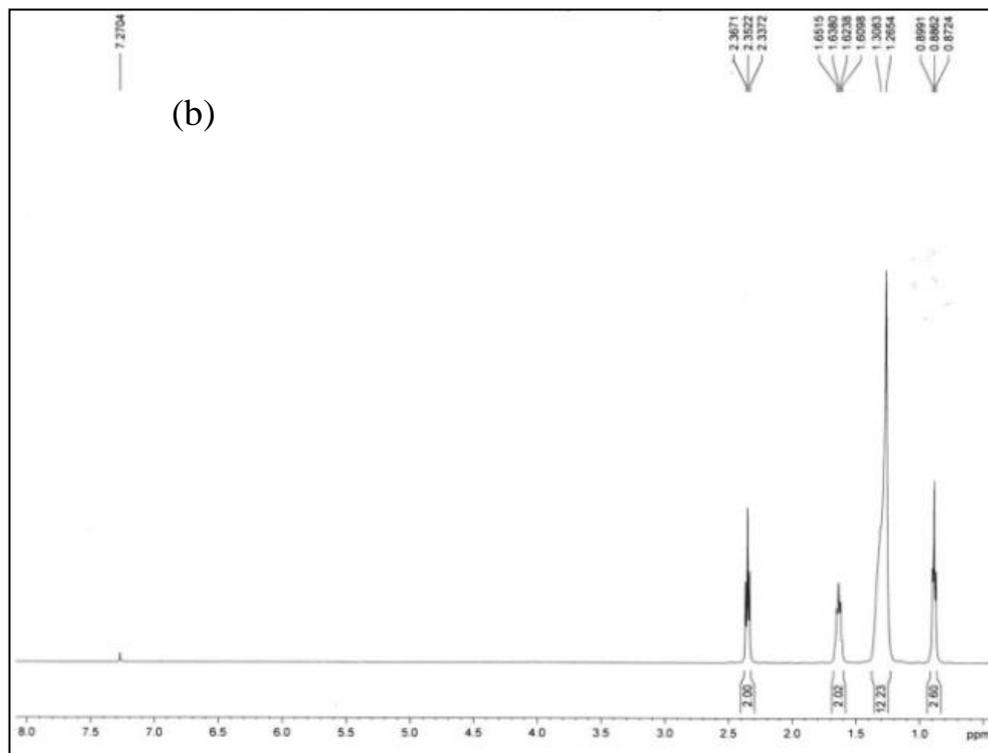


Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 3.4 – Espectros de RMN-¹H dos ácidos graxos (C6 a C16) da fase de topo da destilação dos óleos de: a) coco e b) babaçu, após a reação de hidrólise.



Fonte: Elaborada pelo autor



Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros mostram que a metodologia empregada para a obtenção dos ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária foi eficiente.

2.4. CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados, pôde-se concluir que a técnica de destilação utilizada para separar os ácidos graxos livre de 6 a 16 átomos de carbonos foi satisfatória.

A análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foi essencial para definir a presença de ácido graxo na fase de topo, pois, a técnica de cromatografia gasosa, por si só, não dá para definir se amostra contém apenas ácidos graxos ou triglicerídeos, ou mesmo a mistura de ambos.

A avaliação físico-química dos óleos de babaçu e coco, e dos ácidos graxos obtidos dos mesmos, permitiram obter resultados de propriedades que servem como parâmetro de qualidade em diferentes processos industriais, tais como: índice de acidez, índice de saponificação e teor de água, portanto, desta forma, pode-se direcionar a sua aplicação como matéria prima para produção de biocombustíveis.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que os ácidos graxos obtidos dos óleos de babaçu e coco (fase de topo) reúnem características físico-químicas, principalmente a densidade (15 e 20 °C) e viscosidade a 40 °C, que possibilitam a sua aplicação como insumo na produção do bioquerosene enquanto que a parte não destilada do óleo (fase de fundo) reúnem características interessantes que possibilitam seu uso como matéria prima para a produção do biodiesel.

CAPÍTULO 4

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS E OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS E OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE.

F. A. F. PONTE¹, M. C. G. ALBUQUERQUE²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Bloco 709, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil;

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus do Pici, Bloco, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil.

4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo da etapa de trabalho foi de caracterizar os catalisadores (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20) e buscar a otimização dos parâmetros que contribuem para a reação de esterificação dos ácidos graxos livres (C6 a C16), obtidos do óleo de babaçu no capítulo 3.

Os parâmetros estudados foram a concentração de catalisador, temperatura e tempo reacional utilizando o planejamento estatístico e a MSR como resposta a concentração de ésteres metílicos e etílicos.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Caracterização do catalisador.

4.2.1.1. Análise termogravimétrica (TG).

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o propósito de avaliar a perda de massa dos catalisadores sólidos, em relação a variação da temperatura, e consequentemente verificar em qual temperatura ocorreria a completa decomposição.

A análise termogravimétrica (TG) dos catalisadores heterogêneos, Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20, foi obtida com o auxílio do equipamento DTG-TG 60H (Shimadzu). A análise térmica foi realizada sob fluxo de ar sintético (40 mL min⁻¹) a temperatura de 24 °C até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As massas utilizadas dos catalisadores, Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20, no porta amostra de alumina foram de 10,443 mg e 11,454 mg, respectivamente (FAN *et al.*, 2014).

4.2.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR).

As análises foram realizadas em um equipamento da marca ABB Bomem-FTLA-2000, usando uma prensa com aproximadamente 8 toneladas de pressão na formação das pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos por medidas de transmitância, na faixa de 400-4000 cm^{-1} (YUNUS *et al.*, 2016; FAN *et al.*, 2014).

4.2.1.3. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A morfologia da superfície e a composição química elementar dos catalisadores, Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20, foram examinados usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEG quanta 450 ambiental com EDS/EBSD acoplado, com estágio de resfriamento e aquecimento (BOZ *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2014).

4.2.2. Tratamento térmico dos catalisadores.

Antes da realização da síntese do bioquerosene foram realizados testes preliminares com a Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20, em relação ao tratamento térmico, com o intuito de otimizar a eficiência do catalisador e melhorar os rendimentos em conversões.

As resinas de troca iônicas, Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20, usadas neste trabalho, como catalisadores, foram tratadas e avaliadas termicamente em estufas a 60 °C por 24 horas, antes da síntese dos bioquerosenes com o intuito de remover a umidade presente nestes catalisadores.

4.2.3. Avaliação dos efeitos do catalisador, temperatura e tempo reacional na produção do bioquerosene.

4.2.3.1. Planejamento experimental e análise estatística.

O planejamento experimental foi realizado somente para os ácidos graxos (C6 a C16) obtidos de acordo com metodologia descrita no capítulo 3, para o óleo de babaçu, pois assumiu-se que os dados obtidos para os ácidos graxos do óleo de babaçu podem representar também os dados dos ácidos graxos do óleo de coco.

O planejamento composto central (PCC) com o parâmetro de rotabilidade ($\alpha=K^{1/2}$) foi aplicado para estudar a influência das condições operacionais na reação de esterificação dos ácidos graxos destilados do óleo de babaçu, com as variáveis de estudo: concentração de catalisador, temperatura e tempo reacional. Para isso seguiu o esquema da Figura 4.1. As variáveis foram codificadas no intervalo de -1 a +1 para experimentos cúbicos e centrais, e para os experimentos axiais os valores foram de -1,8 e +1,8 (Tabela 4.1) para permitir uma comparação direta entre as variáveis de acordo com a Equação 4.1. A concentração de ésteres foi a resposta avaliada no planejamento experimental. O PCC de três fatores com dois pontos centrais foi realizado, o que resultou na execução de 16 corridas experimentais do tipo 2^K completo.

$$X_i = \frac{(X_m - X_i)}{(X_{+1} - X_{-1})/2} \quad (4.1)$$

Onde X_i é o valor normalizado da variável X na condição i; X_i é o valor médio real do limite inferior e superior; X_m representa os valores originais do fator i, nos níveis inferior e superior; X_{-1} e X_{+1} são os valores nos limites -1 e +1, respectivamente. Os limites estabelecidos para cada variável foram escolhidos considerando testes preliminares. A quantidade de catalisador avaliada variou entre 5-10 % (m/m), temperatura de reação de 70 a 100°C e o tempo reacional no intervalo de 4 a 8 horas.

Figura 4.1 – Esquema utilizado para a triagem das variáveis da reação.

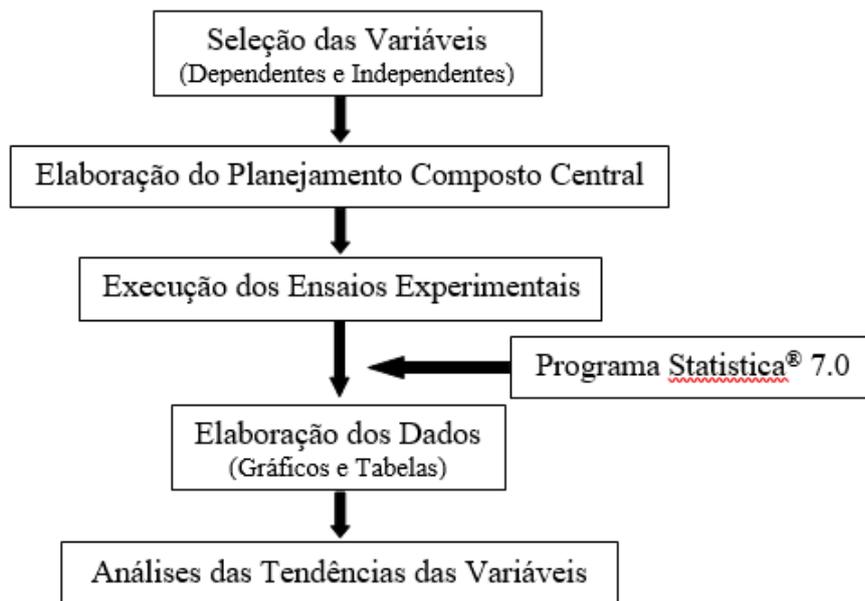


Tabela 4.1 - Codificação dos fatores independentes usado no planejamento composto central.

Fatores	Símbolo	Codificação do intervalo				
		-1,8	-1,0	0	+1,0	+1,8
Concentração de catalisador (% m/m)	X ₁	3	5	7,5	10	12
Temperatura (°C)	X ₂	58	70	85	100	112
Tempo (horas)	X ₃	2,5	4	6	8	9,5

Fonte: Elaborada pelo autor

Para minimizar os erros sistemáticos, as reações foram realizadas de forma aleatória. Utilizou-se um *software* Statistica® 7.0 para conceber e analisar os dados experimentais.

A equação do modelo polinomial de segunda ordem foi analisada através do MSR utilizando a Equação 4.2 para prever o valor ótimo e, subsequentemente, elucidar a interação entre os fatores por meio de análise de variância (ANOVA) para um modelo e um nível de confiança de 95 %.

$$f(x) = \gamma_0 + \sum_i \gamma_i X_i + \sum_i \gamma_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i < j} \sum \gamma_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.2)$$

Onde, $f(x)$ é o fator de resposta (% peso); X_i o fator independente; γ_0 a interceptação; γ_i o primeiro coeficiente do modelo; γ_{ii} é o coeficiente quadrado do fator i ; γ_{ij} os coeficientes lineares do modelo de interação entre os fatores i e j ; e ε o erro experimental atribuído a $f(x)$.

4.2.3.2. Reação de esterificação.

As reações foram realizadas sob pressão de vapor do álcool, em um reator de aço inox de fabricação própria (Figura 4.2) com um volume útil de 50 mL totalmente fechado, provido de um manômetro, agitação magnética e controle de temperatura. A relação molar entre os ácidos graxos livres destilados do óleo de babaçu e o álcool (metanol ou etanol) foi fixada em 1:6 para todas as reações, de acordo com o trabalho Burhanuddin *et al.* (2015), e devido a teste preliminares foi observado que um excesso de álcool nesta proporção favorece o deslocamento da reação para a formação dos produtos. A temperatura, a concentração de catalisador e o tempo reacional foram variados para cada reação de acordo com o PCC, mantendo constante a agitação (1.100 rpm). Antes de cada reação do planejamento, os catalisadores foram mantidos em temperatura constante de 60 °C, na estufa por 24 horas com o intuito de remover a umidade, e em seguida pesados de acordo com as quantidades determinadas no planejamento experimental. Após as reações, os catalisadores foram separados por filtração e a fase líquida foi levada à um funil de decantação com o intuito de separar o álcool excedente e a água formada do produto final. Após 1 hora de decantação, as fases foram separadas e a água remanescente foi removida da fase por aquecimento a 100 °C. O planejamento experimental de composto central (PCC) foi realizado para os dois catalisadores sólidos distintos (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20). O processo de produção do bioquerosene encontra-se descritos pelo fluxograma apresentado na Figura 4.3.

A Figura 4.2 ilustra os componentes do reator, bem como o sistema montado sobre o agitador magnético com aquecimento. Os componentes do reator representados na Figura 4.2 são:

1. Conector do termopar.
2. Manômetro Farmabras, capacidade de até 150 psi (10 kgf/cm²).

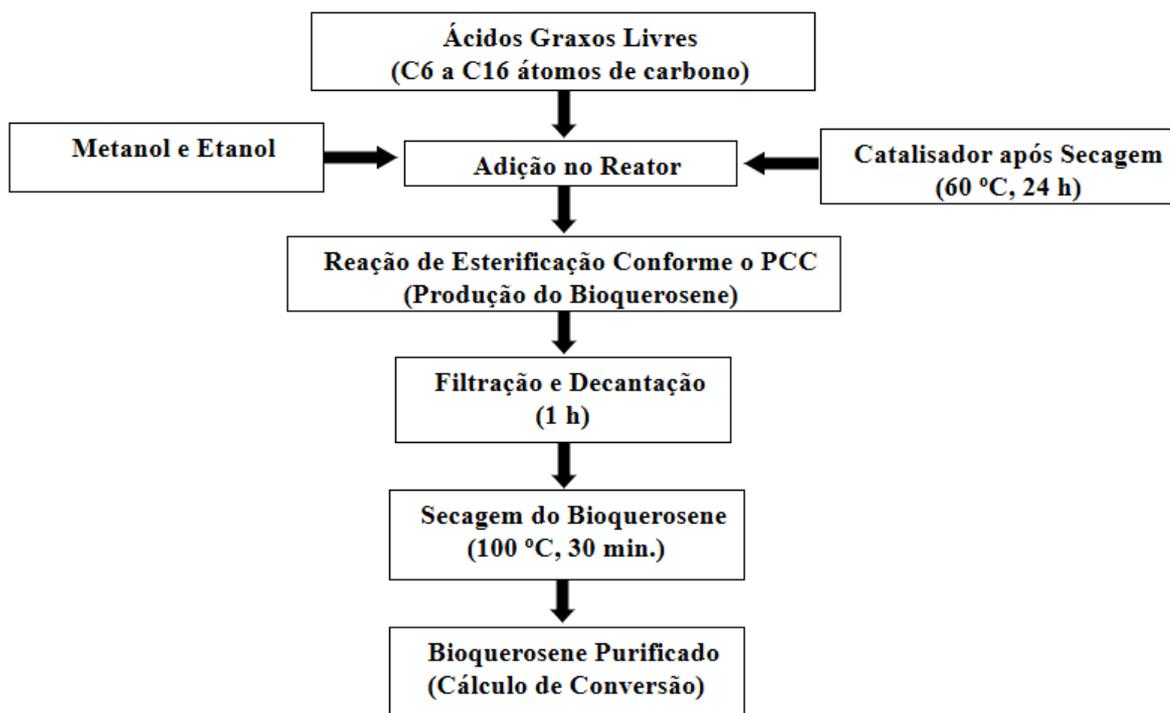
3. Anel de teflon.
4. Barra magnética.
5. Anel de borracha.
6. Tampo de aço do reator.
7. Válvula de purga.
8. Corpo de aço do reator.
9. Cúpula de vidro borosilicato Rasotherm.
10. Controlador de temperatura IKA ETS-D4 Fuzzy.
11. Termopar.
12. Base de aço do reator.
13. Arruela de aperto.
14. Base de alumínio da cúpula de vidro.

Figura 4.2 – Sistema reacional montado e em operação à esquerda e componentes do sistema a direita.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.3 – Fluxograma do processo de produção do bioquerosene.



4.2.3.3. Cálculo da resposta do planejamento.

Por intermédio da Equação 4.3, realizou-se o cálculo de conversão, que foi a resposta do planejamento experimental, através da análise do índice de acidez de acordo com a metodologia descrita na literatura (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005), antes e depois de cada reação. Esta análise foi escolhida como meio de acompanhar a resposta do planejamento, por se tratar de uma reação de esterificação de ácidos graxos.

$$BE_{(\%)} = \frac{(I_{AC} - I_B) \times 100}{I_{AC}} \quad (4.3)$$

Onde, $BE_{(\%)}$ é a conversão em ésteres (% peso); I_{AC} é o índice de acidez do material de partida (mg KOH/g) e I_B é o índice de acidez do biocombustível (mg KOH/g).

4.2.4. Estudo da reutilização do catalisador.

O estudo da reutilização dos catalisadores sólidos (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20) foi realizado sob as condições otimizadas obtidas no modelo proposto, para a reação de esterificação dos ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária (C6 a C16), a fim de avaliar a atividade no ciclo de vida do catalisador sólido. Portanto, os parâmetros ótimos encontrados no planejamento experimental com o metanol, para os catalisadores Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20 e utilizados para este estudo, foram: quantidade de catalisador (X_1) de 7,2 % (m/m) e 7,3 % (m/m), temperatura (X_2) de 100,9 °C e 94,3 °C e o tempo (X_3) de 5,5 horas e 6,7 horas, respectivamente.

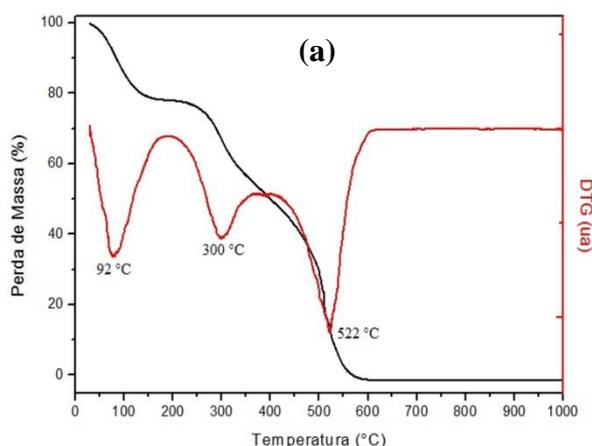
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

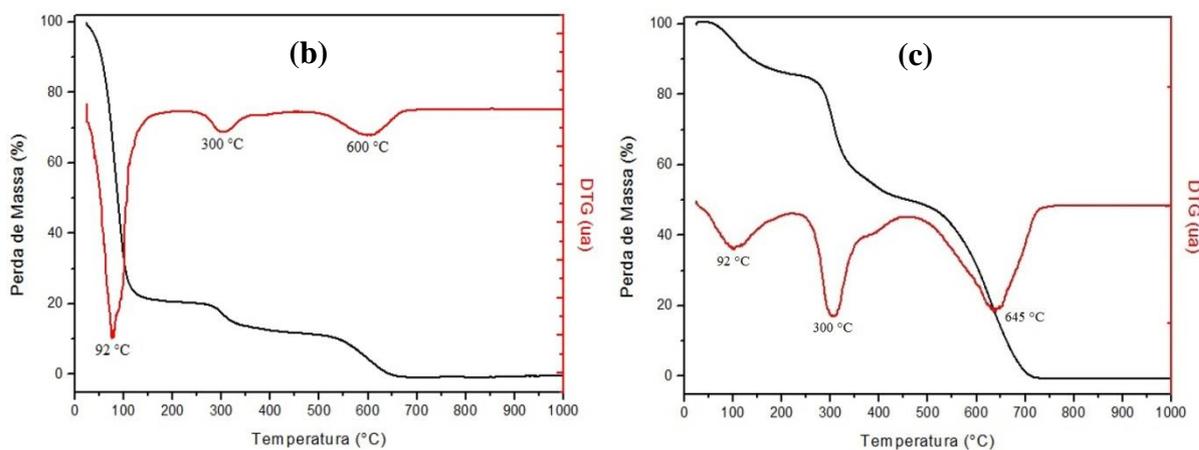
4.3.1. Caracterização dos catalisadores.

4.3.1.1. Análise termogravimétrica (TG).

Na Figura 4.4, estão apresentadas as curvas termogravimétricas dos catalisadores sólidos (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20) e seus perfis de derivada primeira (DTG).

Figura 4.4 – Análise termogravimétrica (TG) e perfil de DTG das resinas de troca iônicas: a) Amberlyst[®] 15, b) Amberlyst[®] BD20, antes do procedimento térmico e c) Amberlyst[®] BD20, após o procedimento térmico a 60 °C por 24 horas.





Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme mostram as curvas TG e DTG mostradas na Figura 4.4, as perdas de massas foram compostas por três principais eventos, os quais foram comuns para os dois catalisadores (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20). A observação pode ser mais evidenciada com as curvas de DTG. O primeiro evento começou, aproximadamente, em 60 °C e foi até 180 °C, com pico máximo obtido através da derivada primeira (DTG), em torno de 92 °C, indicando presença de água adsorvida para ambos os catalisadores. Li *et al.*, (2009) também fizeram esta observação em seu trabalho para a mesma faixa de temperatura. Além disso, verificou-se que a Amberlyst[®] BD20 possui muita água adsorvida, pois comparando as curvas de TG da Figura 4.4b) e 4.4c), verifica-se que nesta mesma faixa de temperatura, a intensidade da perda de massa, referente à água, antes do procedimento térmico (Figura 4.4b) e após o processo térmico a 60 °C por 24 horas na estufa (Figura 4.4c) foi bastante significativo, portanto, a informação que se pode ter é que o catalisador é higroscópico. Este comportamento não foi observado ou foi pouco perceptivo para a Amberlyst[®] 15. Entretanto, Fan *et al.* (2014) em seu estudo com Amberlyst 15 reciclada de reação da celulose em acetato de celulose, verificaram que a massa do catalisador reutilizado foi ligeiramente menor do que a do catalisador novo, após as reações. Estas perdas de massa foram atribuídas, principalmente, a perda de água física molecularmente adsorvida. Para o segundo evento que foi de 200 a 400 °C, com pico máximo em 300 °C na DTG, a faixa pode ser atribuída à despolimerização das cadeias carbônicas dos polímeros e a decomposição dos grupos sulfônicos ácidos (-SO₃H) dos catalisadores sólidos, que representam a fase ativa dos

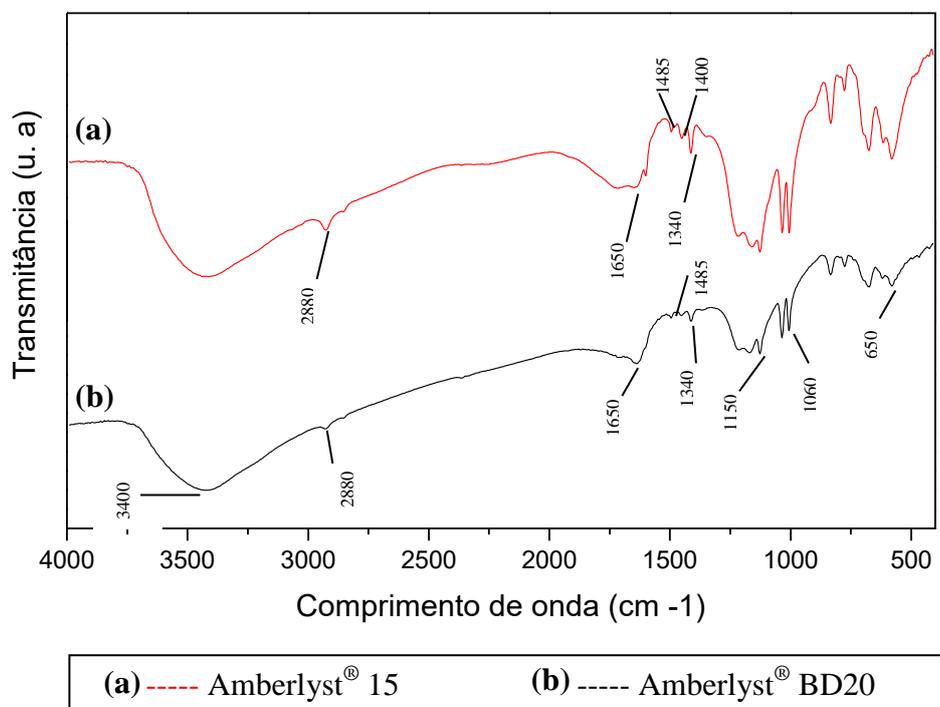
mesmos. Nesta faixa de temperatura, os pesquisadores Ciopec *et al.* (2013) relataram que o sítio ativo é totalmente afetado pela degradação, perdendo, portanto, sua função de catalisador. Já o terceiro evento começou, aproximadamente, em 450 °C e terminou em 750 °C, com pico máximo em 522 °C para Amberlyst[®] 15, 600 °C e 645 °C para Amberlyst[®] BD20, antes e após o procedimento térmico, respectivamente. Esta faixa correspondente de temperatura foi atribuída à degradação completa dos catalisadores sólidos, visto que depois disso não foi registrado mais nenhum evento. Santa Maria *et al.* (2008) verificaram que para resinas de troca iônicas, constituídas a partir de poliestireno/divinilbenzeno, normalmente se degradam por completo acima de 400 °C, por se tratar de um material orgânico.

4.3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR).

Na Figura 4.5 estão apresentados os espectros FTIR de ambas as resinas de troca iônica utilizada no trabalho, Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20.

Os espectros FTIR para ambas as resinas mostrados na Figura 4.5 foram semelhantes aos apresentados no trabalho dos pesquisadores Yunus *et al.* (2016). Os picos afiados em torno de 650-1300 cm⁻¹ foram identificados para ambas as resinas como sendo o grupo funcional -SO₃H, portanto demonstrando a presença de grupo ácido sulfônico nos catalisadores. Confirmando o que já foi citado por Boz *et al.*, (2015) e Ramos *et al.* (2011), que as resinas de troca iônicas, utilizadas como catalisadores, são compostos orgânicos poliméricos que possuem grupamentos sulfônicos (-SO₃H), sítios ativos, locais em que possui forte propriedade de prótons, típicos de catalisadores de Bronsted-Lowry. A banda ao redor de 1650 cm⁻¹ está associados à vibração de alongamento do anel de benzeno das ligação dupla (C=C). Por outro lado, o pico redondo entre 3000-3700 cm⁻¹ é atribuído à vibração de estiramento O-H associado ao polímero que comumente resulta da absorção de água hidrosscópica durante a preparação da amostra de KBr. No espectro de infravermelho da Amberlyst[®] 15 foram verificados picos em torno de 1300-1500 cm⁻¹ indicando presença de alcano associado nesta resina, pois as bandas são mais acentuadas do que na Amberlyst[®] BD20.

Figura 4.5 – Espectro de infravermelho para os catalisadores: Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b).



Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 4.2 apresenta as atribuições das bandas na região do infravermelho da Figura 4.5, das resinas de troca iônica Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20.

Tabela 4.2 – Bandas na região do infravermelho observado para as resinas de troca iônica Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20.

Atribuições		Nº de onda (cm ⁻¹)
Composto associado	O-H	~ 3400 <i>F</i>
Alcanos	C-H	2880 <i>m-F</i>
Benzeno	-C=C-	1650 <i>f</i>
	-CH ₂ -	1485 <i>m</i>
Alcanos	-CH ₃	1400 <i>m</i>
	C-H	1340 <i>F</i>
	-SO ₃ H	1150 <i>F</i>
Ácidos Sulfônicos	-SO ₃ H	1059 <i>F</i>
	-SO ₃ H	650 <i>m</i>

F – banda forte; *f* – banda fraca; *m* - banda média.

4.3.1.3. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

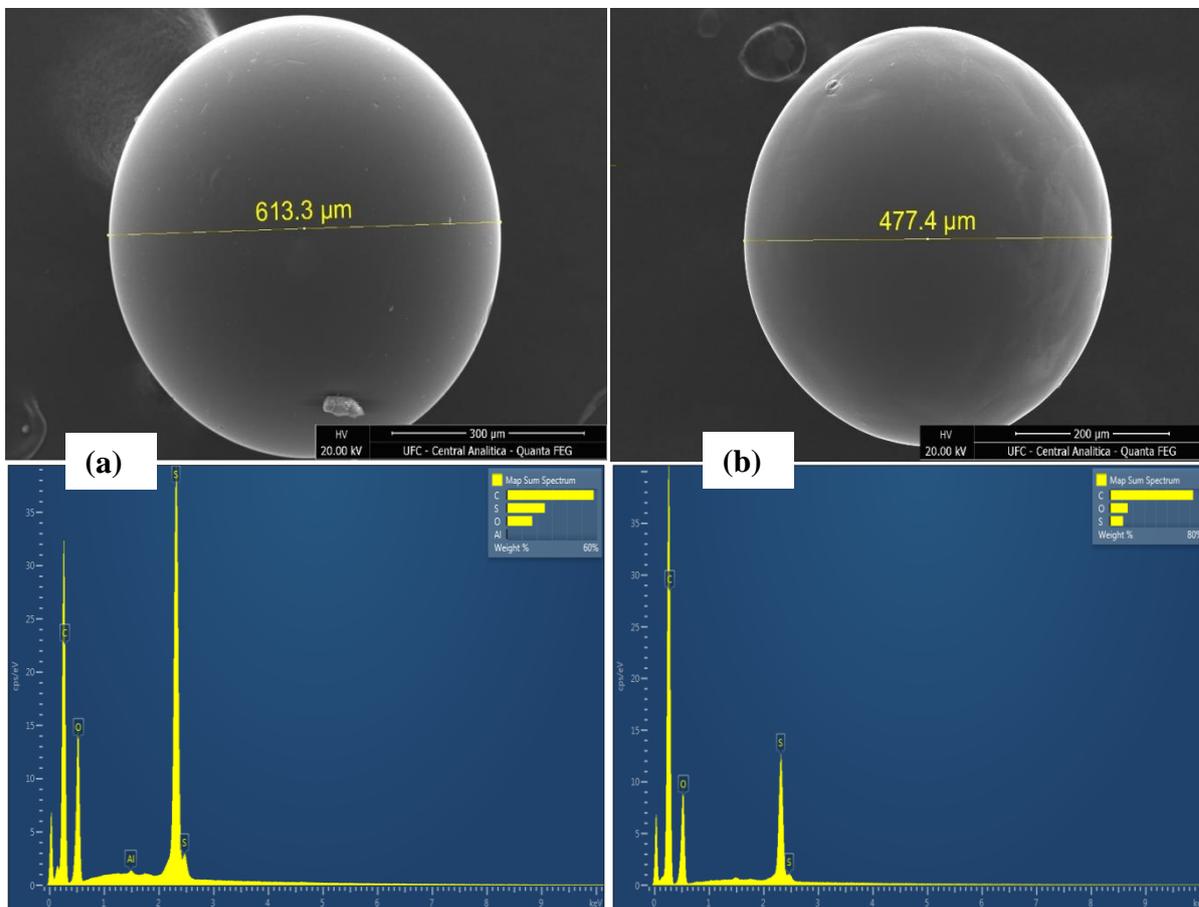
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) produziu imagens de alta resolução da superfície das resinas de troca iônicas (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20) e com as imagens, foi possível obter as características morfológicas dos catalisadores.

Como pode ser visto na Figura 4.6, que mostra a Amberlyst[®] 15 (Figura 4.6a) e a Amberlyst[®] BD20 (Figura 4.6b) com aspectos esféricos e diâmetros de 613 e 477 μm , respectivamente. Ambas possuem a superfície lisa. Jerábek (2013) relatou no seu estudo que a maioria das resinas de troca iônica comerciais possuem diâmetros inferiores a 0,8 mm, por conseguinte, a influência de difusão interna é desprezível (o caminho percorrido pelos reagentes entre a superfície e o interior da partícula). Portanto, a catálise propriamente dita ocorre na superfície das resinas de troca iônicas.

Os sítios ácidos sobre a superfície dos catalisadores poliméricos, principalmente da Amberlyst[®] BD20, ajudou a adsorção de água do meio reacional, através do grupo hidroxila (HO-SO_2^-), formando interações fortes de ponte de hidrogênio com a água. Este fato ajuda a deslocar ainda mais o equilíbrio da reação para a formação do bioproduto, corroborando com os resultados obtidos, em relação a Amberlyst[®] BD20, que apresentou maiores conversões reacionais.

Qualquer esforço para obter informação sobre a relação entre a morfologia e a atividade catalítica dos catalisadores de resina de troca iônica é complicado pela dificuldade de obtenção de dados sobre o funcionamento, já que as resinas de troca iônica se encontram, normalmente, no chamado estado inchado de catalisador, pois como já foi citado as resinas de troca iônica adsorvem água. Portanto, as relações entre morfologia e propriedades catalíticas na literatura foram, quase sempre, avaliados utilizando informações sobre as propriedades globais (JERÁBEK *et al.*, 2002).

Figura 4.6 - Imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e composição química (EDS) dos catalisadores sólidos Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b).

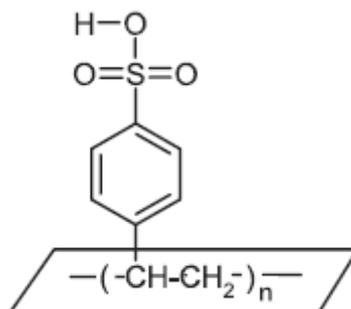


Fonte: Elaborada pelo autor

A análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da Figura 4.6 para ambos os catalisadores confirmou o que foi mostrado na análise de infravermelho que a composição química elementar das resinas de troca iônica são constituídas basicamente de carbonos, oxigênios, enxofre e conseqüentemente de hidrogênio.

A Figura 4.7 mostra a possível estrutura química do sítio ativo das resinas de troca iônica.

Figura 4.7 – Estrutura química das resinas de troca iônica (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20).



Fonte: Boz *et al.*, 2015.

4.3.2. Desenvolvimento do modelo.

Na Tabela 4.3 pode ser observado os 16 ensaios do planejamento fatorial 2^3 , em forma de planejamento composto central (PCC) para a esterificação dos ácidos graxos obtidos na destilação do óleo de babaçu com metanol e etanol como reagentes. Destes, 6 experimentos são axiais, 8 experimentos cúbicos e 2 experimentos centrais (Figura 4.8). A resposta analisada para cada catalisador sólido estudado (Amberlyst[®] 15 e Amberlyt[®] BD20) foi a concentração em ésteres.

Figura 4.8 – Representação do modelo proposto para a produção do bioquerosene.

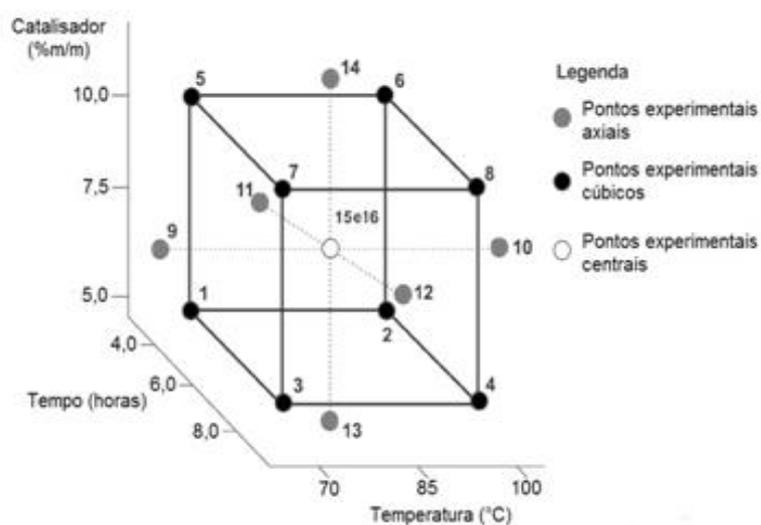


Tabela 4.3 - Dados experimentais do planejamento composto central (PCC).

Reação	Catalisador	Temperatura	Tempo	Amberlyst® 15		Amberlyst® BD20	
	(%peso)	(°C)	(horas)	Ésteres (%peso)		Ésteres (%peso)	
	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	metílicos	etílicos	Metílicos	Etílicos
1	-1	-1	-1	68,5	39,5	77,7	48,3
2	-1	1	-1	92,4	86,8	93,8	88,2
3	-1	-1	1	81,9	66,9	92,2	76,9
4	-1	1	1	92,6	90,0	94,0	91,5
5	1	-1	-1	80,9	54,3	92,3	65,8
6	1	1	-1	93,7	90,3	96,5	93,1
7	1	-1	1	83,0	74,1	93,7	84,4
8	1	1	1	89,8	88,0	94,8	93,0
9	-1,8	0	0	85,3	70,2	94,2	79,1
10	1,8	0	0	87,7	86,1	95,3	93,7
11	0	0	-1,8	82,8	69,2	86,2	72,6
12	0	0	1,8	85,2	82,7	94,4	91,9
13	0	-1,8	0	70,5	43,6	87,3	60,3
14	0	1,8	0	91,4	88,6	94,7	91,9
15	0	0	0	93,4	76,0	95,2	77,8
16	0	0	0	90,7	82,1	94,5	86,0

Fonte: Elaborada pelo autor

Primeiramente serão apresentados os resultados com a utilização de metanol como álcool esterificante na reação.

Na Tabela 4.4, encontram-se os dados de análise de variância (ANOVA) para Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20 na produção de bioquerosene, utilizando metanol.

PONTE, F. A. F., 2017

Tabela 4.4 - ANOVA (análise de variância) utilizando o metanol como o álcool esterificante.

Source	Amberlyst [®] 15					Amberlyst [®] BD20				
	SQ	GL	MSQ	F _{Obtido}	P _{Obtido}	SQ	GL	MSQ	F _{Obtido}	P _{Obtido}
X ₁	18,400	1	18,400	5,086	0,266	30,482	1	30,482	120,937	0,058
X ₂	585,321	1	585,321	161,778	0,049	76,743	1	76,743	304,476	0,036
X ₃	18,062	1	18,062	4,992	0,268	71,712	1	71,712	284,516	0,038
X ₁ ²	20,604	1	20,604	5,695	0,253	0,028	1	0,028	0,112	0,794
X ₂ ²	111,173	1	111,173	30,727	0,114	17,829	1	17,829	70,738	0,075
X ₃ ²	52,733	1	52,733	14,575	0,163	24,651	1	24,651	97,803	0,064
X ₁ * X ₂	27,751	1	27,751	7,670	0,221	11,092	1	11,092	44,007	0,095
X ₁ * X ₃	29,645	1	29,645	8,194	0,214	41,587	1	41,587	164,996	0,049
X ₂ * X ₃	45,888	1	45,888	12,683	0,174	38,194	1	38,194	151,533	0,052
Regressão	909,577	9	101,064	21,866	0,001	312,318	9	34,702	6,006	0,020
Falta de ajuste	24,114	5	4,823	1,333	0,574	34,416	5	6,883	27,309	0,144
Erro puro	3,618	1	3,618	-	-	0,252	1	0,252	-	-
Resíduos	27,732	6	4,622	-	-	34,668	6	5,778	-	-
Total	874,381	15	-	-	-	345,784	15	-	-	-
R ²	0,9683	-	-	-	-	0,8997	-	-	-	-

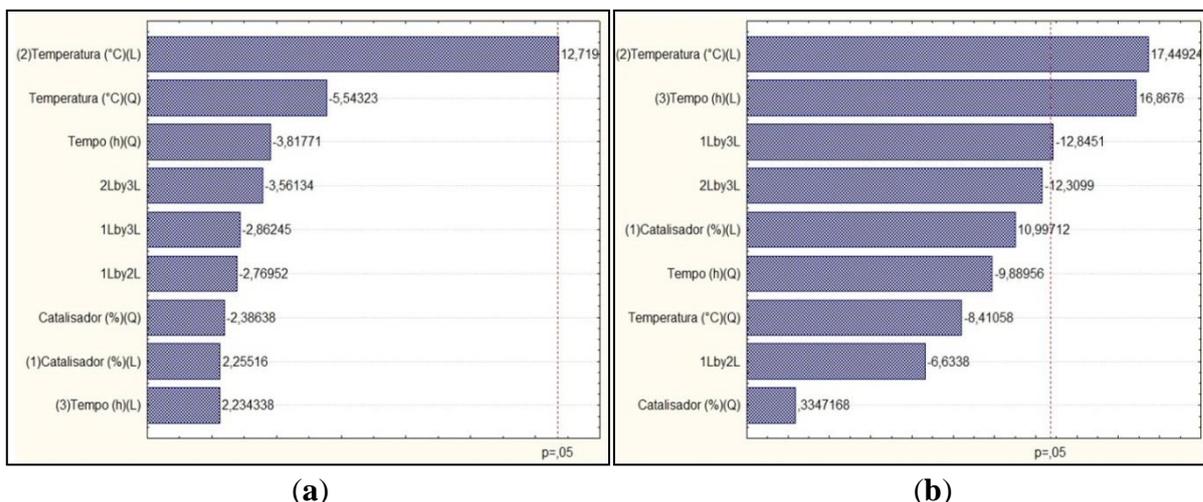
SQ – Soma dos Quadrados; GL – Graus de Liberdade; MSQ – Média da soma dos quadrados; F_{Obtido} – Distribuição amostral estatística; P_{Obtido} – Nível de significância.

- Significa que não há resultado.

Com os dados da Tabela 4.4, pode-se observar que para o catalisador sólido Amberlyst® 15, entre os efeitos estudados, o coeficiente linear da temperatura (X_2) foi o mais significativo ($P < 0,05$), obtendo 95 % no nível de confiança entre a resposta e as variáveis. Já para o catalisador sólido Amberlyst® BD20 (Tabela 4.4), os efeitos mais significativos foram a temperatura (X_2) e o tempo (X_3), nos coeficientes lineares, e no produto do termo X_1 versus X_3 , pois o valor de P foi menor que 0,05, portanto, emitindo 95 % de confiabilidade.

O diagrama de pareto, na Figura 4.9, foi utilizado para melhor ilustrar a resposta dos efeitos estudados para Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20.

Figura 4.9 – Diagrama de pareto para a Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b) com o metanol.



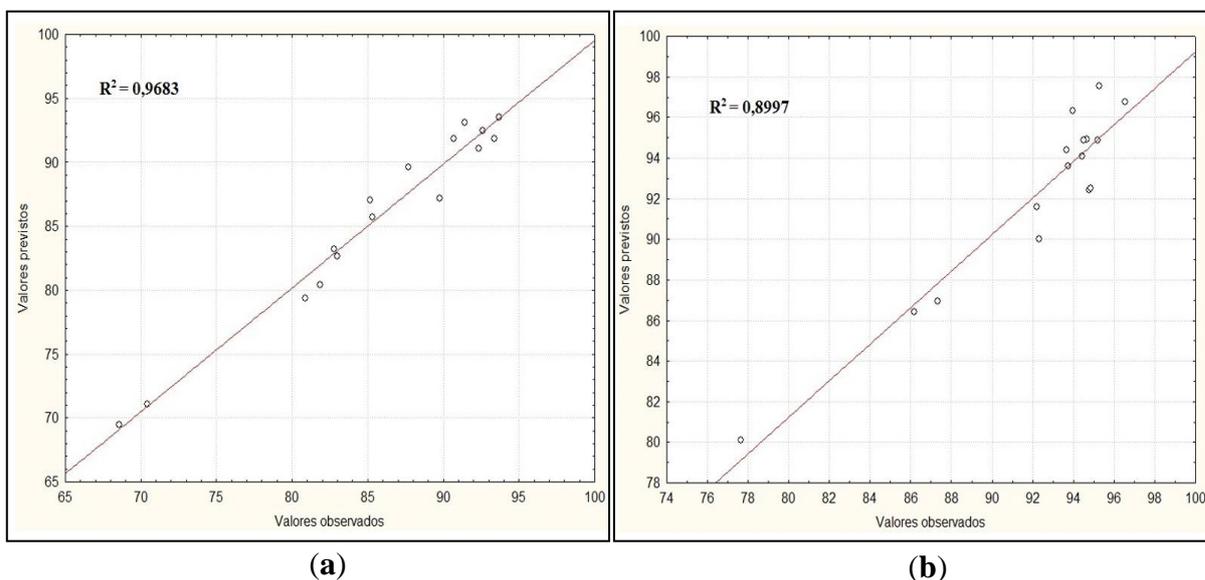
Fonte: Software Statistica 7.0

O diagrama de pareto, mostrado na Figura 4.9, ilustra a influência das variáveis lineares (L), quadráticas (Q) e suas interações na conversão em bioquerosene. A magnitude de cada efeito é indicado através da barra horizontal que excedem a linha vertical tracejada ($p=0,05$) que correspondendo ao nível de 95 % de confiança, os quais são mais significantes na produção do bioquerosene.

A Tabela 4.4, apresenta também o valor da adequação para o modelo proposto da Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20, sendo mais evidenciado na Figura 4.10. A adequação para estes modelos (R^2) foram de 0,9683 e 0,8997, respectivamente, portanto, indicando que 96,83 % e 89,97 % da variação no teor de ésteres metílicos podem ser previstos, a partir das

variáveis que foram estudadas no planejamento. Uma vez que os desvios-padrões foram bem próximo do esperado, devido os pontos terem ficado muito perto da linha reta, caracterizando um ajuste satisfatório. Além disso, observou-se que os pontos, referentes às conversões para ésteres metílicos com o catalisador Amberlyst® BD20, se concentraram acima de 92 %, com exceção de três pontos de conversão. Portanto, verificou-se que a Amberlyst® BD20, como catalisador, é mais eficiente para a reação de esterificação com metanol do que a Amberlyst® 15.

Figura 4.10 - Gráficos de valores previstos *versus* observados para Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b) com o metanol.



Fonte: Software Statistica 7.0

A partir do modelo polinomial de segunda ordem e com os valores de coeficientes da Tabela 4.5 foi possível apresentar as equações de regressão das variáveis codificadas, nas Equações 4.4 e 4.5, no qual descreve o comportamento da resposta na produção do bioquerosene com o álcool metílico, em relação a utilização da Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20, respectivamente. Como o valor do efeito do termo quadrado do catalisador Amberlyst® BD20 (X_1^2) foi pequeno (0,055), então foi eliminado da equação de regressão, por se tratar de um valor irrelevante para a Equação 4.5, sendo então considerando apenas os termos significativos.

Tabela 4.5 - Coeficientes de regressão para o modelo utilizando o metanol como o álcool esterificante.

Termos	Amberlyst [®] 15				Amberlyst [®] BD20			
	Coeficientes	Erro puro	T _{Obtido}	P _{Obtido}	Coeficientes	Erro puro	T _{Obtido}	P _{Obtido}
Interseção	91,870	1,341	68,506	0,009	94,864	0,354	268,009	0,002
X ₁	1,161	1,029	2,255	0,266	1,494	0,272	10,997	0,058
X ₂	6,547	1,029	12,719	0,049	2,370	0,272	17,449	0,036
X ₃	1,150	1,029	2,234	0,268	2,291	0,272	16,868	0,038
X ₁ ²	-1,491	1,250	-2,386	0,253	0,055	0,330	0,335	0,794
X ₂ ²	-3,464	1,250	-5,543	0,114	-1,387	0,330	-8,411	0,075
X ₃ ²	-2,386	1,250	-3,818	0,163	-1,631	0,330	-9,890	0,064
X ₁ * X ₂	-1,863	1,345	-2,770	0,221	-1,177	0,355	-6,634	0,095
X ₁ * X ₃	-1,925	1,345	-2,862	0,214	-2,280	0,355	-12,845	0,049
X ₂ * X ₃	-2,395	1,345	-3,561	0,174	-2,185	0,355	-12,310	0,052

Fonte: Software Statistica 7.0

$$f(x)_{Amberlyst\ 15} = 91,870 + 1,161X_1 + 6,547X_2 + 1,150X_3 - 1,491X_1^2 - 3,464X_2^2 - 2,386X_3^2 - 1,863X_1X_2 - 1,925X_1X_3 - 2,395X_2X_3 \quad (4.4)$$

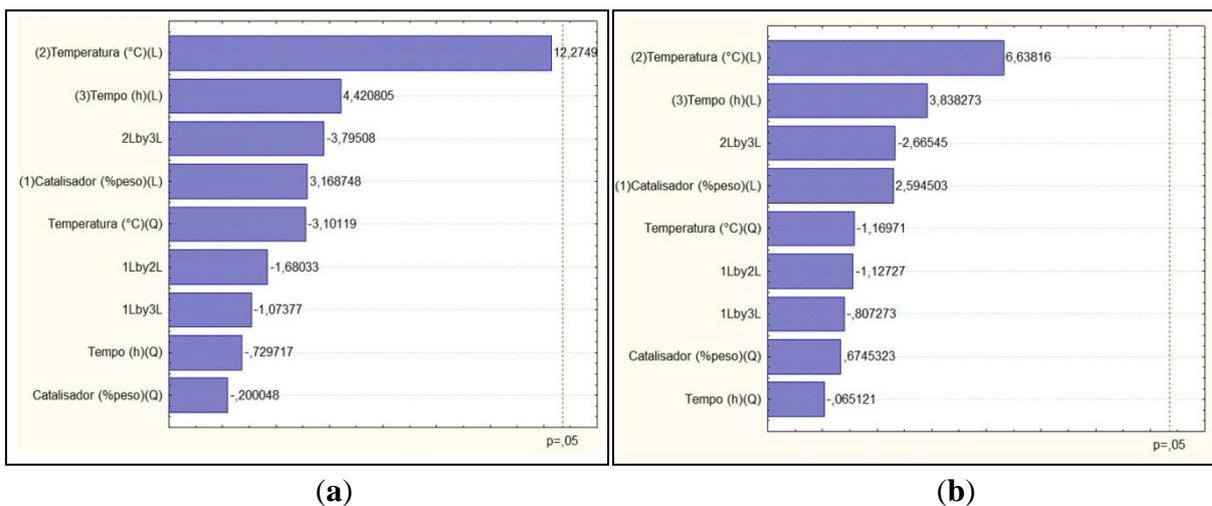
$$f(x)_{Amberlyst\ BD20} = 94,864 + 1,494X_1 + 2,370X_2 + 2,291X_3 - 1,387X_1^2 - 1,631X_2^2 - 1,177X_1X_2 - 2,280X_1X_3 - 2,185X_2X_3 \quad (4.5)$$

Na Tabela 4.6, encontram-se os dados de análise de variância (ANOVA) para Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20 na produção de bioquerosene, utilizando o etanol como álcool esterificante.

De acordo com os dados da Tabela 4.6, pôde-se observar que para os mesmos catalisadores, nenhum dos efeitos estudados foram estatisticamente relevantes para a produção do bioquerosene com o álcool etílico, pois não atingiram 95 % no nível de confiança estabelecido pelo planejamento. Entretanto, a intenção em utilizar o planejamento foi de detectar a importância relativa dos efeitos na produção do bioquerosene com o álcool etílico e verificar a possibilidade de eliminação dos fatores que fossem bem menos importantes.

O diagrama de pareto, na Figura 4.11, foi utilizado para melhor ilustrar a resposta dos efeitos estudados para Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20.

Figura 4.11 – Diagrama de pareto para a Amberlyst[®] 15 (a) e Amberlyst[®] BD20 (b) com o etanol.

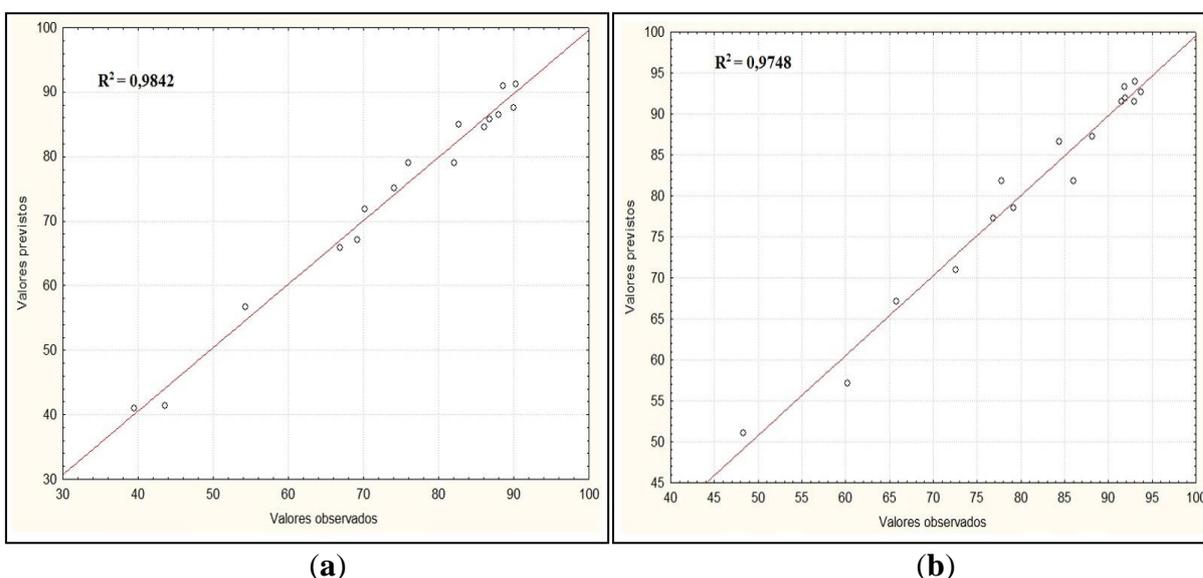


Fonte: Software Statistica 7.0

Observou-se que as adequações para os modelos (R^2) Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20 foram de 0,9842 e 0,9748, respectivamente, portanto, 89,97 % e 97,48 % podem ser prevista a partir da relação com as variáveis estudadas (Tabela 4.6).

Com auxílio da Figura 4.12, observou-se que os desvios-padrões foram bem próximos do esperado, devido os pontos terem ficado muito perto da linha reta.

Figura 4.12 - Gráficos de valores previstos *versus* observados para Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b) com o etanol.



Fonte: Software Statistica 7.0

Outra maneira de analisar a qualidade dos modelos, encontra-se na Figura 4.13. Os gráficos de probabilidade normal dos resíduos. Observou-se nesses gráficos, que os pontos experimentais estão próximos da linha de referência, portanto, pode-se dizer que os resíduos seguem uma distribuição normal. Além disso, a partir do gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 4.13b) para Amberlyst® BD20. Pode-se observar que os pontos experimentais ajustaram-se à linha reta de referência. Portanto, verificou-se que a Amberlyst® BD20, como catalisador, também é mais eficiente para a reação de esterificação utilizando etanol do que a Amberlyst® 15.

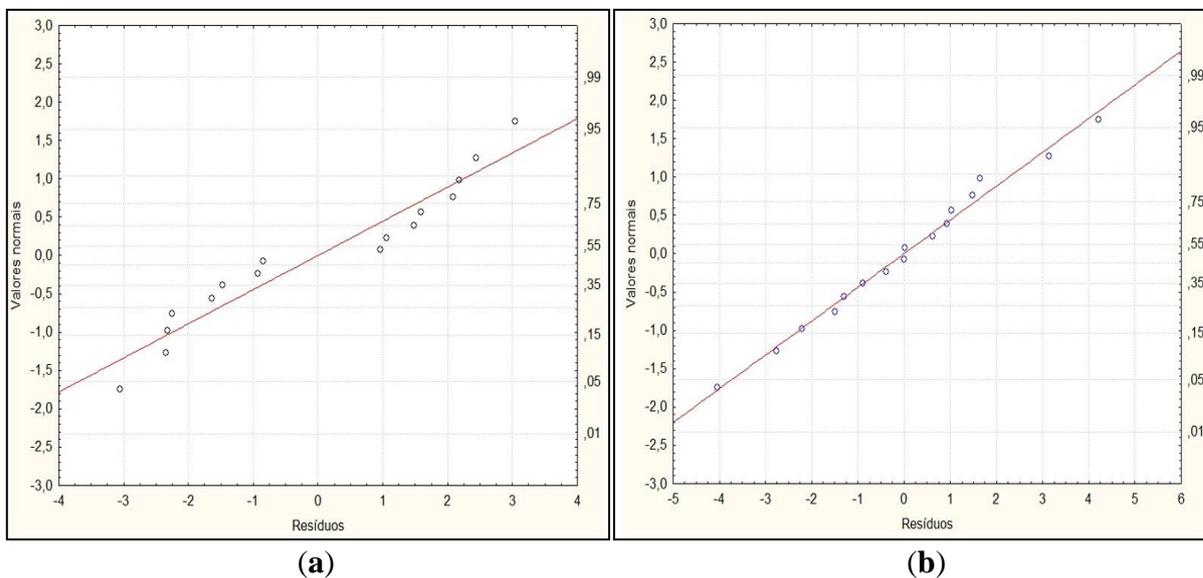
Tabela 4.6 - ANOVA (análise de variância) utilizando o etanol como o álcool esterificante.

Source	Amberlyst [®] 15					Amberlyst [®] BD20				
	SQ	GL	MSQ	F _{Obtido}	P _{Obtido}	SQ	GL	MSQ	F _{Obtido}	P _{Obtido}
X ₁	186,812	1	186,812	10,041	0,195	229,080	1	229,080	6,731	0,234
X ₂	2803,298	1	2803,298	150,674	0,052	1499,593	1	1499,593	44,065	0,095
X ₃	363,607	1	363,607	19,543	0,142	501,360	1	501,360	14,732	0,162
X ₁ ²	0,745	1	0,745	0,040	0,874	15,484	1	15,484	0,455	0,622
X ₂ ²	178,931	1	178,931	9,617	0,199	46,562	1	46,562	1,368	0,450
X ₃ ²	9,907	1	9,907	0,532	0,599	0,144	1	0,144	0,004	0,959
X ₁ * X ₂	52,531	1	52,531	2,823	0,342	43,245	1	43,245	1,271	0,462
X ₁ * X ₃	21,451	1	21,451	1,153	0,477	22,178	1	22,178	0,652	0,568
X ₂ * X ₃	267,961	1	267,961	14,403	0,164	241,780	1	241,780	7,105	0,228
Regressão	3885,243	9	431,694	41,259	0,0001	2599,426	9	288,825	25,327	0,0004
Falta de ajuste	44,174	5	8,835	0,475	0,794	34,396	5	6,879	0,202	0,923
Erro puro	18,605	1	18,605	-	-	34,031	1	34,031	-	-
Resíduos	62,779	6	10,463	-	-	68,427	6	11,404	-	-
Total	3975,590	15	-	-	-	2716,246	15	-	-	-
R ²	0,9842	-	-	-	-	0,9748	-	-	-	-

SQ – Soma dos Quadrados; GL – Graus de Liberdade; MSQ – Média da soma dos quadrados; F_{Obtido} – Distribuição amostral estatística; P_{Obtido} – Nível de significância.

- Significa que não há resultados.

Figura 4.13 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos para Amberlyst® 15 (a) e Amberlyst® BD20 (b).



Fonte: Software Statistica 7.0

Na Tabela 4.7, os valores dos coeficientes de regressão das variáveis codificadas, para os modelos matemáticos estabelecidos da Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20 são mostrados.

Com a utilização dos coeficientes de regressão da Tabela 4.7 foi possível escrever as Equações 4.6 e 4.7 no qual descreve o comportamento da resposta na produção do bioquerosene com o álcool etílico, em relação a utilização da Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20, respectivamente.

$$f(x)_{Amberlyst\ 15} = 79,059 + 3,624X_1 + 14,039X_2 + 5,056X_3 - 0,267X_1^2 - 4,140X_2^2 - 0,974X_3^2 - 2,562X_1X_2 - 1,637X_1X_3 - 5,787X_2X_3 \quad (4.6)$$

$$f(x)_{Amberlyst\ BD20} = 81,804 + 4,013X_1 + 10,268X_2 + 5,937X_3 + 1,218X_1^2 - 2,112X_2^2 - 0,118X_3^2 - 2,325X_1X_2 - 1,665X_1X_3 - 5,497X_2X_3 \quad (4.7)$$

Tabela 4.7 - Coeficientes de regressão para o modelo, utilizando o etanol como o álcool esterificante.

Termos	Amberlyst [®] 15				Amberlyst [®] BD20			
	Coeficientes	Erro puro	T _{Obtido}	P _{Obtido}	Coeficientes	Erro puro	T _{Obtido}	P _{Obtido}
Interseção	79,059	3,046	25,950	0,024	81,804	4,120	19,854	0,032
X ₁	3,624	2,287	3,169	0,195	4,013	3,094	2,594	0,234
X ₂	14,039	2,287	12,275	0,052	10,268	3,094	6,638	0,095
X ₃	5,056	2,287	4,421	0,142	5,937	3,094	3,838	0,162
X ₁ ²	-0,267	2,670	-0,200	0,874	1,218	3,611	0,674	0,622
X ₂ ²	-4,140	2,670	-3,101	0,199	-2,112	3,611	-1,170	0,450
X ₃ ²	-0,974	2,670	-0,730	0,599	-0,118	3,611	-0,065	0,959
X ₁ * X ₂	-2,562	3,050	-1,680	0,342	-2,325	4,125	-1,127	0,462
X ₁ * X ₃	-1,637	3,050	-1,074	0,477	-1,665	4,125	-0,807	0,568
X ₂ * X ₃	-5,787	3,050	-3,795	0,164	-5,497	4,125	-2,665	0,228

Fonte: Software Statistica 7.0

Um dos métodos utilizado para avaliar a qualidade do ajuste foi o valor de P na falta de ajuste. O valor na falta de ajuste permite avaliar se o modelo se adapta bem aos dados. Este método baseia-se na capacidade de estimar a variância da resposta utilizando uma estimativa independente do modelo (SÁNCHEZ *et al.*, 2015; LEMOS *et al.*, 2012). Portanto, leva-se a rejeitar o modelo proposto quando o valor de P é menor de que 0,05 na Falta de ajuste. Neste caso, o valor de P na Falta de ajuste na Tabela 4.4 para Amberlyst[®] 15 foi de 0,574, e para a Amberlyst[®] BD20 foi de 0,144, e na Tabela 4.6 para Amberlyst[®] 15 foi de 0,794, e para a Amberlyst[®] BD20 foi de 0,923, portanto, os dados experimentais se adequam ao modelo proposto para ambos os catalisadores sólidos.

Outra maneira utilizada para avaliar a qualidade do ajuste foi através do valor de F na Regressão. Quando o F_{obtido} é maior do que o F_{Tabelado} ($F_{\text{obtido}} > F_{\text{tabelado}}$), o modelo é satisfatório (CALADO e MONTOMERY, 2003). Analisando os F_{obtido} na Tabela 4.4 para o metanol e Tabela 4.6 para o etanol, verificou-se que os valores de F_{obtido} para Amberlyst[®] 15 (21,866 metanol; 41,259 etanol) e Amberlyst[®] BD20 (6,006 metanol; 25,327 etanol), foram maiores do que o valor tabelado de $F_{\text{tab}(0,05;9;6)}$ (4,099). Analisando os valores de P na Regressão nas Tabelas 4.4 e 4.6, percebeu-se, também, que estes valores foram menores do que 0,05, o nível de significância requerido para o modelo, mostrando que os modelos são preditivos no nível de confiança de 95 %. Portanto, os modelos propostos foram satisfatório ($P < 0,05$ e $F_{\text{obtido}} > F_{\text{tabelado}}$) (FRÉ, 2009).

4.3.3. Gráfico de superfície de resposta

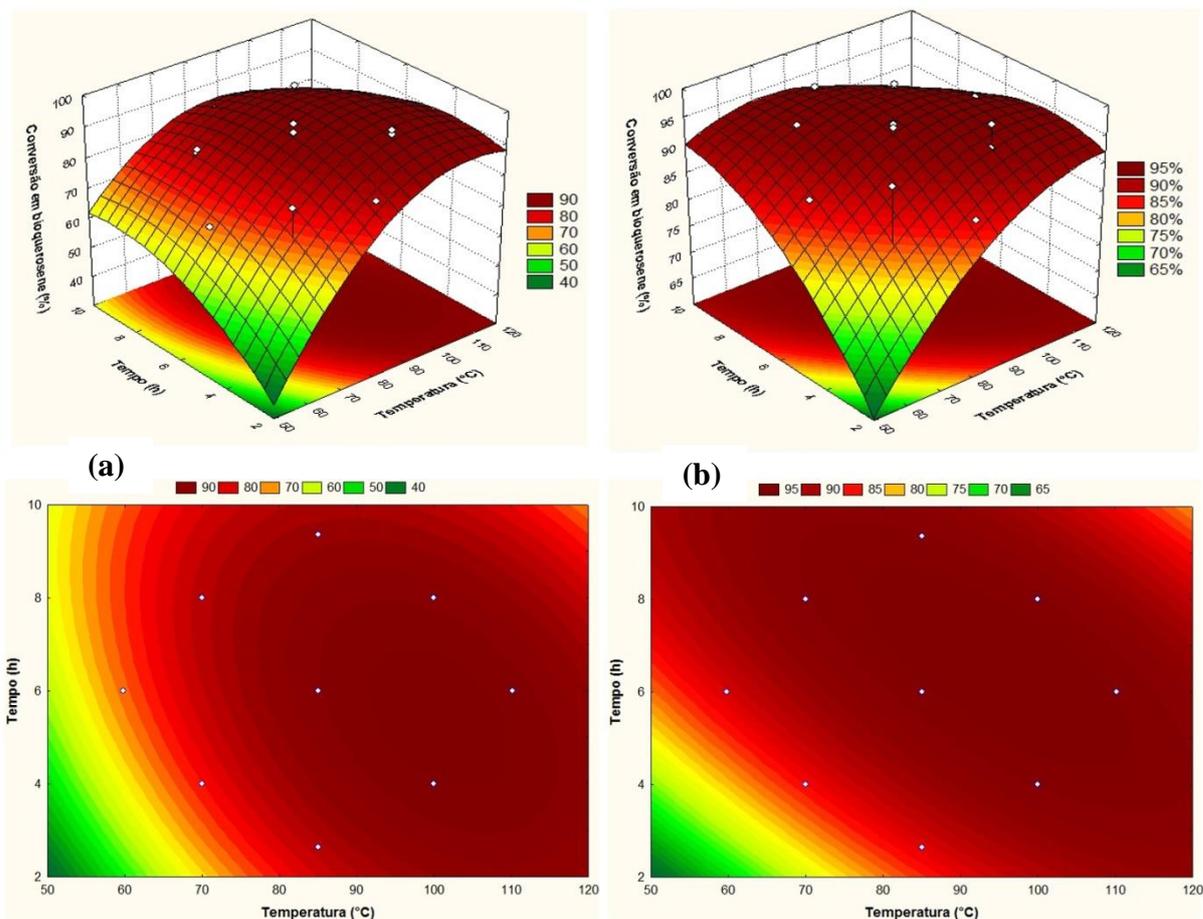
Os gráficos de superfície de resposta e curvas de contornos com temperatura (X_2) *versus* tempo (X_3) foram utilizados para permitir uma avaliação visual, com o objetivo de verificar qual a região que apresenta as melhores condições para a conversão e também avaliar as relações entre estes parâmetros para a formação do bioquerosene, pois a temperatura (X_2) e o tempo (X_3), no modelo proposto, foram os efeitos que apresentaram as maiores significância, tanto para os catalisadores como para os alcóois utilizados.

Para isso, os gráficos foram representados como uma função de duas variáveis, temperatura (X_2) *versus* tempo (X_3), mantendo a outra variável, o catalisador (X_1), a nível zero.

As Figura 4.14 e 4.15 expõem, em termos gráficos, os efeitos das duas variáveis de processo estudadas para os catalisadores sólidos, usando como reagentes os alcóois metílicos e etílicos, respectivamente. Apesar do bioquerosene etílico não apresentar significância, porém foi avaliado o gráfico de superfície de resposta para observar o comportamento destas variáveis. A Figura 4.14 relaciona as duas variáveis: temperatura e tempo reacional, tendo como resposta a conversão em bioquerosene, usando o metanol como reagente. Pode ser visto na Figura 4.14a, que utilizando a Amberlyst[®] 15, como catalisador na produção do bioquerosene, pode-se atingir no máximo a conversão entorno de 90 % e a região de maiores conversões no gráfico de superfície de resposta e na curva de contorno, encontra-se em 6 horas de reação (nível 0) e temperatura de 100 °C (nível 1). Na Figura 4.14b, observou-se que, ao utilizar a Amberlyst[®] BD20 como catalisador, a região de maior conversão (95 %), encontrou-se mais próxima do centro do gráfico e as linhas de contorno não são circulares, portanto este componente, sugere que para este catalisador a reação é fortemente dependente das duas variáveis (DONG *et al.*, 2016), para a obtenção de maiores conversões em bioquerosene, como também está indicado na Tabela 4.4.

Outra forma de avaliar a significância da Amberlyst[®] BD20 na reação de esterificação, em relação a Amberlyst[®] 15, foi comparando a zona em que a conversão nos gráficos foram $\geq 90\%$ (Figura 4.14). Nesta região de resposta a Amberlyst[®] BD20 se situa entre 60 °C e 120 °C de temperatura e 2 horas e 10 horas no tempo reacional. Já a Amberlyst[®] 15 varia de 3 a 8 horas no tempo reaciona e 80 a 110 °C na temperatura. Portanto, como a região ($\geq 90\%$) para obtenção de conversão é maior para a Amberlyst[®] BD20, então este catalisador é mais adequado para a produção do bioquerosene através deste processo.

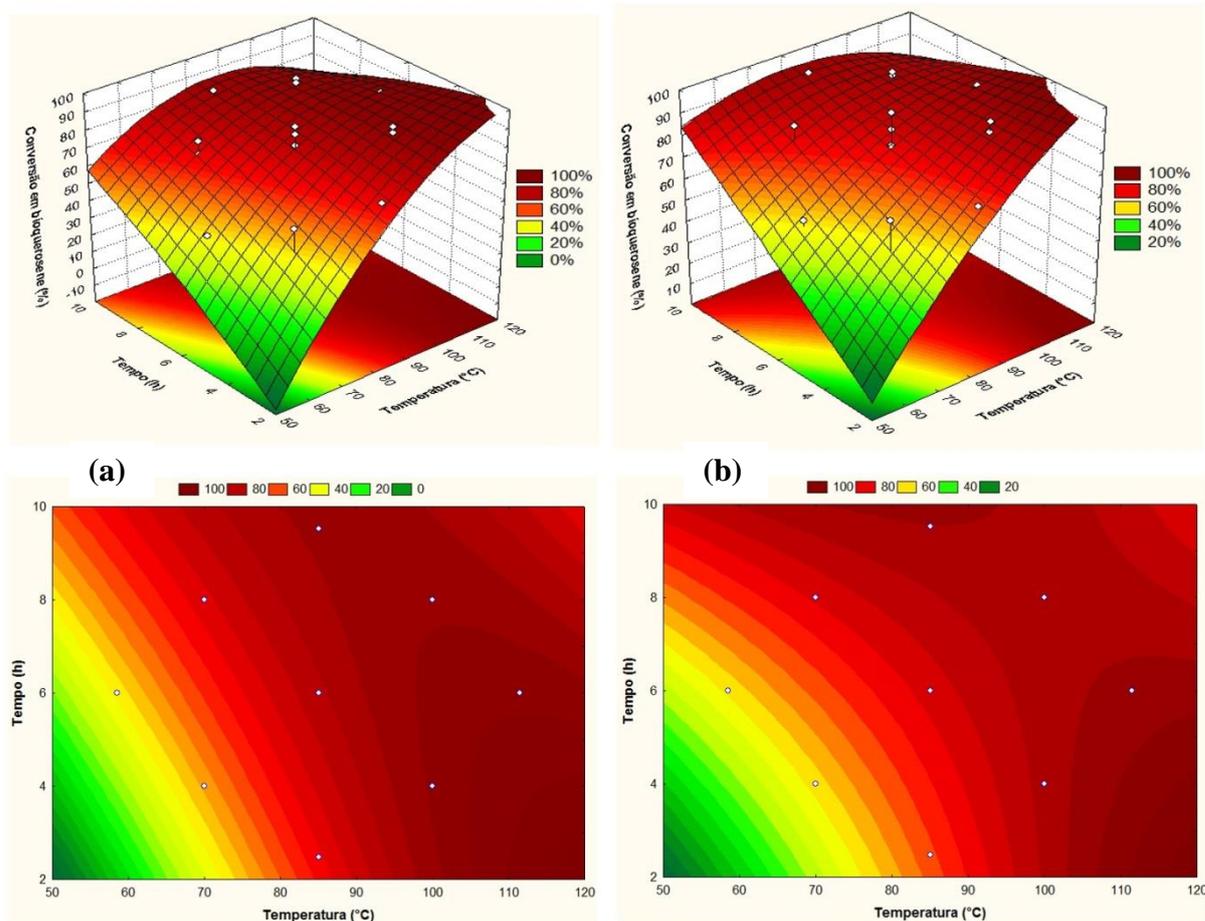
Figura 4.14 - A interação da superfície de resposta das variáveis: temperatura e tempo sobre a conversão em bioquerosene metílicos: a) Amberlyst[®] 15 e b) Amberlyst[®] BD20.



Fonte: Software Statistica 7.0

A Figura 4.15 relaciona as duas variáveis: temperatura e tempo reacional, tendo como resposta a conversão em bioquerosene, usando o etanol como reagente. Como já foi mostrado na Figura 4.11, nenhum efeito foi significativo estatisticamente para o favorecimento do bioquerosene etílico. Entretanto, por meio da superfície de resposta e a curva de contorno (Figura 4.15), pode-se observar que o aumento da conversão em bioquerosene foi acompanhado pelo acréscimo da temperatura no tempo reacional entre 2-6 horas. Portanto, revelou-se que há uma similaridade entre os gráficos para Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20. Porém, com a Amberlyst[®] BD20 obteve-se maiores conversões em bioquerosene.

Figura 4.15 - A interação da superfície de resposta das variáveis: temperatura e tempo sobre a conversão em bioquerosene etílicos: a) Amberlyst® 15 e b) Amberlyst® BD20.



Fonte: Software Statistica 7.0

4.3.4. Condições otimizadas.

O melhor resultado em conversão obtido nos planejamentos foram nas condições de 10 % (m/m) de catalisador; temperatura de 100 °C e 4 horas de reação, tanto para Amberlyst® 15 como Amberlyst® BD20, com exceção do álcool etanol para a Amberlyst® BD20 que as condições foram: 12 % (m/m) de catalisador; temperatura de 85 °C e 6 horas de reação alcançando uma conversão de 93,7 %. Nessas condições as conversões em bioquerosene utilizando a Amberlyst® 15 foram de: 93,7 % com o álcool metílico e 90,3 % com o álcool etílico. Para a Amberlyst® BD20 obteve-se 96,5 % com o uso do metanol. As condições otimizadas para a reação de esterificação com Amberlyst® 15, e com o uso do

metanol e o etanol como reagentes, respectivamente, foram: quantidade de catalisador (X_1) de 7,2 e 3,1 % (m/m), temperatura (X_2) de 100,9 e 111,5 °C e o tempo reacional (X_3) de 5,5 e 6,9 horas, e os rendimentos de conversões teórico previsto para os ácidos graxos obtidos na destilação nas condições acima referidas foram de 95,1 % e 90,3 %. Para a Amberlyst® BD20 os parâmetros estimados pela equação do modelo para o metanol e o etanol, respectivamente, foram: quantidade de catalisador (X_1) de 7,3 e 7,6 % (m/m), temperatura (X_2) de 94,3 e 100,3 °C e tempo reacional (X_3) de 6,7 e 8,1 horas, e o rendimento de conversão teórico previsto foi de 95,9 % e 90,3 %.

Com o intuito de confirmar as predições do modelo, as condições estabelecidas de otimização foram aplicadas em três repetições em reação de síntese. O rendimento médio experimental de conversão alcançado para Amberlyst® 15 foi de $92,70 \pm 0,19$ % usando o metanol e $88,68 \pm 0,23$ % usando o etanol. Para Amberlyst® BD20, foram de $95,58 \pm 0,06$ % usando o metanol e $90,10 \pm 0,31$ % usando o etanol. Portanto, somente o uso da Amberlyst® BD20 que apresentou valores próximos da faixa de valor estimado pela equação do modelo. Na Tabela 4.8 mostra detalhadamente os dados fornecidos e obtidos através do planejamento experimental.

A capacidade de reutilização é uma importante vantagem das resinas de troca iônicas (catalisadores sólidos). Foi avaliada a reutilização dos catalisadores na reação de esterificação dos ácidos graxos destilados, sob as condições otimizadas com o uso do metanol, a fim de testar a sua atividade, bem como a estabilidade destes catalisadores. Os catalisadores foram testados através da sua aplicação por dez ciclos consecutivos e após cada teste os catalisadores foram reativados. Verificou-se que, para a Amberlyst® 15 e Amberlyst® BD20, o desempenho dos catalisadores foram mantidos em torno de $92,42 \pm 0,98$ % e $95,26 \pm 0,03$ %, respectivamente, da taxa média de conversão. Para averiguar a importância do catalisador na reação foi realizado ainda um teste nas condições ótimas da Amberlyst® BD20, mas na ausência do catalisador sólido, obtendo-se $20,86 \pm 0,17$ % de conversão. Portanto, presença do catalisador é necessária para que haja a esterificação nas condições estudadas.

Tabela 4.8 – Dados dos valores estabelecidos e obtidos no planejamento experimental.

Catalisador	Álcool	Planejamento (PCC)				Predição do modelo				Alcançados
		Catalisador (%m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Conversão (%m/m)	Catalisador (%m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Conversão (%m/m)	Conversão (%m/m)
Amberlyst® 15	Metanol	10	100	4	93,7	7,2	100,9	5,5	95,1	92,70±0,19
	Etanol	10	100	4	90,3	3,1	111,5	6,9	90,3	88,68±0,23
Amberlyst® BD20	Metanol	10	100	4	96,5	7,3	94,3	6,7	95,9	95,58±0,06
	Etanol	12	85	6	93,7	7,6	100,3	8,1	90,3	90,10±0,31

Fonte: Elaborada pelo autor

4.4. CONCLUSÕES

O bioquerosene, entre 6 a 16 átomos de carbono produzido neste trabalho, tem como finalidade contribuir para diminuir os impactos ambientais causados pelo uso dos combustíveis derivado de petróleo.

A análise termogravimétrica dos catalisadores heterogêneos, principalmente a Amberlyst[®] BD20, mostrou que a faixa de temperatura reacional utilizada no trabalho, proposta no planejamento foi adequada, pois foi utilizado o catalisador dentro de sua faixa de trabalho, no qual sua estrutura química encontra-se em perfeito estado. A imagem da microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou que a catálise ocorre na superfície das resinas de troca iônicas (Amberlyst[®] 15 e Amberlyst[®] BD20). A análise de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou que os sítios ativos das resinas de troca iônicas são constituídos de compostos sulfônicos (-SO₃H).

Os valores otimizados encontrados pela metodologia de superfície de resposta (MSR) foram de grande valia, pois foi constatado que os efeitos mais influentes foram a temperatura e o tempo reacional para o catalisador Amberlyst[®] BD20 e a temperatura para a Amberlyst[®] 15. A quantidade de catalisador no modelo proposto mostrou pouca significância, porém é essencial para a reação de esterificação. De acordo com MSR, pode-se verificar que os pontos que levam ao máximo de conversão para o catalisador Amberlyst[®] 15, com o uso do metanol e o etanol, 95,1 % e 90,3 %, respectivamente, corresponde a uma quantidade de catalisador de 7,2 % (m/m) e de 3,1 % (m/m), temperatura de 100,9 °C e 111,5 °C e tempo reacional de 5,5 horas e 6,9 horas. Para a Amberlyst[®] BD20, com o uso do metanol e/o etanol as conversões máximas de 95,9 % e 90,3 %, respectivamente, correspondem ao uso de uma quantidade de catalisador de 7,3 % (m/m) e 7,6 % (m/m), temperatura de 94,3 °C e 100,3 °C e tempo reacional de 6,7 horas e 8,1 horas.

Observou-se, também que as conversões em bioquerosene para a Amberlyst[®] BD20 se concentraram, em grande maioria, acima de 90 %, diferente do que é observado para a Amberlyst[®] 15. Portanto, verificou-se que a Amberlyst[®] BD20, como catalisador, apresenta-se mais eficiente para a reação de esterificação do que a Amberlyst[®] 15, nas condições estudadas. Portanto, para a produção do bioquerosene a partir da reação de esterificação dos

ácidos graxos de 6 a 16 átomos de carbono é mais aconselhável utilizar a Amberlyst[®] BD20 como catalisador.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DO BIOQUEROSENE PRODUZIDO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM OS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS DOS ÓLEOS DE BABAÇU E DE COCO.

AVALIAÇÃO DO BIOQUEROSENE PRODUZIDO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA COM OS ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS DOS ÓLEOS DE BABAÇU E DE COCO

F. A. F. PONTE¹, M. C. G. ALBUQUERQUE²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Bloco 709, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil;

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus do Pici, Bloco 714, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil.

5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar, através das características físico-químicas, o bioquerosene sintetizado via catálise heterogênea na reação de esterificação dos ácidos graxos a partir do ótimo obtido no capítulo 4, comparandos com dados da literatura e com o querosene fóssil de aviação comercial.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediarias (C6 a C16) dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) obtidos no capítulo 3. O biocombustível sintetizado foi comparado com dados encontrados na literatura e com o querosene fóssil de aviação fornecido pelo Aeroporto Internacional de Fortaleza – Pinto Martins. Os alcoóis utilizados na produção do bioquerosene foram o metanol e o etanol da marca Dinâmica de grau P.A.

5.2.1. Produção do bioquerosene.

As sínteses dos bioquerosenes, tanto metílicos como etílicos, foram realizadas somente para a Amberlyst[®] BD20, por ter sido constatado no capítulo 4, que este catalisador alcançou as maiores conversões e apresentou desempenho próximo a predição do modelo estudado, tornando-a mais confiável na resposta. As sínteses de bioquerosene foram realizadas em um reator de aço inox com um volume útil 50 mL totalmente fechado de

fabricação própria, provido de um manômetro, agitação magnética constante de 1.100 rpm e controlador de temperatura.

5.2.1.1. Reação de esterificação com o metanol.

A reação foi realizada sob pressão de vapor do álcool e utilizou-se os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária, proveniente dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*), como relatado no capítulo 3. A relação molar entre os ácidos graxos livres destilados dos óleos vegetais e o álcool foi fixada em 1:6, de acordo com resultados de testes realizados, nos quais foram observados que um excesso de álcool nesta proporção favorece o deslocamento da reação para a formação dos produtos na presença da Amberlyst® BD20 como catalisador heterogêneo.

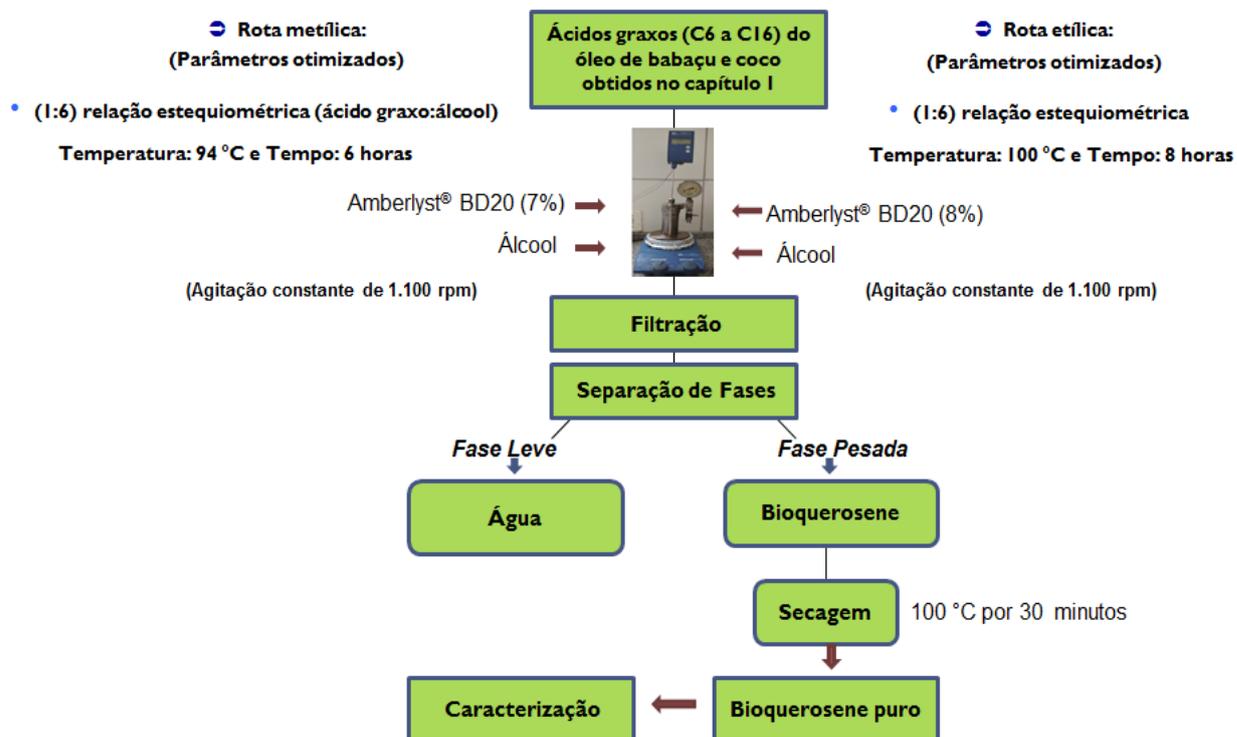
Os parâmetros utilizados nas reações foram os ótimos apresentados no capítulo 4: temperatura de 94 °C; 7,0 % de catalisador em relação a massa de ácido graxo e o tempo reacional de 6,0 horas. A agitação constante (1.100 rpm) e pressão 2,0 bar. Após a reação, o catalisador foi separado por filtração e a fase líquida foi levada à um funil de decantação com o intuito de separar o álcool excedente e a água formada do produto final. O processo de produção do bioquerosene metílico com os parâmetros otimizados, encontra-se descrito pelo fluxograma apresentado na Figura 5.1.

5.2.1.2. Reação de esterificação com o etanol.

A reação foi realizada sob pressão de vapor do álcool etílico e utilizou os ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária, proveniente dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*); como está relatado no capítulo 3. A relação molar entre os ácidos graxos e o etanol foi de 1:6 na presença da Amberlyst® BD20 (catalisador heterogêneo). Os parâmetros utilizados na reação foram os ótimos obtidos no capítulo 4: temperatura de 100 °C; 8,0 % de catalisador, em relação a massa de ácido graxo, e o tempo reacional de 8,0 horas. A agitação (1.100 rpm) e pressão de 1,0 bar. Foram mantidas constantes. Após a reação, o catalisador foi separado por filtração e a fase líquida foi levada à um funil de decantação com o intuito de separar o álcool excedente e a água formada do

produto final. O processo de produção do bioquerosene etílico com os parâmetros otimizados do capítulo 4, encontra-se descrito pelo fluxograma apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Fluxograma da produção do bioquerosene com os parâmetros otimizados.



5.2.2. Caracterização do bioquerosene.

As propriedades dos bioquerosenes sintetizados através da catálise heterogênea foram comparadas com dados da literatura e com o querosene fóssil de aviação, através das análises físico-químicas de caracterização.

5.2.2.1. Caracterização físico-química.

As imagens dos equipamentos utilizados nesta seção para caracterizar o bioquerosene sintetizado, encontra-se no apêndice. As análises que foram utilizadas como meio de caracterização físico-químicas estão descritas a seguir:

Índice de acidez: A identificação da acidez é muito importante para os biocombustíveis uma vez que um valor elevado nesta propriedade pode provocar a corrosão dos equipamentos metálicos e ocasionar problemas de entupimento nos filtros.

O procedimento foi realizado conforme o manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005) e já descrito no capítulo 3.

Índice de refração: Esta análise foi utilizada com o intuito de comparar os valores obtidos com o biocombustível sintetizados e as matérias-primas correspondentes, pois é uma maneira de identificar a formação de ácidos graxos em ésteres.

O procedimento para esta análise foi o mesmo utilizado no capítulo 3 com precisão de $5,0 \times 10^{-4}$ no refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS.

Viscosidade cinemática: A viscosidade é um parâmetro de suma importância, visto que pode afetar significativamente a propriedade de lubrificidade do combustível, a vida útil da bomba de combustível e influenciar diretamente no desempenho das aeronaves (ZUNIGA *et al.*, 2011).

O procedimento de análise da viscosidade cinemática dos ésteres foi realizado conforme a norma ABNT NBR 10441 (2007) e descrito no capítulo 3, porém, utilizando um capilar de vidro Cannone (Nº 100) em um banho termostático nas temperaturas de 20 e 40 °C, com a constante do capilar de vidro na temperatura correspondente, respectivamente, 0,01520 e 0,01598 mm² s⁻², acoplado a um sistema de refrigeração.

Densidade: A densidade é uma análise indicativa de organização, ou seja, pode ser representada pela quantidade de massa por unidade de volume do combustível necessário na injeção do motor. Assim, essa propriedade fluidodinâmica deve ser considerada na avaliação do funcionamento de motores. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes, a variação da densidade promove alteração na quantidade de massa de combustível injetada no motor, portanto, podendo interferir na potência do motor (ZUNIGA *et al.*, 2011).

O procedimento para esta análise foi o mesmo utilizado no capítulo 3 com faixa de operação de 0 a 3 g/cm³ e precisão de 1,0 x 10⁻⁵ g/cm³ no densímetro digital Anton Paar DMA 4500 (ABNT NBR 14065, 2009). A análise foi realizada em triplicata.

Umidade: A presença de água nos biocombustíveis tem efeito negativo em seu uso, portanto, trata-se de uma identificação de qualidade, pois a água pode promover o desgaste de componentes, uma vez que a presença desta reduz a lubricidade e promove a reação de hidrólise, resultando na presença em ácidos graxos livres no biocombustível (NEVES, 2012).

O ensaio foi realizado conforme a metodologia da norma ASTM D-6304 (2009). O procedimento para esta análise foi o mesmo utilizado no capítulo 3 em um titulador automático Karl Fischer coulométrico de modelo 831 KF. A análise foi realizada em triplicata.

Ponto de fulgor: O ponto de fulgor é dado pela temperatura mínima necessária na qual o combustível estaria bastante vaporizado, a ponto de uma ignição inflamar a mistura. Esta análise também é um parâmetro associado ao risco no manuseio, armazenamento e utilização do combustível. Combustíveis que possuem alto ponto de fulgor são considerados mais seguros, pois indicam que se trata de um combustível que para conseguir inflamar precisará de uma temperatura mais elevada. A determinação do ponto de fulgor do biocombustível foi efetuada em um equipamento de Ponto de Fulgor Automático de vaso fechado Pensky-Martens FP93 5G2 de precisão de 0,1 °C. A norma utilizada para esta análise foi ABNT NBR 14598 (2011).

Procedeu-se da seguinte forma: adicionou-se cerca de 70 mL da amostra em um recipiente metálico, que em seguida foi colocado no equipamento. A cada variação de 1 °C, a partir do valor de temperatura inicial programado pelo operador que foi de 80 °C, uma pequena chama-piloto passava sobre a amostra. Desta maneira o ponto de fulgor foi determinado através da medição da temperatura (em grau Celsius) na qual ocorreu a primeira faísca de fogo na amostra detectada pelo equipamento.

Poder calorífico superior (PCS): O poder calorífico de um combustível é a quantidade de calor ou energia (J ou cal) desprendida daquela amostra quando ocorre a completa combustão de uma quantidade de massa (g). Essa propriedade expressa em J/g ou cal/g. Não é possível medir diretamente essa quantidade de energia desprendida, porém esta energia provoca um aquecimento no fluido líquido (água) que estar em volta do vaso e fornece uma diferença de temperatura da água (ΔT). Conhecido o ΔT da água e a capacidade calorífica da bomba calorimétrica (quantidade de energia necessária para aquecer o aparelho em 1 °C), pode-se calcular o PCS do combustível. A Equação 5.1 mostra como o equipamento calcula o poder calorífico (MENEZES, 2013). Dessa maneira, o poder calorífico do combustível é fornecido. O procedimento foi realizado em uma bomba calorimétrica IKA modelo C 200 de operação manual seguindo a norma ASTM D4529-01 (2011), com o intuito de determinar o poder calorífico dos combustíveis, contemplando as normas internacionais.

$$PCS = \frac{Cx\Delta T}{P_A} \quad (5.1)$$

Onde C representa a capacidade calorífica da bomba calorimétrica; ΔT a variação de temperatura da água (temperatura final menos a inicial) e P_A é a massa em gramas (g) da amostra.

Para a realização do experimento foi pesado cerca de 1,0 g da amostra em um cadinho de quartzo, e este foi conectado em um vaso de combustão fabricado em aço com certificado de alta pressão (240 psi). Foi feito a conexão entre o fio de ignição de níquel e a amostra, no qual foi utilizado um fio de algodão certificado. Em seguida, o vaso foi vedado e enchido com oxigênio 99,9 % de pureza e adicionado no equipamento IKA modelo C 200. O aparelho foi fechado e ao redor do vaso foi preenchido com água a 25 °C, e somente após o vaso ficar imerso é que então ocorreu uma descarga elétrica no fio de níquel, fazendo com que a mostra entrasse em combustão. O display mostrou o tempo de medição de 8 minutos e após este tempo forneceu o resultado.

Estabilidade oxidativa: O bioquerosene é susceptível a degradação, e um dos modos de medir esta degradação é a análise de estabilidade à oxidação. De acordo com a

norma EN14112 (2003), o método utilizado para medir a estabilidade oxidativa faz uso do equipamento conhecido como Rancimat. O equipamento utilizado foi o de modelo 873 da marca Metrohm que foi operado através do auxílio do *software* Rancimat 873 Control.

O procedimento de avaliação da degradação do bioquerosene, nesse aparelho, ocorreu com aceleração do envelhecimento da amostra através do processo de decomposição térmica e oxidativa provocada em um tubo de vidro contendo a amostra, o qual foi aquecido a 110 °C, permanendo constante nesta temperatura, e com uma vazão de ar atmosférico de 10 L/h a seco. O período de indução, o qual foi definido como o tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente para cada amostra, o qual foi expresso em horas.

5.2.2.2. *Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).*

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono foram utilizadas para avaliar a síntese de bioquerosene. Para as análises, cerca de 30 mg das amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e adicionadas ao tubo de RMN.

O procedimento para esta análise foi o mesmo utilizado no capítulo 3.

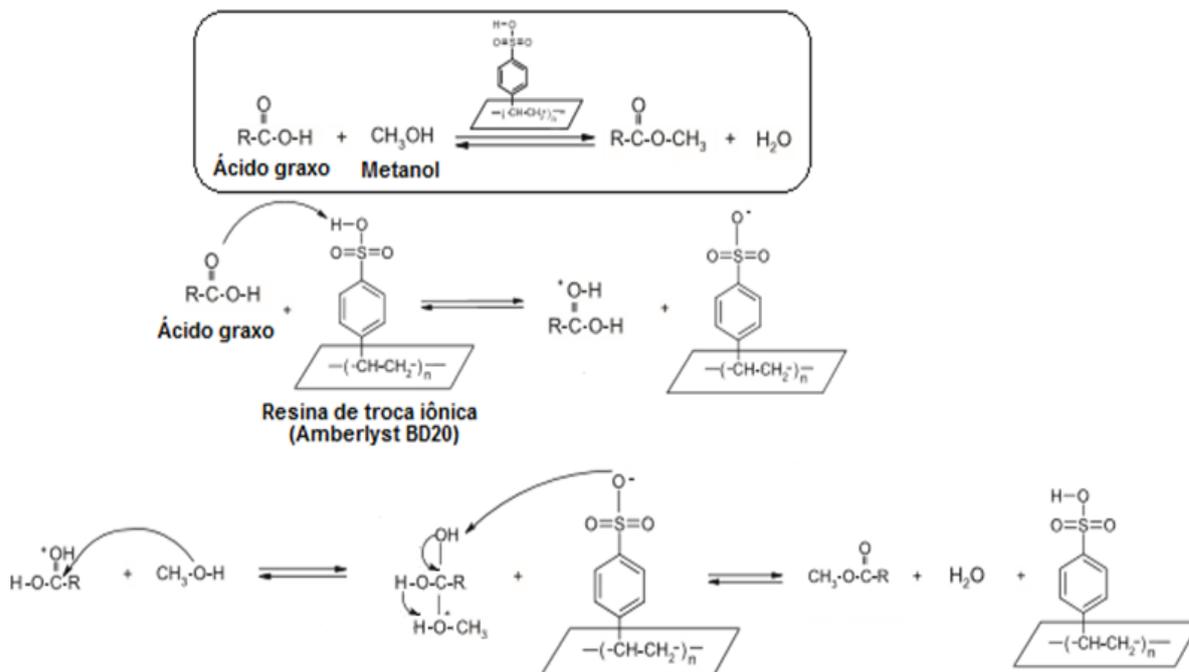
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. *Mecanismo de reação para produção do bioquerosene.*

Na Figura 5.2 mostra o mecanismo reacional da produção do bioquerosene via catálise heterogênea (Amberlyst[®] BD20).

O mecanismo reacional para a produção dos ésteres através da utilização da resina de troca iônica, como catalisador, foi proposto no trabalho de Boz *et al.*, (2015) no qual indica que o oxigênio da carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) dos ácidos graxos, inicialmente, ataca o sítio ativo do catalisador (resina de troca iônica), capturando o hidrogênio da hidroxila ($\text{HO}-\text{SO}_2^-$) do ácido sulfônico e protonando o oxigênio da carbonila ($-\text{C}=\text{OH}^+$) a partir de então, inicia-se a reação de esterificação com uma sequência de mecanismos como pode ser observado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Mecanismo reacional do bioquerosene via Amberlyst® BD20.



Fonte: Boz *et al.*, 2015 (adaptado)

5.3.2. Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Outra maneira de avaliar a eficiência da produção do bioquerosene e obter informações que permitam o entendimento das diferenças existentes entre o bioquerosene metílico e etílico é a utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de 1H e ^{13}C .

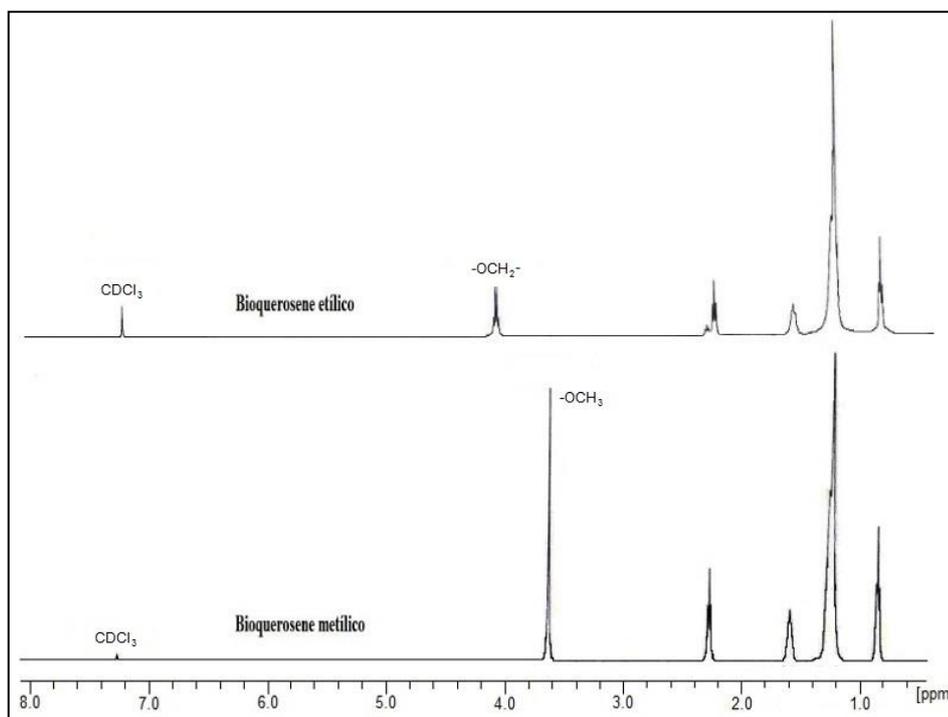
As Figuras 5.3 e 5.4, mostram-se os espectros de RMN- 1H das amostras dos bioquerosenes produzido via rota metílica e etílica, com os óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*).

Nas Figuras 5.3 e 5.4, observou-se que através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H -RMN), pode-se certificar que ocorreu a obtenção de ésteres de alta pureza, tanto para os ácidos graxos proveniente do óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*) como de coco (*Cocos nucifera*), ou seja, pode-se comprovar que a reação nas condições estabelecidas ocorreu de forma satisfatória.

Uma forma de explicar a formação do bioquerosene é analisando os sinais correspondente a um singlete, que se encontram, aproximadamente, em 3,6 a 3,7 ppm nas

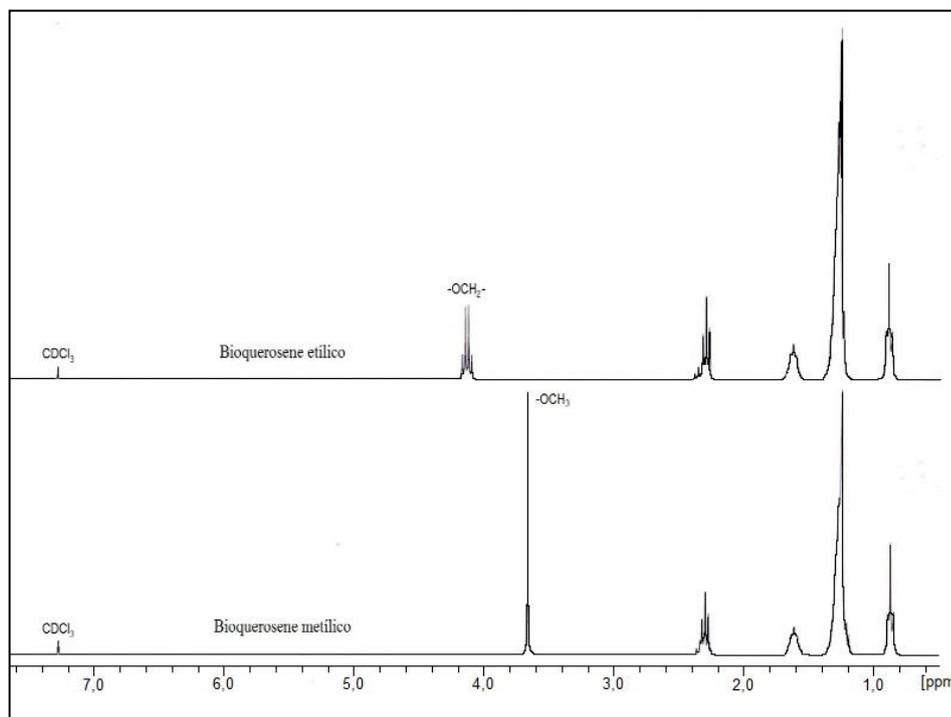
Figuras 5.3 e 5.4, para o bioquerosene metílico. A aparição desses picos é a principal evidência da formação dos ésteres metílicos, pois este singlete é referente ao hidrogênio da metoxila ($-\text{CO}-\text{OCH}_3$) da estrutura química dos ésteres. Pode-se fazer a mesma observação para a eficácia na reação para o bioquerosene etílico. Já que os sinais de um quarteto característico, que se encontram, aproximadamente, em 4,1 a 4,2 ppm nas mesmas figuras citadas, são referentes ao hidrogênios da porção de etoxila ($-\text{CO}-\text{OCH}_2-$) da estrutura do éster que veio do etanol ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$), proveniente da reação. Outra informação que se pode obter das Figuras 5.3 e 5.4, é referente à região de 5,2 a 5,3 ppm que é a região característica da insaturação de olefínicos. Cabe ressaltar que não há sinais nesta região, portanto, indicando que o bioquerosene produzido, tanto com o óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*) como de coco (*Cocos nucifera*), possuem ligação simples, ou simplesmente, a concentração de ligações insaturadas são muito baixas. Sugerindo que estes bioquerosenes sintetizados de ácidos graxos leves de cadeia saturadas são similares ao querosene parafínico de aviação.

Figura 5.3 – Espectro de ^1H -RMN do bioquerosene proveniente do óleo de babaçu.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 5.4 – Espectro de ^1H -RMN do bioquerosene proveniente do óleo de coco.

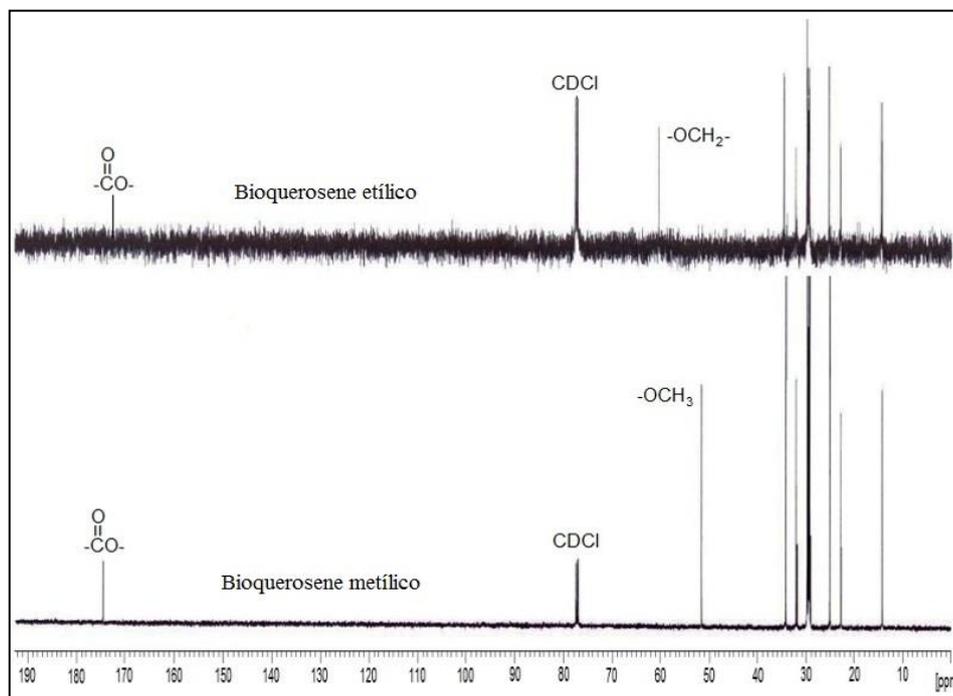


Fonte: Elaborada pelo autor

Outra forma de avaliar a reação é através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN).

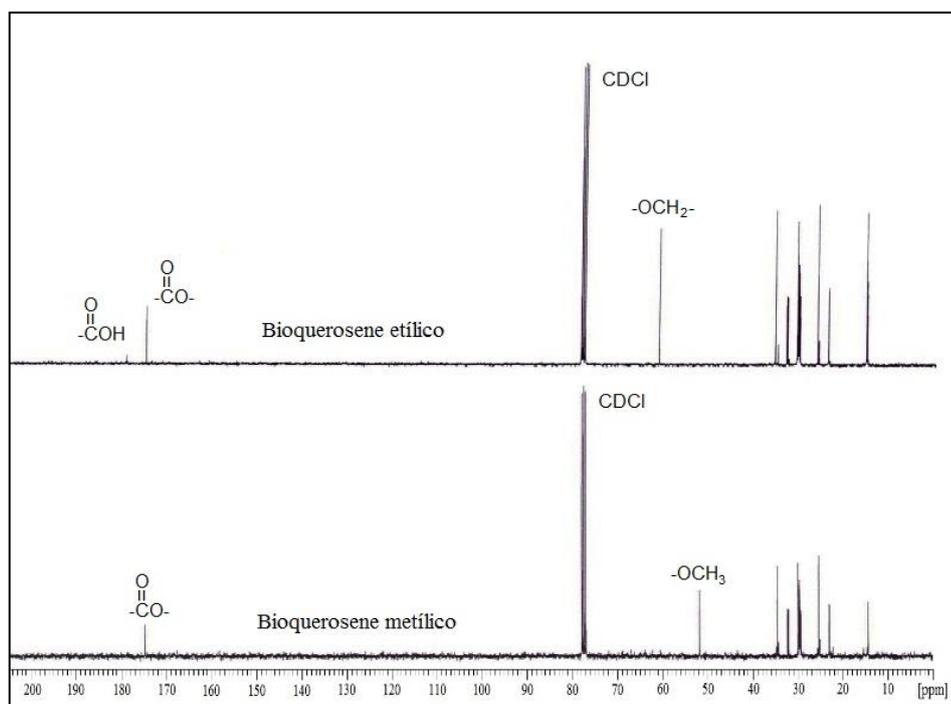
As Figuras 5.5 e 5.6, mostram-se os espectros de RMN- ^{13}C das amostras dos bioquerosenes produzido via rota metílica e etílica, com os óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*).

Figura 5.5 – Espectros de ^{13}C -RMN do bioquerosene proveniente do óleo de babaçu.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 5.6 – Espectros de ^{13}C -RMN do bioquerosene proveniente do óleo de coco.



Fonte: Elaborada pelo autor

Nas Figuras 5.5 e 5.6 que mostram os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN), pode-se certificar que também através desta técnica é possível observar a formação de ésteres, tanto para os ácidos graxos provenientes do óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*), como de coco (*Cocos nucifera*).

Foi possível verificar nos espectros de ^{13}C -RMN, tanto para bioquerosene metílico como para o bioquerosene etílico, a presença de um sinal em 174 ppm, que é referente, diretamente, ao carbono da carbonila de ésteres ($-\text{C}=\text{O}$), como está ilustrado nas imagens. Entretanto, na Figura 5.6 para bioquerosene etílico, pode ser observado um sinal em torno de 178 ppm, referente ao carbono da carbonila de ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), indicando que a reação de esterificação com o álcool etanol não atingiu conversões acima de 95 %. Outros picos são de grande importância para a observação das reações, que é o caso do sinal em torno de 51 ppm que é referente ao carbono da metoxila ($-\text{CO}-\text{OCH}_3$), isso para o bioquerosene metílico, e do pico em 62 ppm que é referente ao carbono da etoxila ($-\text{CO}-\text{OCH}_2-$), isso para o bioquerosene etílico, ambos destacados nas Figuras 5.5 e 5.6.

Ranucci (2015) utilizou a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C), como técnica de avaliação na produção do bioquerosene metílico sintetizado a partir da destilação dos ésteres leves provenientes do biodiesel da reação de transesterificação dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*) com o metanol em uma relação molar de 1:6 na presença de 1 % do catalisador alcalino (NaOH) e temperatura reacional 60 a 65 °C. A avaliação se deu através da observação do desaparecimento de picos referente às duplas ligações entre carbono (insaturações), que no espectro de hidrogênio (^1H -RMN), encontrou-se em aproximadamente 5,5 ppm e no espectro de carbono (^{13}C -RMN) em 120 a 140 ppm.

Fidêncio *et al.* (2014) utilizaram as técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de carbono (^{13}C) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com o objetivo de avaliar o bioquerosene obtido a partir de óleo de coco, através da reação clássica de transesterificação por meio de catálise homogênea básica com o etanol. Os dados espectroscópicos de ^{13}C -RMN forneceram sinais na região de 15 a 35 ppm, atribuídos aos carbonos do grupos metilênicos ($-\text{CH}_2-$), na região de 60 a 70 ppm, referente ao carbono da estrutura $-\text{OCH}_2-$ e um sinal intenso na região entre 130 a 140 ppm, indicando presença de

olefínicas. As informações fornecidas pelas duas técnicas confirmaram que, predominantemente, a composição química era constituída por ésteres insaturados de ácidos graxos proveniente do óleo de coco.

Para facilitar a interpretação dos espectros citados neste capítulo, os deslocamentos químicos típicos da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (^1H -RMN e ^{13}C -RMN) são mostrados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

Figura 5.7 – Deslocamento químico típico no ^1H -RMN.

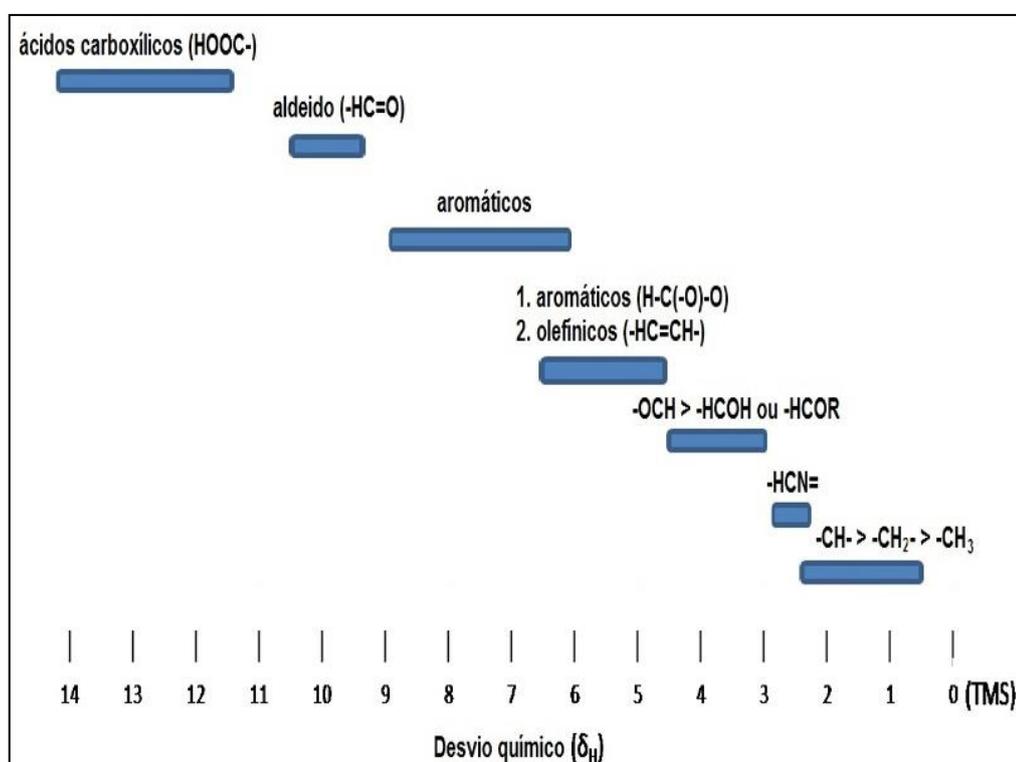
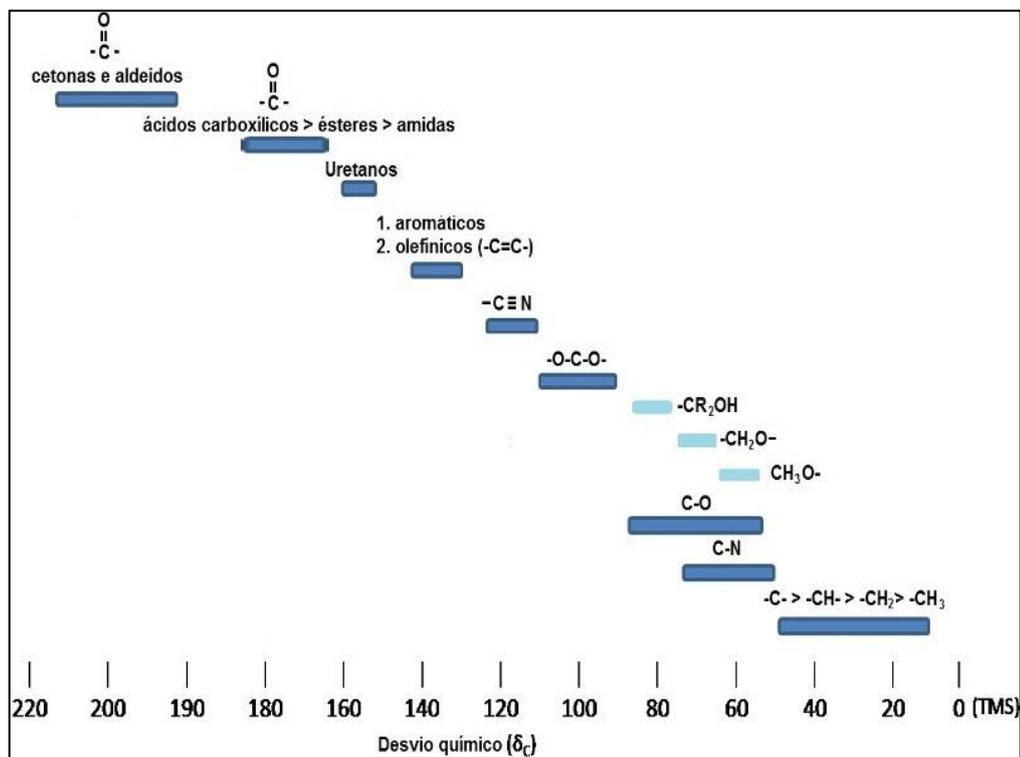


Figura 5.8 – Deslocamento químico típico no ^{13}C -RMN.



5.3.3. Avaliação das propriedades dos bioquerosenes sintetizados.

A Tabela 5.1 mostra dados físico-químicos dos bioquerosenes sintetizados, a partir dos ácidos graxos leves obtidos na destilação à vácuo do óleo de babaçu com os alcoóis metílicos e etílicos em comparação com dados físico-químicos da literatura e do querosene fóssil de aviação (QAV-1) fornecido pelo Aeroporto Internacional de Fortaleza – Pinto Martins.

Para o estudo realizado com os bioquerosenes sintetizados com os ácidos graxos leves (C6 a C16), as características físico-químicas se aproximaram dos dados da literatura para os bioquerosenes obtidos a partir da destilação do biodiesel dos óleos de babaçu e coco, via reação de transesterificação homogênea básica e ao querosene fóssil de aviação comercial.

Analisando as propriedades de: viscosidade cinemática a 40 °C, densidade a 15 °C, e o poder calorífico, que se encontram na Tabela 5.1, pode-se observar que os bioquerosenes sintetizados via catálise heterogênea com o metanol e etanol, a partir dos ácidos graxos leves (C6 a C16), obtidos na destilação dos óleos de babaçu e coco,

apresentaram valores similares aos encontrados na literatura para o bioquerosene proveniente do óleo de babaçu em Llama *et al.* (2012a) ($2,13 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$; $874,5 \text{ kg m}^{-3}$; $37,4 \text{ MJ kg}^{-1}$) e Ranucci (2015) ($3,81 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$; $870,4 \text{ kg m}^{-3}$; $36,7 \text{ MJ kg}^{-1}$), e para o bioquerosene proveniente do óleo de coco em Llama *et al.* (2012b) ($2,27 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$; $867,0 \text{ kg m}^{-3}$; $37,7 \text{ MJ kg}^{-1}$). Isto indica, que a utilização de ácidos graxos leves provenientes de resíduos de óleos e a utilização da catálise heterogênea para a produção do biocombustível, pode ser um processo alternativo na produção do bioquerosene proveniente da reação de transesterificação homogênea com óleos nobres.

As propriedades de viscosidade e densidade também foram realizadas à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de averiguar o comportamento destes parâmetros a temperatura ambiente. Além disso, verificou-se que o bioproduto sintetizado possui valores de viscosidade e densidade a 20°C próximos dos valores máximos, para os parâmetros correspondentes do querosene derivado de petróleo que é comercializado como solventes ($2,70 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $822,0 \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente), encontrados em fichas técnicas de produtos de empresas especializadas (Distribuidora de Produtos Jacaré Ltda, 2016; Quimidrol, 2015; Refinaria de Petróleo Riograndense, 2013).

PONTE, F. A. F., 2017

Tabela 5.1 - Propriedades dos bioquerosenes sintetizados comparados com dados da literatura e do querosene fóssil de aviação.

<i>Propriedades</i>	<i>Bioquerosene dos ácidos graxos leves do óleo de babaçu</i>		<i>Bioquerosene da literatura do óleo de babaçu</i>		<i>Querosene fóssil de aviação</i>
	<i>Metanol</i>	<i>Etanol</i>	<i>Llama et al., 2012^a</i>	<i>Ranucci, 2015</i>	
Cor e Aspecto	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Acidez (mg KOH g⁻¹)	13,04	29,09	0,03	-	0,41
Refração	1,4156	1,4260	-	-	1,4370
Viscosidade a 20°C (mm² s⁻¹)	2,75	2,98	-	-	1,58
Viscosidade a 40°C (mm² s⁻¹)	1,98	2,39	2,13	3,81	1,25
Densidade a 15 °C (kg m⁻³)	877,1	871,6	874,5	-	805,5
Densidade a 20°C (kg m⁻³)	873,1	867,6	874,2 (23°C)	870,4	801,7
Umidade (mg kg⁻¹)	357,6	462,5	343,5	-	22,0
Ponto de fulgor (°C)	85,0	87,1	50,0	-	51,2
Poder calorífico (MJ kg⁻¹)	36,7	37,3	37,4	36,7	46,5
Estabilidade oxidativa (h)	20,8	11,2	>8	-	>8

<i>Propriedades</i>	<i>Bioquerosene proveniente do óleo de coco</i>			<i>Querosene fóssil de aviação</i>
	<i>Ácidos graxos leves</i>		<i>Bioquerosene literatura</i>	
	<i>Metanol</i>	<i>Etanol</i>	<i>Llama et al., 2012^b</i>	
Cor e Aspecto	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Acidez (mg KOH g⁻¹)	12,70	21,49	-	0,41
Refração	1,4260	1,4201	-	1,4370
Viscosidade a 20°C (mm² s⁻¹)	2,65	2,94	-	1,58
Viscosidade a 40°C (mm² s⁻¹)	1,80	1,78	2,27	1,25
Densidade a 15 °C (kg m⁻³)	878,9	859,9	867,0	805,5
Densidade a 20°C (kg m⁻³)	874,7	855,8	870,0 (23 °C)	801,7
Umidade (mg kg⁻¹)	301,0	283,4	278,9	22,0
Ponto de fulgor (°C)	86,2	89,1	-	51,2
Poder calorífico (MJ kg⁻¹)	36,4	35,1	37,7	46,5
Estabilidade oxidativa (h)	48,3	45,6	22,6	>8

- Significa que não há dados para análise.

Fonte: Elaborada pelo autor

O índice de refração (Tabela 5.1) foi utilizado com o intuito de comparar os valores obtidos com o querosene fóssil de aviação (QVA-1), biocombustível sintetizado com as matérias primas correspondentes. Observou-se que o índice de refração para os ácidos graxos leves destilados (fase de topo), que se encontra na Tabela 3.1 (capítulo 3), dos óleos vegetais de babaçu e coco, apresentaram valores superiores (1,4388 e 1,4392, respectivamente) aos dos bioquerosenes produzido com esses ácidos graxos por via metílica e etílica (1,4156 e 1,4260, respectivamente para o de babaçu) e (1,4260 e 1,4201, respectivamente para o de coco). Isso ocorreu porque os ácidos graxos fazem interação molecular entre si, através de ligações de ponte de hidrogênio na hidroxila da carboxila (HOOC-), portanto, desviam com maior intensidade os raios luminosos. O índice de refração do querosene fóssil de aviação (QAV-1), usado comercialmente, também mostrou valor maior do que os bioquerosenes sintetizados neste trabalho. Isto se deve, pelo fato que o combustível derivado de petróleo é constituído por uma combinação de hidrocarbonetos, classificados como parafínicos (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), oleofínicos (alcenos) e aromáticos com número de átomos de carbono, na sua maioria, dentro do intervalo de C8 a C16, fazendo com que estas misturas desviem com maior intensidade os raios, principalmente os aromáticos, devido à propriedade de ressonância destes compostos.

Em relação à umidade, observa-se na Tabela 5.1 que este parâmetro, para os bioquerosenes, possui valor elevado, em relação à umidade do querosene proveniente do petróleo. Explica-se, pelo fato que os ésteres, que é o constituinte químico deste biocombustível, possuem a propriedade de serem higroscópicos, ou seja, tem maior tendência a reter a água do ar, favorecendo assim o crescimento de microrganismos que podem comprometer a qualidade do biocombustível. Isso pode ser facilmente resolvido com aquecimento e o biocombustível ser enquadrado nas especificações.

O Lam *et al.* (2014) em seu estudos, verificaram que os querosenes fósseis de aviação seguem uma tendência de maior afinidade com a água a temperatura ambiente, a medida que a concentração de hidrocarbonetos aromáticos se torna mais elevado no combustível. Então foi proposta uma equação para estimar a solubilidade de água no combustível de aviação, de acordo com o teor de aromático (% v/v) e o ponto de fulgor (°C).

O ponto de fulgor é uma propriedade que indica a temperatura mínima na qual um combustível é capaz de produzir, em uma determinada temperatura, quantidade suficiente de vapores no qual pode inflamar. Logo, quanto maior for o valor do ponto de fulgor, menor será o risco no manuseio, na armazenagem e na utilização do combustível. Os valores desta propriedade para o bioquerosene sintetizado a partir dos ácidos graxos obtidos na destilação dos óleos de babaçu e coco, através da reação de esterificação via catálise heterogênea com os alcoóis (metanol e etanol) foram de 85,0 e 87,1 °C, respectivamente para o babaçu, e de 86,2 e 89,1 °C, respectivamente para o coco, sendo maior do que se encontra na literatura para o bioquerosene proveniente da destilação do biodiesel de babaçu (50,0 °C) e do querosene fóssil (51,2 °C), portanto, os bioquerosenes produzidos através deste processo são mais seguros para estocagem, uso e transporte, no que diz respeito ao risco de incêndio, por exemplo.

Outra propriedade importante avaliada foi a estabilidade termo-oxidativa, por se tratar de uma análise que associa a degradação térmica e oxidativa ao tempo de estocagem em condições normais de uso. Isto significa que a cada uma hora de análise da amostra, neste ensaio, representa um mês em estocagem nas condições normais de armazenagem. O combustível derivado de óleos vegetais, também está sujeito a oxidação, principalmente quando armazenado por longos períodos de tempo e pela exposição ao calor e ao ar.

Os valores obtidos para a estabilidade oxidativa dos bioquerosenes sintetizados, para todas as amostras, levaram mais do que 11 horas para a degradação. Isto se deve, ao fato dos bioquerosenes sintetizados serem constituídos de ésteres de cadeia carbônica saturadas de 6 a 16 átomos. Como a degradação termo-oxidativa é um processo que ocorre entre o oxigênio molecular e as insaturações presentes na amostra com o auxílio do calor, era de se esperar que o período de indução fosse bem superior a 8 horas, valor que se encontra na literatura. Portanto, para esta propriedade os dados obtidos (11 horas) foram satisfatórios, pois foram superiores aos encontrados na literatura (8 horas).

5.4. CONCLUSÃO

A resina Amberlyst[®] BD20 utilizada mostrou ser satisfatória para a produção do bioquerosene metílico e etílico, pois as características físico-químicas do bioquerosene sintetizados com os ácidos graxos leves foram semelhantes a dados encontrados na literatura para bioquerosene via destilação do biodiesel proveniente da reação de transesterificação homogênea, fato este que torna o processo através dos ácidos graxos bastante promissor. Além de serem de fácil remoção após a reação, os materiais utilizados são resistentes a atrito mecânico e podem ser alocados em reatores de leito fixo, para processos contínuos, apesar da desvantagem de necessitar nos processos reacionais de um maior tempo e temperatura, em relação aos catalisadores homogêneos.

O processo de produção de bioquerosene proposto neste estudo tem se mostrado apropriado para o desenvolvimento do biocombustível de aviação, pois os países tropicais têm em abundância de matérias primas adequadas para este tipo de processo os custos com a tecnologia e o investimento de capital para os processos de produção propostos não são demasiadamente elevados. Além disso, podem ser usados, em parte, as infra-estruturas disponíveis em linhas de produção de biodiesel, biocombustível complementar para o diesel.

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE BIOQUEROSENE COM QUEROSENE FÓSSIL DE AVIAÇÃO

AVALIAÇÃO DE MISTURAS DE BIOQUEROSENE COM QUEROSENE FÓSSIL DE AVIAÇÃO

F. A. F. PONTE¹, M. C. G. ALBUQUERQUE²

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Bloco 709, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil;

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica, Campus do Pici, Bloco 714, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil.

6.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades das misturas de 10, 20, 30 e 40 % (m/m) dos bioquerosenes metílicos e etílicos dos ácidos graxos livres na faixa de cadeia carbônica de C6 a C16 proveniente dos óleos vegetais de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*), sintetizados no capítulo 5 com o querosene fóssil de aviação (QAV-1). As misturas foram caracterizadas e os resultados comparados com as especificações contidas em resoluções para combustível comercial para fins aeronáuticos preconizadas na norma ASTM D1655 (2013).

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1. Preparação das misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação

Os bioquerosenes metílico e etílico sintetizados a partir dos ácidos graxos livres na faixa de cadeia carbônica de C6 a C16 obtidos na destilação dos óleos vegetais de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*), de acordo como está descrito no capítulo 5, foram misturados em proporções mássicas de 10, 20, 30 e 40 % (m/m) com o querosene fóssil de aviação (QAV-1) fornecido pelo Aeroporto Internacional de Fortaleza – Pinto Martins.

A Tabela 6.1 mostra a codificação das misturas binárias nas proporções mássicas estudadas do bioquerosene com o querosene fóssil de aviação.

Tabela 6.1 – Codificação das misturas binárias do bioquerosene com o querosene fóssil de aviação.

Bioquerosene proveniente	Símbolo	Querosene Fóssil de Aviação (Q)			
		Misturas (%m/m)			
		90	80	70	60
Óleo de Babaçu	BB	BB10/90Q	BB20/80Q	BB30/70Q	BB40/60Q
Óleo de Coco	BC	BC10/90Q	BC20/80Q	BC30/70Q	BC40/60Q

Fonte: Elaborada pelo autor

As misturas binárias (BB10/90Q, BB20/80Q, BB30/70Q e BB40/60Q para babaçu; BC10/90Q, BC20/80Q, BC30/70Q e BC40/60Q para o coco) foram preparadas e pesadas em balança (com precisão de quatro casas decimais) à temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, foram realizadas análises de caracterizações físico-químicas com o intuito de avaliar as propriedades das misturas em relação a norma da ASTM D1655 (2013). O objetivo do estudo das misturas binárias foi encontrar a melhor proporção do biocombustível no combustível fóssil que se enquadre perfeitamente às normas internacionais e mostrar que os ésteres também podem ser aplicados no setor de transporte aéreo. Os percentuais de misturas foram estabelecidos a fim de prever a incorporação progressiva deste combustível renovável ao combustível fóssil de aviação convencional.

6.2.2. Caracterização físico-química das misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação

A avaliação das características das misturas binárias, foi realizada através dos ensaios das propriedades de índice de acidez, viscosidade cinemática a 20 e 40 °C, densidade a 15 °C, umidade, ponto de fulgor e poder calorífico superior. Os procedimentos das análises efetuadas para as misturas binárias de bioquerosene com querosene fóssil de aviação foram os mesmos já descritos nos capítulos 3 e 5.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os valores em relação aos ensaios das propriedades: cor e aspecto, índice de acidez, viscosidade cinemática, densidade, umidade, ponto de fulgor e poder calorífico superior com o intuito de enquadrar-se a norma ASTM D1655 (2013).

Dos três fatores que restringem o uso do bioquerosene constituído por ésteres no setor aéreo como combustível comercial, analisou-se dois: poder calorífico e o teor de água em solução.

6.3.1. Propriedade analisadas para as misturas bioquerosene/querosene fóssil de aviação

As propriedades das misturas de 10, 20, 30 e 40 % (m/m) do bioquerosene metílicos e etílicos sintetizados a partir dos ácidos graxos leves provenientes do óleo de babaçu (BB10, BB20, BB30 e BB40, respectivamente) e do óleo de coco (BC10, BC20, BC30 e BC40, respectivamente) com o querosene fóssil de aviação (Q), encontram-se listadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Propriedades das misturas do bioquerosene sintetizado com QAV-1 (querosene de aviação).

<i>Propriedades</i>	Mistura do bioquerosene dos ácidos graxos leves do óleo de babaçu com o querosene de aviação								<i>ASTM</i>
	<i>BB10/90Q</i>		<i>BB20/80Q</i>		<i>BB30/70Q</i>		<i>BB40/60Q</i>		
	<i>metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>Metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>Metílico</i>	<i>etílico</i>	
Cor e Aspecto	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,62	3,72	3,26	6,24	4,67	8,50	5,82	14,22	0,10
Viscosidade a 20°C (mm ² s ⁻¹)	1,67	1,65	1,72	1,76	1,81	1,84	1,89	1,99	8.0 (-20°C)
Viscosidade a 40°C (mm ² s ⁻¹)	1,28	1,29	1,33	1,39	1,39	1,44	1,41	1,52	
Densidade a 15 °C (kg m ⁻³)	811,9	812,1	818,3	817,4	825,0	819,8	832,1	830,1	775-840
Umidade (mg kg ⁻¹)	46,5	74,3	72,3	114,1	104,7	117,4	151,1	134,4	50 máx.
Ponto de fulgor (°C)	54,0	54,8	58,0	58,4	61	62,3	65	66,1	38 mín.
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	45,5	45,2	44,4	44,4	43,3	43,6	42,6	42,7	42,8 mín.
<i>Propriedades</i>	Mistura do bioquerosene dos ácidos graxos leves do óleo de coco com o querosene de aviação								<i>ASTM</i>
	<i>BC10/90Q</i>		<i>BC20/80Q</i>		<i>BC30/70Q</i>		<i>BC40/60Q</i>		
	<i>metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>Metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>metílico</i>	<i>etílico</i>	<i>Metílico</i>	<i>etílico</i>	
Cor e Aspecto	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	1,14	2,92	2,89	5,31	3,76	8,47	8,91	12,56	0,10
Viscosidade a 20°C (mm ² s ⁻¹)	1,64	1,67	1,70	1,76	1,76	1,86	1,89	1,98	8.0 (-20°C)
Viscosidade a 40°C (mm ² s ⁻¹)	1,27	1,29	1,30	1,36	1,33	1,42	1,40	1,49	
Densidade a 15 °C (kg m ⁻³)	812,7	811,8	819,2	817,4	825,9	824,9	833,7	830,6	775-840
Umidade (mg kg ⁻¹)	51,4	24,1	81,1	64,2	92,0	110,4	253,1	255,4	50 máx.
Ponto de fulgor (°C)	54,7	55,0	58,2	58,8	61,8	62,6	65,4	66,8	38 mín.
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	45,1	45,0	44,2	44,2	43,1	43,3	41,8	42,4	42,8 mín.

Valor em negrito significa que não se enquadrou a norma da ASTM D1655 (2013).

Fonte: Elaborada pelo autor

As propriedades físico-químicas das misturas binárias do bioquerosene com o querosene fóssil de aviação que se encontram na Tabela 6.2 podem ser melhor avaliadas quando discutidas separadamente.

Densidade a 15 °C

A densidade ou massa específica de um combustível é uma propriedade muito importante a ser avaliada, por se tratar diretamente do teor energético contido em uma determinada massa do combustível. Esta propriedade depende da sua composição química e a temperatura que é empregada. Uma vez que os motores se alimentam através da bomba injetora com volumes constantes para cada condição de operação, variando-se esta propriedade, varia-se a massa de combustível injetada. Portanto, quanto maior for a densidade menor será o volume injetado, o que pode ocasionar uma perda de potência.

A norma da ASTM D1655 (2013) estabelece uma faixa de limite para a densidade a 15 °C para o combustível de aviação (QAV-1) que deve estar entre 775 a 840 kg/m³.

Como pode ser observado, com exceção dos bioquerosenes puros, que apresentaram valores acima da faixa estabelecida para a especificação, os bioquerosenes metílicos e etílicos proveniente dos ácidos graxos leves destilados dos óleos de babaçu e coco, a densidade a 15 °C das misturas binárias com o querosene fóssil de aviação apresentaram valores dentro da faixa estabelecida pela especificação da ASTM D1655 (2013) para o querosene de aviação (QAV-1) comercial. Portanto, analisando apenas este parâmetro, misturas com até 40 % (m/m) em bioquerosene estão no intervalo aceitável e podem ser realizadas para a finalidade de aviação.

Os resultados do ensaio de densidade a 15 °C são mostrados em forma de gráficos nas Figuras 6.1 e 6.2 para melhor visualização do comportamento das misturas de bioquerosenes provenientes do óleo de babaçu e óleo de coco, respectivamente, com em relação a propriedade de densidade a 15 °C.

Figura 6.1 – Gráfico da propriedade de densidade a 15 °C *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

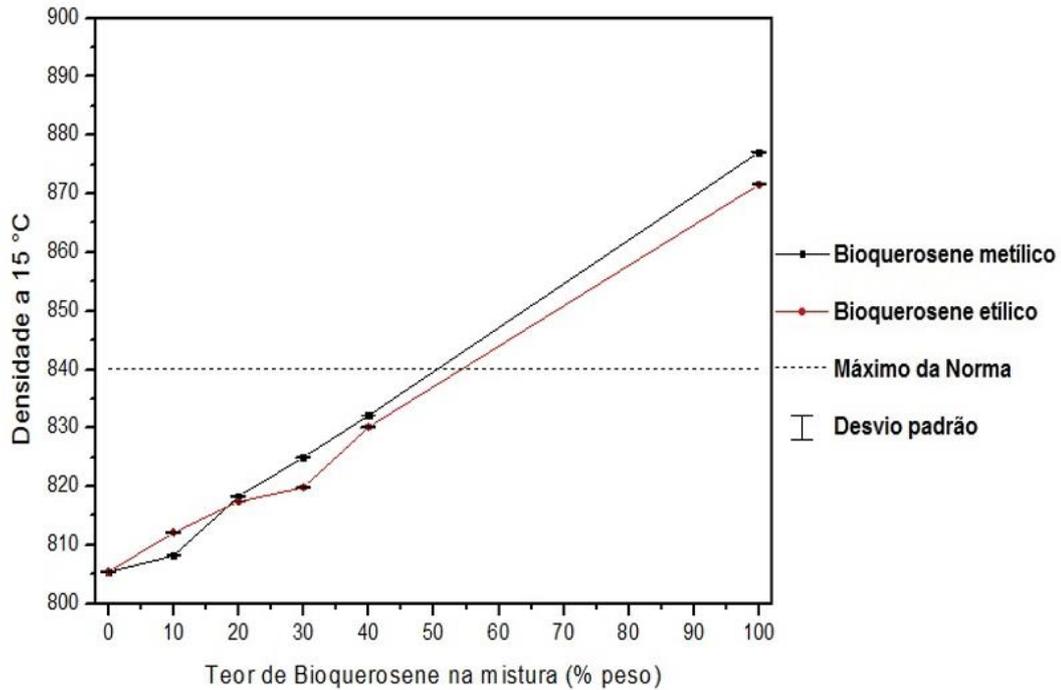
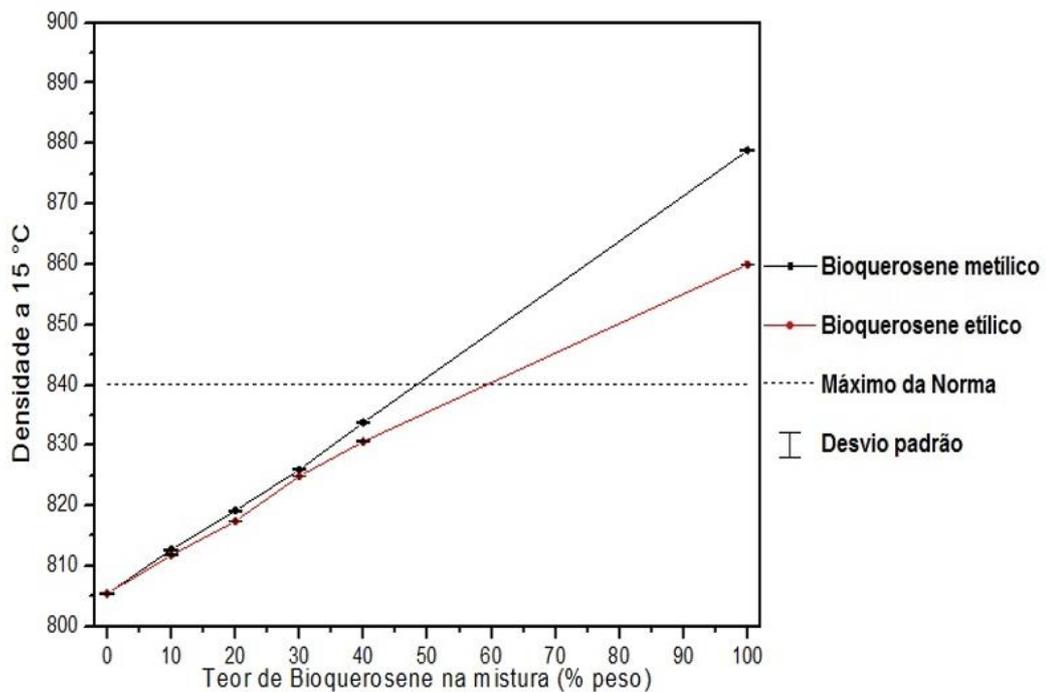


Figura 6.2 – Gráfico da propriedade de densidade a 15 °C *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Umidade

O mínimo de teor de água em um combustível de aviação dentro do tanque de uma aeronave representa uma ameaça para a segurança do voo e pode causar problemas a longo prazo, tais como o desgaste, corrosão e entupimento de filtros, e também a maior chance de proliferação de microorganismo, responsáveis pela formação de borra.

A umidade dissolvida em solução condensa em baixa temperatura, é encontrada em grandes altitudes, sob a forma de gotículas de água no combustível de aviação, e o maior problema é essa água congelar e entupir o filtro em pleno voo. Embora a maioria das aeronaves comerciais modernas possuam trocadores de calor (lubrificante-combustível), nem sempre o sistema consegue evitar o congelamento da água e a falha dos motores que ocorre como consequência (LIASCH, 2014). O artigo de Beni (2013), relata um fato acontecido em março de 2010, onde o piloto de uma aeronave de pequeno porte ao não realizar a drenagem do combustível antes do primeiro voo do dia, contribuiu e muito para que a aeronave apresentasse falha no motor durante o voo, devido a presença de água no combustível, o que fez com que o avião caísse, porém saíram ilesos do acidente o piloto e os passageiros.

Os ésteres proveniente de óleo vegetal e gordura animal são, em geral, altamente higroscópicos. Portanto, quanto maior for a mistura dos ésteres no combustíveis fósseis, maior será a tendência destes a absorver água do meio. Assim, nas misturas de bioquerosene metílicos e etílicos, provenientes dos óleos de babaçu e coco, com QAV-1 a tendência, como esperado, foi de se obter um teor de água mais elevado com o aumento da fração mássica de bioquerosene. Os resultados observados não podem ser correlacionados com as condições de armazenamento das misturas, já que as amostras foram mantidas, exatamente, nas mesmas condições. Os valores de umidade, com exceção das amostras BB10/Q90 metílico e BC10/90 etílico não se enquadraram nos valores exigido pela norma ASTM D2709 (2016) (máximo de 0,005 mL de água em 100 mL de amostra ou 50 ppm). Uma solução para resolver a presença de umidade no bioquerosene seria a utilização de mais uma etapa de secagem (aquecimento controlado) do biocombustível.

As Figuras 6.3 e 6.4 ilustram melhor as observações relatadas para a Tabela 6.2. em relação aos bioquerosenes proveniente dos óleos de babaçu e coco, respectivamente.

Figura 6.3 – Gráfico da propriedade de umidade *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

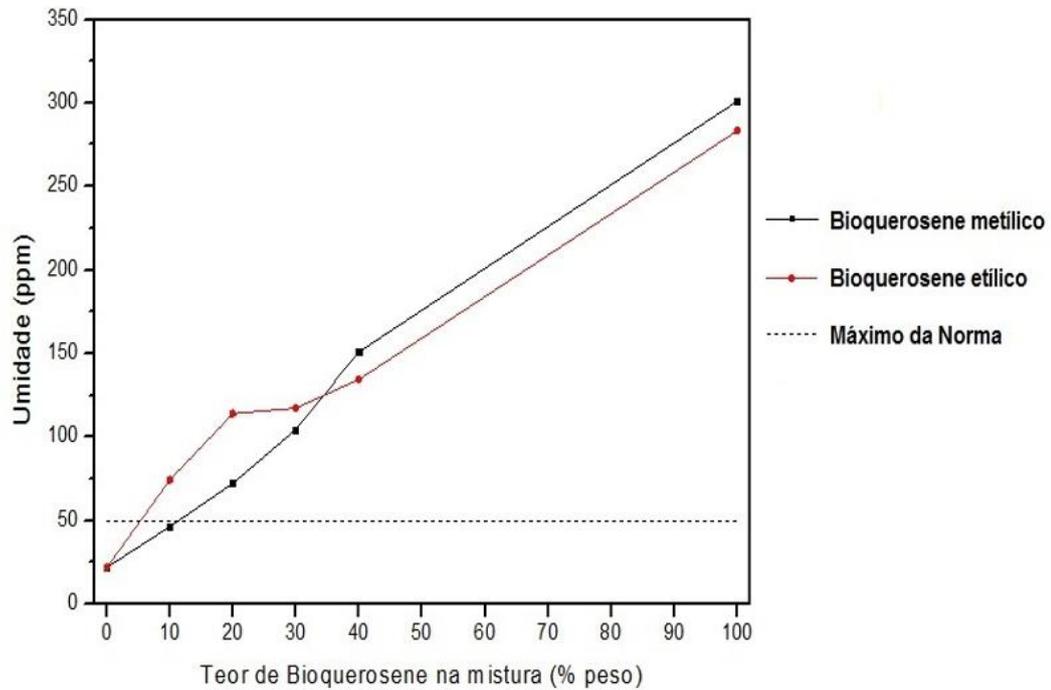
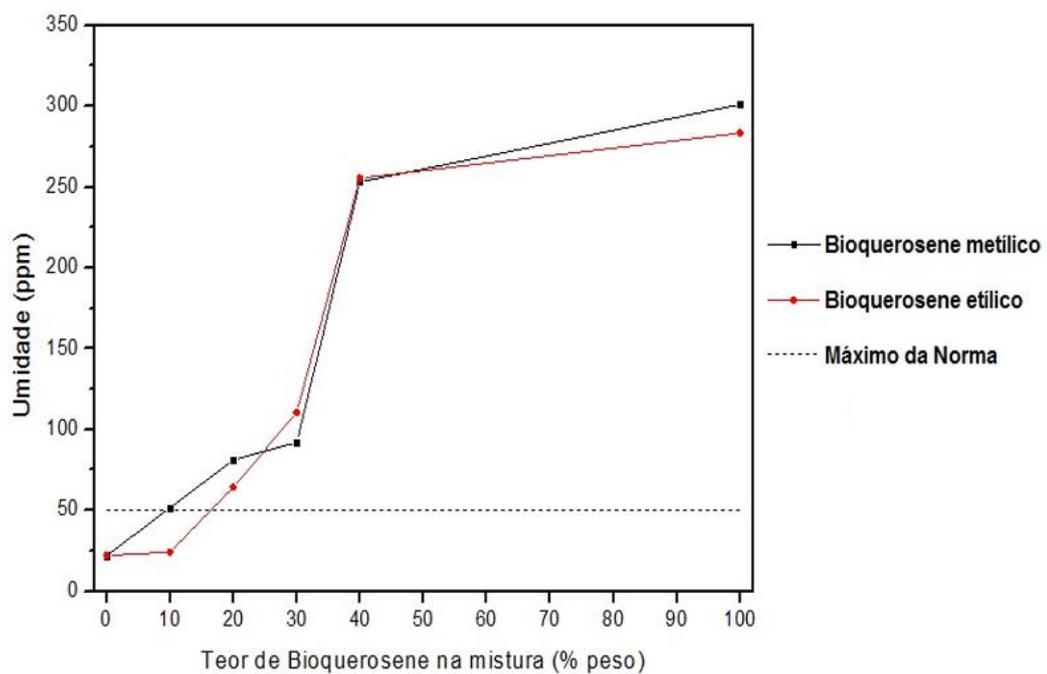


Figura 6.4 – Gráfico da propriedade de umidade *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Ponto de fulgor

O ponto de fulgor representa a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar juntamente com o ar, uma mistura capaz de inflamar. Portanto, quanto maior for o valor deste ensaio no combustível, menor será o risco de explosão. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores (tubinas), no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das devidas precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento.

Geralmente o bioquerosene constituído por ésteres apresentam ponto de fulgor, no ensaio realizado em vaso fechado, acima de 50 °C, maior do que o querosene fóssil, que na maioria das amostras ficam em torno de 42 a 45 °C (ZHENG *et al.*, 2014; SHEPHERD E PEREZ, 2008). Isso se deve pelo alto peso molecular que os ésteres possuem comparado com os hidrocarbonetos. O alto peso molecular diminui muito a volatilidade do biocombustível em temperaturas amenas, fazendo com que não haja formação de bolhas de vapor na linha de transmissão do combustível, que é responsável por boa parte dos incidentes de parada ou perda de potência nos motores em pleno voo, especialmente em grandes altitudes e subidas rápidas (FIGUEIREDO, 2013). Sendo assim, este tipo de bioquerosene se torna um combustível mais seguro que o derivado de petróleo, levando-se em consideração apenas a propriedade de ponto de fulgor.

Na Tabela 6.2, encontram-se os valores dos ensaios de ponto de fulgor realizados para as misturas dos bioquerosenes com o querosene fóssil de aviação. Os resultados obtidos para este parâmetro também foram apresentados em forma de gráfico para melhor visualização nas Figuras 6.5 e 6.6 para os bioquerosene proveniente do óleo de babaçu e o óleo de coco, respectivamente.

Todos os valores encontrados para o ensaio de ponto de fulgor para o bioquerosene, puro ou em misturas, foram superiores ao mínimo estabelecido pela norma da ASTM que é 38 °C. Os valores para esta propriedade seguiram a previsão teórica esperada, ou seja, aumentaram linearmente com o aumento da concentração mássica do bioquerosene na mistura binária. Conforme evidenciado pelos gráficos das Figuras 6.5 e 6.6.

Figura 6.5 – Gráfico da propriedade de ponto de fulgor *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

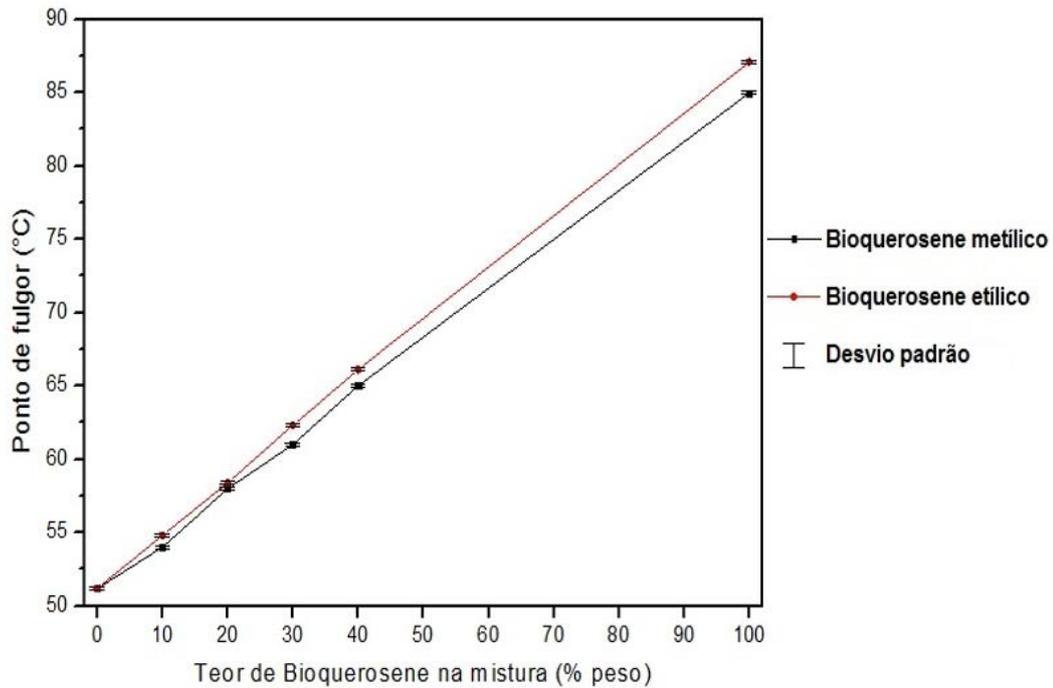
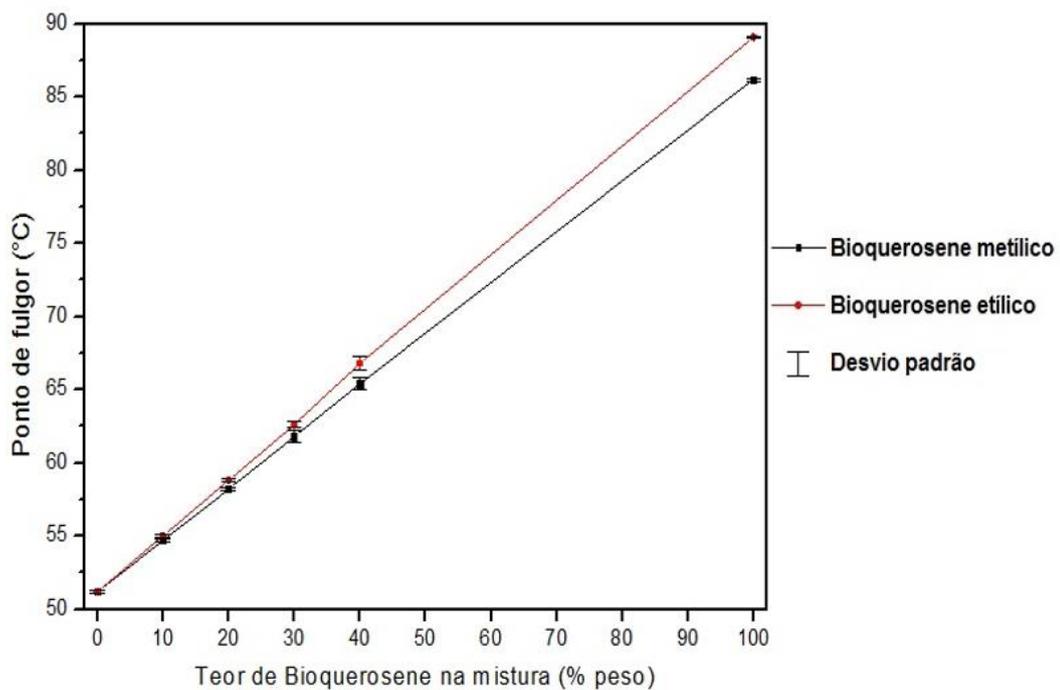


Figura 6.6 – Gráfico da propriedade de ponto de fulgor *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Poder calorífico superior

O poder calorífico de um combustível é identificado pelo calor liberado quando há formação de produtos pela reação de combustão. Esta energia pode ser expressa como poder calorífico superior (PCS), quando a quantidade de energia liberada pela combustão de uma unidade de massa é absorvida pela recuperação de toda a energia de vaporização da água formada na reação, e o poder calorífico inferior (PCI), quando a energia consumida para a vaporização da água formada pela combustão é subtraída através de cálculos (FRANCESQUETT *et al.*, 2013).

O desempenho de uma aeronave está diretamente ligado ao poder calorífico do combustível a ser utilizado, já que depende de uma quantidade mínima de energia liberada pelo mesmo. Caso haja uma redução dessa quantidade mínima de energia, isso pode provocar um aumento do consumo de combustível e necessariamente uma redução da distância de vôo planejada fazendo, forçadamente, com que aeronave necessite de reabastecimento.

Com relação ao valores da propriedade de poder calorífico que se encontram na Tabela 6.2, pode ser observado que há um decréscimo a medida que aumenta a proporção do bioquerosene na mistura. Os valores do poder calorífico das misturas binárias com o querosene fóssil de aviação ficaram dentro da faixa estabelecida pela especificação da ASTM D1655 (2013) para o querosene de aviação (QAV-1) comercial, com exceção das misturas com 40 % (m/m) de bioquerosene, que apresentaram valores abaixo da faixa estabelecida para a especificação tanto para os bioquerosenes metílicos e etílicos proveniente dos óleos de babaçu e coco. Portanto, as misturas de bioquerosene constituído por ésteres com o querosene fóssil pode ser uma solução para resolver o problema do baixo poder energético deste biocombustível, mistura permitida de até 30 % (m/m) para a finalidade de aviação.

Llamas *et al.* (2012a), realizaram análises para o ensaio de poder calorífico superior (PCS) para os bioquerosenes proveniente da destilação do biodiesel de camelina e de babaçu, puros ou em misturas com o querosene fóssil de aviação comercial. Os valores obtidos para o bioquerosene puros foram similares aos encontrados no capítulo 5 deste trabalho, 40,0 MJ kg⁻¹ para o bioquerosene de camelina puro e 37,4 MJ kg⁻¹ para o bioquerosene de babaçu puro. O bioquerosene metílico e etílico proveniente do óleo de babaçu obtidos neste trabalho foram de 36,7 e 37,3 MJ kg⁻¹, respectivamente. Já em relação

aos valores das misturas, a melhor proporção em bioquerosene foi com 20 % (v/v), bioquerosene de camelina ($44,8 \text{ MJ kg}^{-1}$) e bioquerosene de babaçu ($44,7 \text{ MJ kg}^{-1}$).

Outro trabalho que pode ser mencionado para comparação deste ensaio é o de Ranucci (2015), que determinou o poder calorífico para os bioquerosenes obtidos a partir da destilação do biodiesel de pinhão-manso, babaçu e palmiste e suas misturas com o querosene fóssil. No estudo realizado percebeu-se que a melhor mistura com bioquerosene foi de 10 % (v/v), em relação a especificação estabelecida pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014) que limita este valor em $42,8 \text{ MJ kg}^{-1}$.

As Figuras 6.7 e 6.8 mostram com melhor detalhe o decréscimo dos valores da propriedade de poder calorífico superior deste trabalho, a medida que aumenta o percentual de bioquerosene na mistura com o QAV-1 para os bioquerosenes proveniente dos óleos de babaçu e coco, respectivamente.

Figura 6.7 – Gráfico da propriedade de poder calorífico superior *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

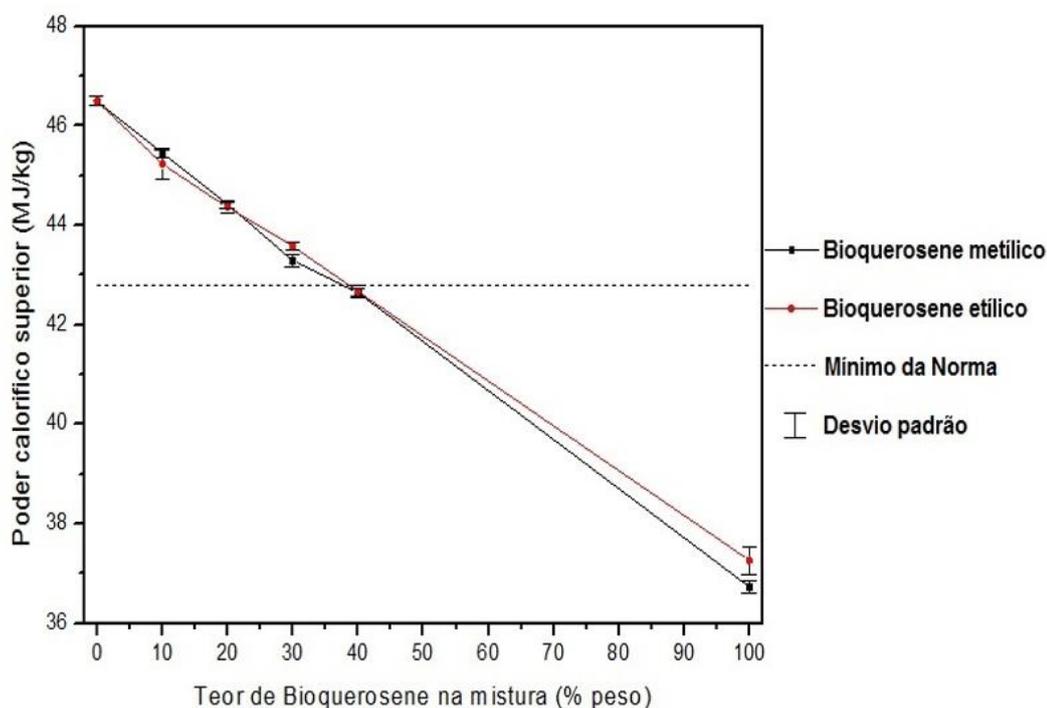
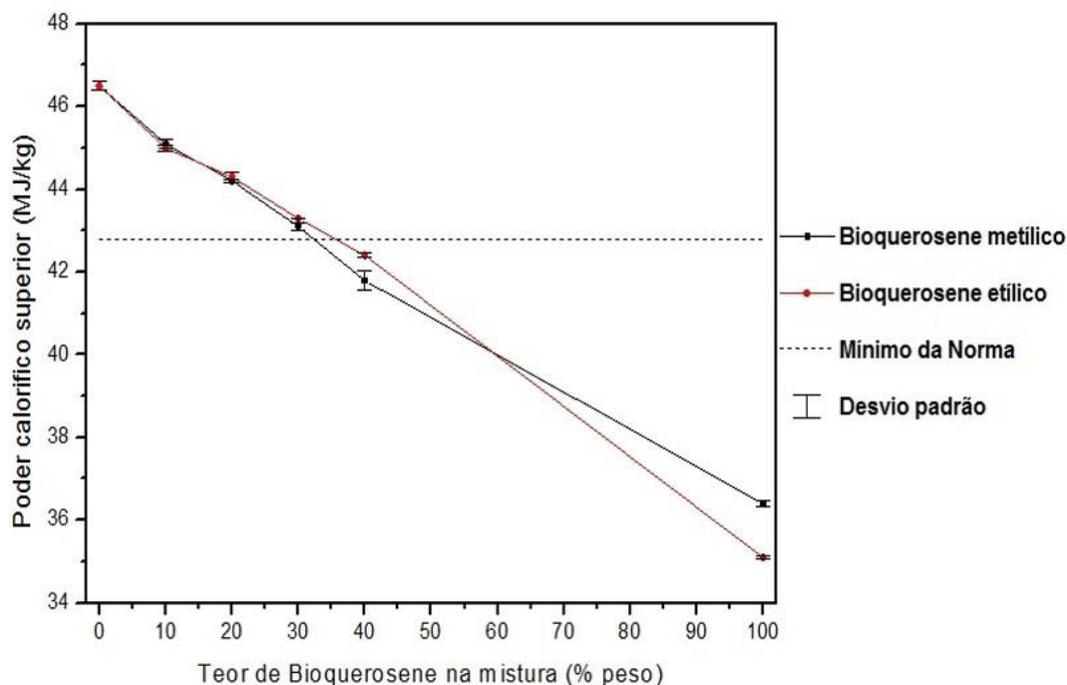


Figura 6.8 – Gráfico da propriedade de poder calorífico superior *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro importante a ser analisado, pois o alto teor desta propriedade representa um efeito negativo, no que se diz respeito a qualidade do combustível, podendo afetar, os componentes metálicos que entram em contato direto com o combustível na aeronave podendo aumentar a taxa de corrosão dos mesmos e diminuir a vida útil das peças.

Na Tabela 6.2, encontra-se os valores do índice de acidez para as misturas binárias. Pode ser observado que em nenhuma das misturas propostas de bioquerosene com o querosene fóssil de aviação o valor do índice de acidez ficou abaixo do valor máximo permitido pela especificação, que é de 0,10 mg KOH/g. Uma das explicações para isto, está no próprio rendimento de conversão da reação de esterificação para o bioquerosene, já que o material de partida possuía valores de índice de acidez acima de 320 mg KOH/g (capítulo 3), tanto para os ácidos graxos provenientes do óleo de babaçu como do óleo de coco, o que dificulta a obtenção de ésteres com baixo índice de acidez.

As Figuras 6.9 e 6.10 ilustram melhor estas observações citadas para os bioquerosenes metílico e etílico proveniente dos óleos de babaçu e coco, respectivamente. Com os devidos desvios padrões dos ensaios realizados.

Figura 6.9 – Gráfico da propriedade de índice de acidez *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

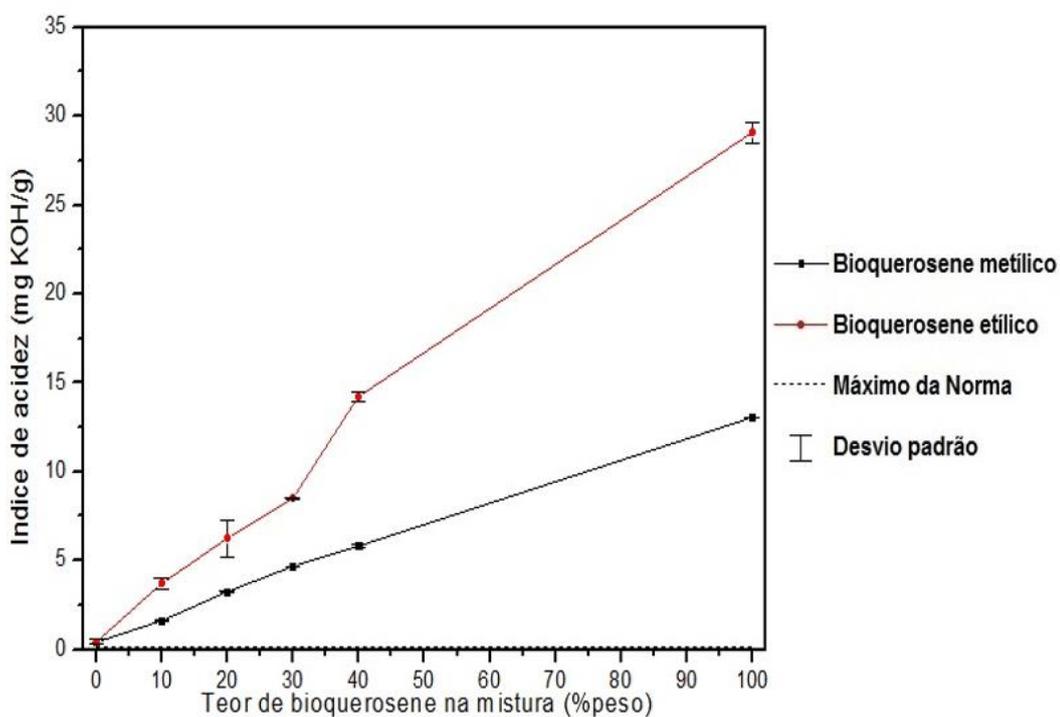
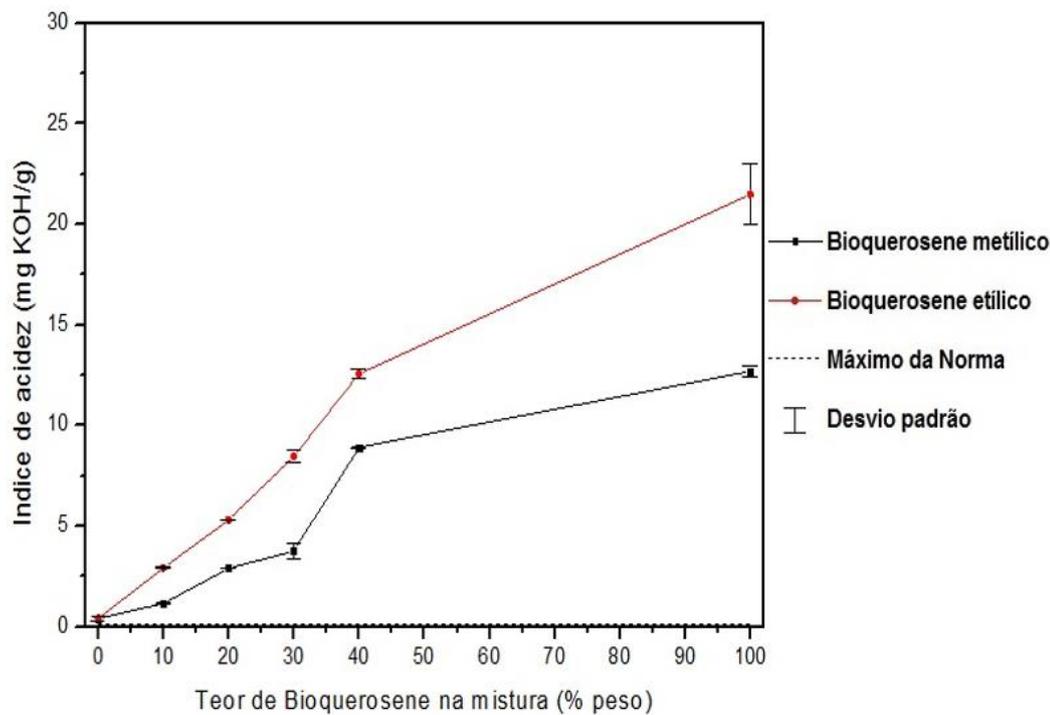


Figura 6.10 – Gráfico da propriedade de índice de acidez *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Viscosidade cinemática

A propriedade de viscosidade cinemática é limitada em um valor máximo de forma a se conter uma perda mínima de pressão no escoamento a baixa temperatura, bem como para permitir a adequada pulverização do combustível nos bicos injetores, possibilitando a melhor condição para a combustão no motor de reação. A viscosidade pode afetar significativamente a lubrificidade do combustível, e, por consequência, a vida útil da bomba de combustível da aeronave (CAMOLESI, 2009)

Os bioquerosenes constituídos de ésteres possuem valores para a propriedade de viscosidade cinemática superiores aos valores do querosene fóssil de aviação, devido a capacidade dos ésteres de formar interações intermoleculares decorrentes da sua leve polaridade, diferente dos hidrocarbonetos que são os constituintes do querosene fóssil.

Com relação à viscosidade cinemática das misturas binárias dos bioquerosenes com o querosene fóssil de aviação, não foi possível avaliar diretamente se estão em conformidade com a especificação da norma ASTM D1655 (2013), pois as medidas foram

realizadas a 20 e a 40 °C, temperatura superior a estabelecida que é de -20 °C. Entretanto, realizou-se comparativos com dados da literatura, normalmente a temperatura de 40 °C, para averiguar se os valores obtidos para este parâmetro se estão de acordo com o que vem sendo estudado. Além disso, a propriedade de viscosidade cinemática à 20 °C teve como objetivo avaliar o comportamento da mistura binária em temperatura próxima da ambiente (temperatura de armazenamento e abastecimento do combustível).

Verificou-se que os valores obtidos a temperatura de 20 °C ficaram próximos do valor encontrado para o querosene de aviação civil que é comercializado na China ($1,79 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) (ZHENG *et al.*, 2014).

Os valores para esta propriedade seguiram a previsão teórica esperada, ou seja, aumentaram com o aumento da concentração mássica do bioquerosene na mistura binária, independente da temperatura de estudo.

As Figuras 6.11 e 6.12 ilustram melhor as observações citada acima, em relação a viscosidade cinemática a 40 °C, para os bioquerosenes proveniente dos óleos de babaçu e coco, respectivamente. Com os devidos desvios padrões para cada ensaio realizado.

Figura 6.11 – Gráfico da propriedade de viscosidade cinemática a 40 °C *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de babaçu na mistura com querosene fóssil de aviação.

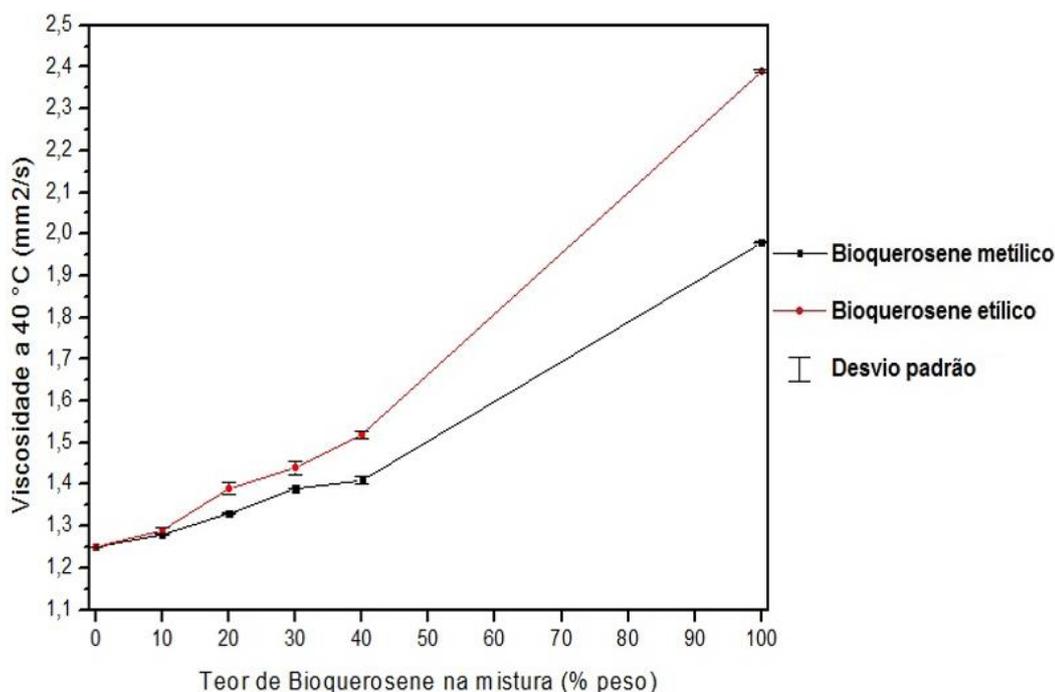
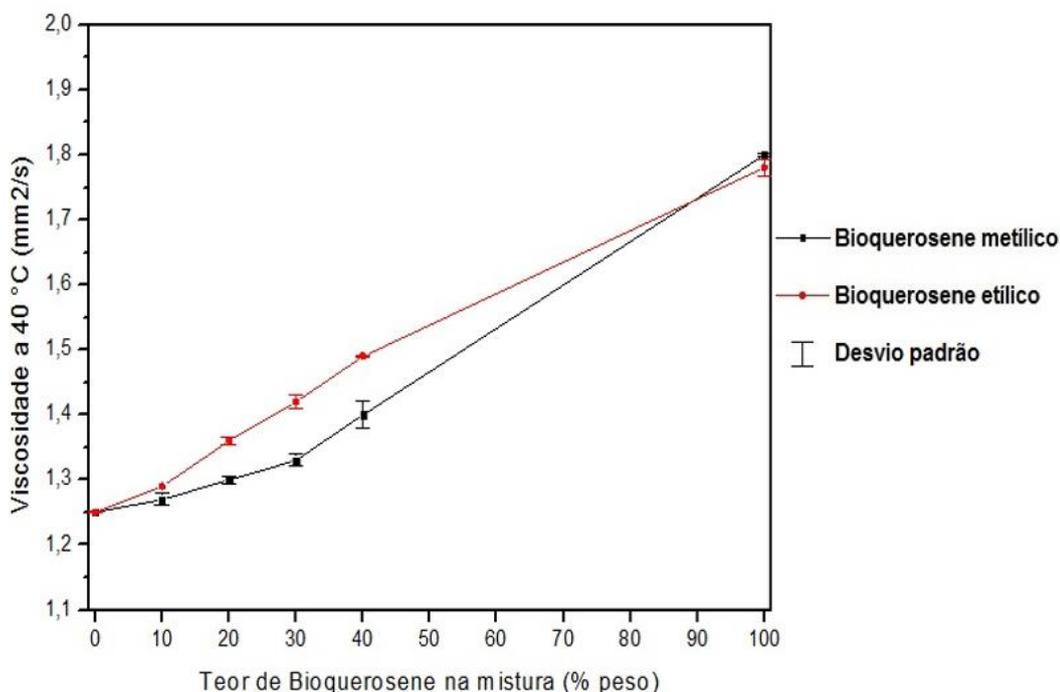


Figura 6.12 – Gráfico da propriedade de viscosidade cinemática a 40 °C *versus* teor de bioquerosene proveniente do óleo de coco na mistura com querosene fóssil de aviação.



Llamas *et al.* (2012a), nos seus estudos deteminaram a viscosidade cinemática para os ésteres metílicos leves destilados do biodiesel de camelina (*Camelina sativa*) e suas misturas com o querosene fóssil isento de aditivos. Realizaram ensaios de viscosidade cinemática a 40 e 100 °C e em seguida fizeram uma extrapolação com os resultados a fim de verificar a conformidade com a especificação da norma para querosene fóssil que é determinada a -20 °C. Perceberam que esta propriedade segue uma relação linear com a fração do bioquerosene proveniente do biodiesel de camelina na mistura.

Ranucci (2015), avaliou a viscosidade cinemática -20 e 40 °C para os bioquerosenes obtidos a partir da destilação do biodiesel de pinhão-manso, babaçu e palmiste e suas misturas com o querosene fóssil. No estudo comparou os valores obtidos com a especificação estabelecida pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014) e percebeu que o bioquerosene puro e suas misturas se enquadram perfeitamente ao limite estabelecido (até 8 mm² s⁻¹).

Neste sentido, pode-se estimar que os resultados obtidos neste trabalho também estejam em conformidade com a especificação da norma ASTM D1655 (2013), já que os

valores encontrados para os bioquerosenes metílicos e etílicos provenientes dos ácidos graxos leves (C6 a C16) dos óleos de babaçu e coco puros e em misturas binárias, neste trabalho, foram inferiores aos encontrados na dissertação de Ranucci.

6.4. CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos analisados neste capítulo mostraram que as misturas binárias de bioquerosene com querosene fóssil de aviação se adequam muito bem a especificações da ASTM D1655 (2013) para o querosene de aviação comercial, com exceção dos parâmetros de acidez e umidade que ficaram fora da respectiva norma. A umidade pode ser solucionada com um pré-aquecimento do bioquerosene antes da realização da mistura binária.

Para os parâmetros de viscosidade, densidade e ponto de fulgor verificou-se um aumento linear destas propriedades com o aumento no teor de bioquerosene na mistura binária, comportamento esperado devido o perfil de ácidos graxos presentes nas amostras de óleo de babaçu e coco.

Pode-se concluir que os bioquerosenes constituídos por ésteres quando misturados com o querosene fóssil de aviação (QAV-1) formando misturas binárias, em proporção de até 30 % (m/m) de bioquerosene, apresentam propriedades dentro dos teores estabelecidos pelas especificações atuais para o querosene de aviação comercial. Desta maneira, o bioquerosene, nas proporções de misturas adequadas, pode ser utilizado como um substituto parcial do combustível fóssil de aviação padrão para minimizar o consumo deste e reduzir os impactos ambientais causados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que a técnica utilizada para separar os ácidos graxos livre de 6 a 16 átomos de carbonos dos óleos vegetais, considerados como resíduo de processo no setor alimentício, é satisfatória, pois os materiais destilados podem ser utilizados como matéria prima para a produção do bioquerosene.

O planejamento experimental de composto central (PCC) proposto mostra quais são os melhores parâmetros reacionais (quantidade de catalisador % (m/m); temperatura de reação e tempo reacional) para alcançar os maiores rendimentos de conversão com os álcoois metanol e etanol na reação de esterificação usando como matéria prima os ácidos graxos leves (C6 a C16) dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*).

A resina de troca iônica utilizada (Amberlyst® BD20) mostrou ser um excelente catalisador para a produção do bioquerosene metílico e etílico, pois as características físico-químicas do bioproduto obtido foram semelhantes a dados encontrados na literatura para bioquerosene constituídos de ésteres, fato este que os tornou promissores. Além de serem de fácil remoção após a reação, são resistentes a atrito mecânico e podem ser usados tanto em processo batelada como contínuos, apesar da pequena desvantagem de necessitarem de maior tempo reacional e temperatura, em relação aos catalisadores homogêneos.

O bioquerosene produzido mostrou características físico-químicas semelhantes a dados encontrados na literatura para o biocombustível como também para o combustível de aviação comercial (QVA-1) proveniente de fontes fósseis. Portanto, este bioproduto é promissor para complementar o setor de combustível aéreo.

O processo de produção do bioquerosene proposto neste estudo mostrou ser apropriado para o desenvolvimento do biocombustível de aviação, pois a tecnologia e o investimento de capital para o processo de produção não são demasiadamente elevados e o processo é totalmente sustentável. Além disso, podem ser usados, em parte, as infraestruturas disponíveis em linha de produção de biodiesel, biocombustível complementar para o diesel. Entretanto, ainda é necessário a realização de testes em motores de aviação para a total confirmação do produto.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica. **NBR-10441**: Produtos de petróleo - líquido transparente e opaco – determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica, 2007.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica. **NBR-14065**: Destilado de petróleo e óleos viscoso – determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2009.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR14598**: Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Penky-Martens. 2012.

AGEITEC (Agência Embrapa de Informação Tecnológica). **Árvores do conhecimento – coco**. (2007). Disponível em:
<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000fnhfdnce02wyiv8065610dj5ie10w.html>>. Acessado em: 29 de junho de 2017.

AGRIANUAL. **Anuário da Agricultura Brasileira**. FNP Consultoria e Comércio: São Paulo, p. 520, 2010.

ALMOSELHY, R. I. M.; ALLAM, M. H.; EL-KALYOUBI, M. H.; EL-SHARKAWY, A. A. 1H NMR spectral analysis as a new aspect to evaluate the stability of some edible oils. **Annals of Agricultural Science**, v.59, n. 2, 201-206, 2014.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; SÁ ROCHA, J. D. Pirólise de resíduos de coco-da-baía (Cocos nucifera Linn) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, 707-714, 2004.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 45, de 25.08.2014 – DOU 26.08.2014**. Disponível em :
<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acessado em 02 de junho de 2016.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível). **Biocombustível de aviação**. 20 de outubro de 2016. Disponível em:<
<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biocombustiveis-de-aviacao>>. Acessado em: 24 de junho de 2017.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC n° 270, de 22 setembro de 2005**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>> acessado em 08/01/2016.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; DE SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (cocos nucifera l.) bruto. *In*: 2nd INTERNATIONAL WORKSHOP

ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, MAY 2009, São Paulo. **Anais...** São Paulo. Key elements for a sustainable world: Energy, water and climate change, 2009.

ARAÚJO, Pedro Henrique M. **Obtenção de bioquerosene de aviação “drop in” por pirólise rápida e desoxigenação catalítica a partir do licuri (*Syagrus coronata*)**. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Químicos) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

ASTM – American society for testing and materials. Method **D-6304**: Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration, 2009.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM standard **D1655**, “Standard specification for aviation turbine fuels” ASTM International, dec. 2013.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM standard **D2709**, “Standard test method for water and sediment in middle distille fuels by centrifuge” ASTM International, april 2016.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM standard **D4529-01**, “Standard test method for estimation os net heat of combustion of aviation fuels” ASTM International, 2011.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM standard **D7566-16**, “Standard specication for aviation turbine fuel containing synthesized” ASTM International, april 2016.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ADBUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. M. The effects os water on biodiesel production and refining Technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, 3456-3470, 2012.

ATAG (Air Transport Action Group), **Beginner’s guide to aviation biofuels**, may 2009. Disponível em: <www.atag.org/component/downloads/downloads/60.html>. Acessado em: 23 de maio de 2017.

BADDAY, A. S.; abdullah, a. z.; lee, k. t. optimization of biodiesel production process from jatropha oil usig supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultasonic energy. **Renew. Energy**, v. 50, 427-432, 2013.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SHAFIE, A.; ISMAIL, R. A.; HAMDAN, H. Blended aviation biofuel from esterified jatropha curcas and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, 911-916, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman. p. 165-166, 2010.

BBC NEWS. **First flight of algae-fuelled jet**. 08 de janeiro de 2009. Disponível em: <<http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/7817849.stm>>. Acessado em: 06 de julho de 2017.

BENI, E. A. Cuidado com o combustível! **Piloto Policial**, 19 maio 2013. Disponível em: <<http://www.pilotopolicial.com.br/cuidado-com-o-combustivel/>>. Acessado em: 03 de junho de 2016.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBA, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, 411-420, 2013.

BETIOLO, C. R.; ROCHA, G. C.; MACHADO, P. R. de. C. Iniciativas da aviação para redução das emissões de CO₂. In: **VIII Sitraer/II Ridita**. São Paulo. Novembro, 2009. Disponível em: <http://www.dcabr.org.br/download/publicacoes-tecnicas/Iniciativas_da_Aviacao_para_Reducacao_das_Emissoes_de_CO2.pdf>. Acessado em: 15 dezembro 2015.

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: a review. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, 2863-2885, 2011.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over amberlyst 15 and modified amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, 723-730, 2015.

BRASIL. **Lei Nº 12.490 de 16 de setembro de 2011**. Presidência da República – Casa Civil. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato20112014/2011/Lei/L12490.htm>. Acessado em: 11 de fevereiro 2017.

BRISBANE TIMES. **Coconut jet fuel? You gotta be nuts**. 25 de fevereiro de 2008. Disponível em: <<http://www.brisbanetimes.com.au/news/travel/coconut-jet-fuel-thats-nuts/2008/02/25/1203788223183.html>>. Acessado em: 06 de julho de 2017.

BURHANUDDIN, S.; LAOSIRIPOJANA, N.; SAJJAKULNUKIT, B. Optimization of conversion of palm fatty acids distillate into biodiesel by using response surface methodology. **Engineering Transactions**, v. 18, n. 2, 107-112, 2015.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando Statistica**. E-papers, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2003.

CAMES, M.; GRAICHEN, J.; SIEMONS, A.; COOK, V. Emission Reduction Targets for International Aviation and Shipping. Study for the ENVI Committee. Directorate General for Internal Policies Policy Department a: Economic and Scientific Policy. **European Parliament**, 2015. Disponível em:

<[http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2015/569964/IPOL_STU\(2015\)569964_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2015/569964/IPOL_STU(2015)569964_EN.pdf)>. Acessado em: 23 de junho de 2017.

CAMOLESI, Valmir J. **Caracterização do querosene através da espectroscopia de infravermelho próximo**. 2009. 101 p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2009.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu**. 2ª ed. Brasília: [s.n], 2012. 32 p.

CHAI, M.; TU, Q.; LU, M.; YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v.125, 106-113, 2014.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v.92, n.1, 112-118, 2011.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 15, 4378–4399, 2011.

CIOPEC, M.; DAVIDESCU, C. M.; NEGREA, A.; LUPA, L.; POPA, A.; MUNTEAN, C.; ARDELEAN, R.; ILIA, G. Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aminophosphinic grafted on poly(styrene-co-divinylbenzene) for divalent metal ions in aqueous solutions. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 5, 1117–1124, 2013.

Codex Alimentarius International Food Standards. **Standard for named vegetable oils: Codex Stan 210-1999**. 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/es/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCODEX%2B210-1999%252FCXS_210e_2015.pdf> acessado em 25/11/2015.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (CEN). Method **EN 14112**: fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME)– Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). 2003.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjuntura mensal, Babaçu– Amêndoa**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_07_02_16_46_48_babacuamendoamaio2014.pdf> acessado em 23/11/2015.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, 2140-2143, 2008.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORREIA, I. M. S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A.; DE SOUSA, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) e coco (*Cocos nucifera* L.) produzidos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v.10, n. 3, 1-7, Mar. 2014.

COSTA, J. F.; ALMEIDA, M. F.; ALVIN-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 74, 17-23, 2013.

COSTA, L. F. M. **Conversão do óleo de dende utilizando material mesoporoso para obtenção de bioquerosene**. 2016. 70 f. Monografia (Graduação em Bacharel em Química do Petróleo) – Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal, 2016.

COUTINHO, F. M. B., REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, Caracterização e Avaliação. **Polímeros Ciência e Tecnol.** 11, 222–233, 2001.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI M.; ARAÚJO, A. V.; BORGES, M. N.; MEIER, T. W.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G. Biofuels in brazilian aviation: current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, 1063-1072, 2015a.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAIN, F. F. Biodiesel production in Brasil: current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, 415-428, 2015b.

CVENGROS, J. e CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v.27, p.173-181, 2004.

DAILY MAIL. **Japanese airline prepares to test biofuel blend made from flowers and algae**. 29 de janeiro de 2009. Disponível em: <<http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-1131409/Japanese-airline-prepares-test-biofuel-blend-flowers-algae.html>>. Acessado em: 06 de julho de 2017.

DI SERIO, M. TESSER, R. PENGMEI, L. SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.

DISTRIBUIDORA DE PRODUTOS JACARÉ Ltda. **Ficha de informação de segurança para produto químico – FISPQ**, querosene desodorizado de petróleo. pag. 1-9. Disponível em:<http://www.distribuidorajacare.com.br/pdf/FISPQ_Querosene_Desodorizado.pdf>. Acesso em:10 dez. 2016.

DONG, S.; BORTNER, M. J.; ROMAN, M. Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: a central composite design study. **Industrial Crops and Products**, v.93,76-87, 2016

DZIDA, M.; JEZAK, S.; SUMARA, J.; ZARSKA, M.; GÓRALKI, P. High pressure physicochemical properties of biodiesel components used for spray characteristics in diesel injection systems. **Fuel**, v.111, 165-171, Sep. 2013.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Matérias-primas oleaginosas para a produção de bioquerosene – oportunidade e desafios**. 12 de junho de 2015. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3344909/artigo-materias-primas-oleaginosas-para-a-producao-de-bioquerosene--oportunidades-e-desafios>>. Acessado em: 25 de junho de 2017.

ENVIRO.AERO. **Passenger biofuel flights**. 2015. Disponível em: < <https://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/sustainable-fuels/passenger-biofuel-flights/>>. Acessado em: 07 de julho de 2017.

FAN, G.; LIAO, C.; FANG, T.; LUO, S.; SONG, G. Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, 203-209, 2014.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v.26, 487-494, 2006.

FENG, Y.; ZHANG, A.; LI, J.; HE, B. A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, 3607-3609, 2011.

FERREIRA, E. S.; SILVEIRA, C. S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S. Caracterização físico-química da amêndoa, torta e composição dos ácidos graxos majoritários do óleo bruto da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* HBK). **Alimentos e Nutrição, Araraquara**, v. 17, n. 2, p. 203-208, 2006.

FIDÊNCIO, P.; GONÇALVES, L.; PINTO, T. Obtenção de bioquerosene a partir de óleo de coco com análise de ressonância magnética nuclear e espectroscopia infravermelho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 54., 2014, Natal. **Anais... Natal: Química e Sociedade - Motores da Sustentabilidade**, 2014. Disponível em : <<http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/4/6180-19568.html>>. Acesso em: 26 de maio de 2016.

FIGUEIREDO, L. A. G. Motores e combustível de aviação. **Aeromagazine**, Ed. 224, janeiro/2013. Disponível em: <http://aeromagazine.uol.com.br/artigo/motores-e-combustiveis-de-aviacao_808.html>. Acessado em 01 de junho de 2016.

FRANCESQUETT, J. Z.; DOPKE, H. B.; COSTA, A. B.; KIPPER, L. M.; FERRÃO, M. F. Determinação do poder calorífico de amostras de gasolina utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, 2013.

FRÉ, N. C. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

GAIKWAD, N. D.; GOGATE, P. R. Synthesis and application of carbon based heterogenous catalysts for ultrasound assisted biodiesel production. **Green Process Synth.**, v. 4, n. 1, 17-30, 2015.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel processing Technology**, v. 102, 67-72, 2012.

GONÇALVES, F. R.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Combustíveis de aviação: perspectivas e futuro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 28, n. 3, 15-23, 2011.

GONG, X.; CHEN, F. Optimization of culture medium for growth of *Haematococcus pluvialis*. **Journal of Applied Phycology**, v. 1, n. 9, p. 437 – 444, 1997.

GOYAL, P.; SHARMA, M. P.; JAIN, S. Optimization of esterification and transesterification of high ffa jatropha curcas oil using response surface methodology. **J. Pet. Sci. Res.**, v. 1, 36-43, 2012.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogenous catalyst: an optimization process. **Fuel Process. Technol.** v. 90, 606-610, 2009.

HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. Aviation biofuel from renewable resources: routes opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, 1234-1244, 2015.

HILEMAN, J. I.; STRATTON, R. W. Alternative jet fuel feasibility. **Transport Policy**, v. 34, 52-62, 2014.

HONG, T. D.; SOERAWIDJAJA, T. H.; REKSOWARDOJO, I. K.; FUJITA, O.; DUNIANI, Z.; PHAM, M. X. A study on developing aviation biofuel for the tropics: production process-experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene. **Chemical Engineering and Processing**, v. 74, 124-130, 2013.

IATA (International Air Transport Association). **A global approach to reducing aviation emissions (2009)**. Disponível em: <http://www.iata.org/pressroom/pr/Pages/2009-05-24-01.aspx>.> Acessado em: 7 de Janeiro de 2016.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Quantidade produzida na extração vegetal por tipo de produto extrativo. Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA: IBGE – Produção Agrícola Municipal.** (2017). Disponível em: < <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/289/>>. Acessado em: 05 de julho de 2017.

IEA (International Energy Agency). **World energy investment outlook.** 2003. Disponível em: < <http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2008-1994/weo2003.pdf>>. Acesso em: 20 janeiro 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análises de alimentos.** 4nd ed. São Paulo (Brasil): IMESP; 2005. Capítulo XVI, Óleos e gorduras; p. 589-625.

JERÁBEK, K.; HANKOVÁ, L.; PROKOP, Z.; LUNDQUIST, E. G. Relations between morphology and catalytic activity of ion exchanger catalysts for synthesis of bisphenol A. **Applied Catalysis A: general**, v. 232, n. (1-2), 181-188, June 2002.

JERÁBEK, Karel. Ion exchanger catalysts. **Kemija u Industriji**, v. 62, n. (5-6), 171-176, 2013.

KINDER, J. D.; RAHMES, T. **Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-SPK).** Sustainable Biofuels Research & Technology Program. June 2009.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel.** Editora Edgard Blücher Ltda. 1^a ed., 2006.

KOUSOULIDOU, Marina; LONZA, Laura. Biofuels in aviation: fuel demand and CO₂ emissions evolution in Europe toward 2030. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 46, 166-181, 2016.

KUMADE, K.; SATO, T.; MATSUMOTO, K.; ISHIDA, Y.; HASEGAWA, T. Production of hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis with Fe-based catalyst: investigations of primary querosene yield and carbon mass balance. **Fuel**, v. 89, 2088-2095, 2010.

KUMAR, V.; MUTHURAJ, M.; PALADHANVI, B.; GHOSHAL, A. K.; DAS D. Evaluation and optimization of two stage sequential in situ transesterification process for fatty acid methyl ester quantification from microalgae. **Renewable Energy**, v. 68, 560-569, 2014.

KUNZLER, Andréia Alaíde; SCHIRMANN, Angélica. **Proposta de reciclagem para óleos residuais de cozinha a partir da fabricação de sabão.** 2011. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Gestão Ambiental) – Curso Superior de Tecnologia em Gestão Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2011.

LAM, J. K. W.; CARPENTER, M. D.; WILLIAMS, C. A.; HETHERINGTON, J. I. Water solubility characteristics of current aviation jet fuels. **Fuel**, v. 133, 26-33, 2014.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnol. Adv.** 28, 500–18, 2010.

LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Chapter 4 – The suitability of fatty acid methyl esters (fame) as blending agents in jet A-1. **Biofuels for Aviation - Feedstocks, Technology and Implementation**, 47-84, 2016.

LEE, D. S.; FAHEY, D. W.; FORSTER, P. M.; NEWTON, P. J.; WIT, R. C. N.; LIM, L. L.; OWEN, B.; SAUSEN, R. Aviation and global climate change in the 21st century. **Atmospheric Environment**. v. 43, n° 22-23, 3520-3537, 2009.

LEMOS, E. A.; SILVA, J. M. C.; LOPES, G. S.; DANTAS, A. N. S. **Utilização de experimento didático para aprendizado de planejamento experimental em química**, Congresso Norte e Nordeste de Pesquisa e Inovação (VII CONNEPI), out. 2012.

LEOdeCOCO. **Óleo de coco virgem, extra-virgem, orgânico ou refinado?** Disponível em: <<http://www.oleodecoco.org/tipos.html>>. Acessado em: 05 de janeiro de 2017.

LEUNG, D. Y. C., WU, X., LEUNG, M. K. H., 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Appl. Energy**. 87, 1083–1095, 2010.

LI, L.; CHENG, J.; YANG, Z. R. Preparation and slow release behavior of porous hydroquinone-carrying poly (styrene-divinylbenzene) microspheres. **Journal of Materials Science and Engineering**, v. 27, n. 3, 337-343, 2009.

LIASCH, J. Querosene de aviação: conheça o combustível dos motores a reação. **Cultura Aeronáutica**, 11 jun. 2014. Disponível em: <<http://culturaaeronautica.blogspot.com.br/2014/06/querosene-de-aviacao-conheca-o.html>>. Acessado em: 03 de junho de 2016.

LIU, W.; YIN, P.; ZHANG, J.; TANG, Q.; QU, R. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, 83-91, 2014.

LLAMAS, A.; AL-LAL, A.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Biokerosene from babassu and camelina oils: production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy e Fuels**, v. 26, 5968-5976, 2012a.

LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M.; AL-LAL, A.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuels**, v. 102, 483-490, 2012b.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetro de qualidade e métodos analíticos. **Química nova**, v. 32, n. 6, 1596-1608, 2009.

LOTTENBERG, A. M. P. Importância da gordura alimentar na prevenção e no controle de distúrbios metabólicos e da doença cardiovascular. **Arq Bras Endocrinol Metab.** v.53, n. 5, 595-607, 2009.

LUZ D. A.; MACHADO, K. R. G.; PINHEIRO, R. S.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Estudo físico-químicos do óleo de babaçu bruto (*Orbignya phalerata* mart.) e de um subproduto da etapa de degomagem do processo de refino. **Cad. Pesq.** v. 18, n. 3, set./dez. 2011.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres.** v. 53, n 308, 463, 2006.

MARSH, G. Biofuels: aviation alternative? **Renewable energy focus**, 48-51, 2008.

MARTINS, J. S.; SANTOS, J. C. O. Estudo comparative das propriedades de óleo de coco obtidos pelos processos industrial e artesanal. *In: 5º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA E 4º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA*, 2015. **Anais...** Blucher Chemistry Proceeding. v. 3, n. 1, 515-526, 2015.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 23, n. 6, 1537-1546, 2000.

MAURICE, L. Q.; LANDER, H.; EDWARDS, T.; HARRISON III, W. E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, v. 80. n. (5), p. 747-756, 2001.

MENEZES, M. J. S. **Poder calorífico e análise imediata da maravalha de pinus (*Pinus sp*) e araucária (*Araucaria angustifolia*) de reflorestamento como resíduos de madeireira.** 2013.65 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2013.

MFRURAL. **Mesocarpo de babaçu (cod.192001)**. 4 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://www.mfrural.com.br/detalhe/mesocarpo-de-babacu-192001.aspx>>. Acessado em: 2 de maio de 2017.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Ciência, Tecnologia e Inovação. **Biocombustíveis aeronáuticos: Progressos e desafios.** Série Documentos Técnicos Nº 08, 2010. Disponível em: <www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=6821>. Acesso em: 12 outubro 2015.

MIRALIKBARI, H.; SHAHIDI, F. Oxidative stability of tree nut oils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 56, 4751-4759, 2008.

MIRANDA-GALINDO, E. Y.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; BRIONES-RAMÍREZ, A. Reactive thermally coupled distillation sequences: pareto front. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, 926, 2011.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. HUBELE, N. F. **Estatística aplicada à engenharia**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 213-214, 2001.

MUÁZU, K.; MOHAMMED-DADO, I. A.; WAZIRI, S. M.; AHMED, A. S.; BUGAJE, I. M.; AHMAD, A. S. Development of a mathematical model for the esterification of jatropha curcas seed oil. **J. Pet. Technol. Altern. Fuel**, v. 4, 44-52, 2013.

NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578–597, 2010.

NETO, N. S.; SANTOS, J. R. M.; MARTINS, J. S.; FREIRE, M. S.; SANTOS, J. C. O. Caracterização química e físico-química do óleo de coco extra virgem (*cocos nucifera* L.). **In: 5º CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA E 3º ENCONTRO NORTE-NORDESTE DE ENSINO DE QUÍMICA**, 2013, Natal, RN. 2013.

NEVES, L. C. **Avaliação do método analítico para quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel empregando a titrimetria**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos) – Engenharia de Biocombustível e Petroquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

NYGREN, E.; ALEKLETT, K.; HÖÖK, M. Aviation fuel and future oil production scenarios. **Energy Policy**. v. 10, 4003-4010, 2009.

OLIVEIRA, L. R.; NEVES, J. A.; SILVA, M. J. M. Avaliação da qualidade físico-química do óleo bruto da amêndoa de babaçu (*Orbignya spp*). **Comunicata Scientiae**, v. 4, n. 2, 161-167, 2013.

OWEN, B.; LEE, D. S.; LIM, L. Flying into the future: aviation emissions scenarios to 2050. **Environmental Science & Technol.**, v. 44, n. 7, 2255-2260, 2010.

PAN, Y.; ALAM, Md. A.; WANG, Z.; WU, J.; ZHANG, Y.; YUAN, Z. Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**. 220, 543-548, 2016.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. Vieira José Antônio Vidal. Rocha Mauro Lurk. Carvalho Roberto Lopes, Alves Marcelo Vieira. **Processo de produção de bioquerosene de aviação e composição de querosene de aviação**. WO2011143728, 7 abr. 2011, 24 nov. 2011. Disponível em:<<http://www.google.com/patents/WO2011143728A1?cl=en>>. Acesso em:08 mai. 2016.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

QUERINO, V. S. **Balço de massa e energia de uma planta de produção de bioquerosene**. 2014. 52f. Monografia (Graduação em Engenharia Químico) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

QUIMIDROL. **Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ**, querosene de petróleo. Revisão nº1, pag.1, 30/11/2015. Disponível em<http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Querosene_2.pdf>. Acesso em:21nov. 2016.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, 385-405, 2011.

RANUCCI, C. R. **Transesterificação seguida de destilação para a obtenção de bioquerosene de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*)**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015.

RANUCCI, C. R.; ALVES, H. J.; SILVA, C.; MONTEIRO, M. R.; SANTOS, K. A.; BARICCATTI, R. A.; SILVA, E. A. Obtenção de bioquerosene de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) e suas misturas ao querosene fóssil. **Revista Tecnológica – Edição Especial 2014**, Maringá, P.43-52, 2015.

REFINARIA DE PETRÓLEO RIOGRANDENSE. **Ficha de informação de segurança de produto químico – FISPQ**, querosene de petróleo. Revisão nº4, pag.1-15, 15/08/2013. Disponível em:<http://www.refinariariograndense.com.br/uploads/produto_documento/20131211045659FISPQ%20QUEROSENE.pdf>. Acesso em:01 dez. 2016.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, 1307-1312, 2015.

REYNOL, F. Modelo do biodiesel poderia ser aplicado ao querosene vegetal. **Inovação Uniemp**. v. 3, 21-23, 2007.

RIBEIRO FILHO, P. R. C.; JUNIOR, D. M.; DE MORAES, M. S.; SANTOS, A. R. Propriedades físicas de óleos lubrificantes minerais e vegetais e avaliação de desgastes por Four Ball. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, 154-163, 2016.

RINCÓN, L. E.; JARAMILLO, J. J.; CARDONA, C. A. Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: an environmental and Techno-economic evaluation. **Renewable Energy**, v. 69, 479-487, 2014.

RODRIGUES, A. Óleo de coco – milagre para emagrecer ou mais um modismo? **ABESO**. v. 56, 5-7, Abril 2012.

RODRIGUES, Gicélia. **Otimização da síntese do alsa-15 para produção de biodiesel por transesterificação do óleo de coco**. 2014. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Químicas) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2014.

RÓS, P. C. M.; SILVA, W. C.; GRABAUSKAS, D.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. Biodiesel from babassu oil: characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. **Industrial Crops and Products**, v.52, 313-320, 2014.

SÁNCHEZ, N.; SÁNCHEZ, R.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; MARTÍNEZ, G.. Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel. **Fuel**, v. 147, n. 1, 95-99, 2015.

SANFORD, S. D.; WHITE, J. M.; SHAH, C. W.; VALVERDE, M. A.; MEIER, G. R. Feedstock and biodiesel characteristics report. **Renewable Energy Group**, v. 416, p. 1-136, 2009.

SANTA MARIA, L. C.; SOUZA, M. A. V.; SANTOS, F. B. R.; RUBENICH, L. M. S.; FERREIRA, M. D. J. F.; SÁ, R. M. P. Thermogravimetric and spectrometric characterizations of poly(styrene-co-divinylbenzene) containing phosphinic and phosphonic acid groups. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 10, 1897–1900, 2008.

SHEPHERD, J. E.; PEREZ, F. A. Kerosene lamps and cookstoves – the hazards of gasoline contamination. **Fire Safety Journal**, v. 43, 171-179, 2008.

SILVA, M. G. S.; FERREIRA, K. J. N.; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, F. C.; MACIEL A. P. Estudo de viabilidade técnica da produção de biodiesel de babaçu: uma revisão crítica. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 12, n. 2, 434-443, Agos/Dez. 2014.

SILVA, Rogério L. **Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovskitas modificadas**. Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Tecnologia e Geociências. Recife, 2009. 120 p. Dissertação (Mestrado).

SOLER, M. P; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p.717-722, 2007.

STACY, C. J.; MELICK, C. A.; CAIRNCROSS, R. A. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in bubble column reactor for use as biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 124, 70-77, 2014.

STARCK, L.; PIDOL, N.; JEULAND, N.; CHAPUS, T.; BOGERS, P.; BAULDREAY, J. Production of Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) – Optimisation of Process Yield. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 71, p. 10-22, 2014.

SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, 991-1003, 2015.

TALUKDER, M. M. R.; WU, J. C.; LAU, S. K.; CUI, L. C.; SHIMIN, G.; LIM, A. Comparison of novozym 435 and Amberlyst 15 as heterogeneous catalyst for production of biodiesel from palm fatty acid distillate. **Energy Fuel**, v. 23, n. 1, 1-4, 2009.

TEIXEIRA, M. A. Heat and power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. **Energy Conversion and Management**. v.46, n. (13-14), 2068-2074, Aug. 2005.

TIWARI, A. K.; KUMA, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, 569-575, 2007.

UBRABIO (União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene). **Bioquerosene no céu do Brasil a Ubrabio faz parte do pioneirismo brasileiro na aviação sustentável**. 24 de outubro de 2013. Disponível em: http://ubrablo.com.br/1891/Noticias/BioqueroseneNoCeuDoBrasilaUbrabloFazParteDoPioneirismo_199810/. Acessado em: 25 de junho de 2017.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. César Benedito Batistela. Nivea de Lima e Silva. Rubens Maciel Filho. **Processo de produção de bioquerosene em rota integrada e bioquerosene assim obtidos**. BR 102012006421-9A2, 22 mar. 2012, 19 nov. 2013.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. César Benedito Batistela. Maria Regina Wolf Maciel. Nivea de Lima da Silva. Rubens Maciel Filho. **Bioquerosene e processo de obtenção do mesmo**. PI0803465-6A2, 11 nov. 2008, 17 mai. 2011.

WADUD, Z. Decomposing the drivers of aviation fuel demand using simultaneous equation models. **Energy**, v. 83, n. 1, 551-559, 2015.

WAKIL, M. A.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; ATABANI, A. E.; RIZWANUL FATTAH, I. M. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 94, 51-67, 2015.

WE BIO ENERGIAS. **Air new Zealand jatropa flight succeeds**. 02 de janeiro de 2009. Disponível em: < <http://webioenergias.tempsite.ws/antigo/?p=221>>. Acessado em: 06 de julho de 2017.

YONG, J. W. H.; GE, L.; FEI NG, Y.; TAN, S. N. The chemical composition and biological properties of coconut (*Cocos nucifera* L.) water. **Molecules**, v. 14, 5144-5164, 2009.

YUNUS, N. B. M.; ROSLAN, N. A. B.; YEE, C. S.; ABIDIN, S. Z. Esterification of free fatty acid in used cooking oil using gelular exchange resin as catalysts. **Procedia Engineering**, v. 148, 1274-1281, 2016.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA, J. V. Screening, optimization and kinetics of jatropa curcas oil transesterification with heterogeneous catalysts. **Renew Energy**, v. 36, 726-731, 2011.

ZATTA, L.; DA COSTA GARDOLINSKI, J. E. F.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, 165-169, 2011.

ZHENG, L.; CHANGBO, L.; GAOJUN, A.; CHUNHUA, X.; YAUJIE, Z.; LIANLING, R.; XUDONG, W.; LIFENG, X.; GANG, W.; FENG, W.; LIMIN, S. Comparative study on combustion and explosion characteristics of high flash point jet fuel. **Procedia Engineering**, v. 84, 377-383, 2014.

ZUNIGA, A. D. G.; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; ROMERO, J. T. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 21, 55-72, 2011.

APÊNDICES

8.1. Cromatogramas das matérias primas.

Figura 8.1.1 - Espectro de CG/MS do óleo de babaçu hidrolisado.

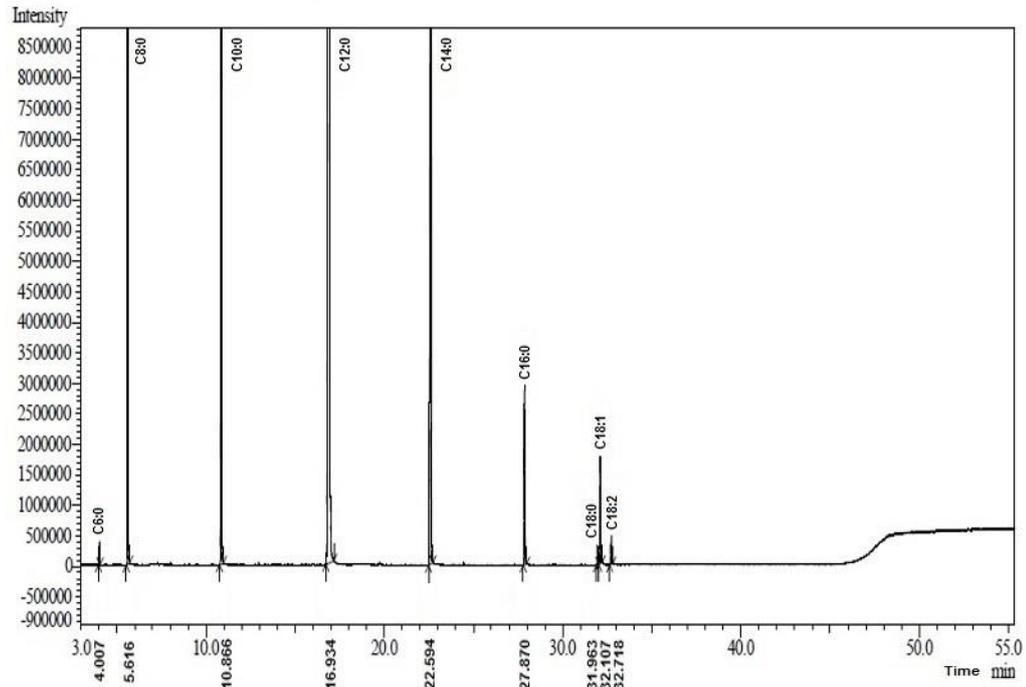


Figura 8.1.2 - Espectro de CG/MS do óleo de coco.

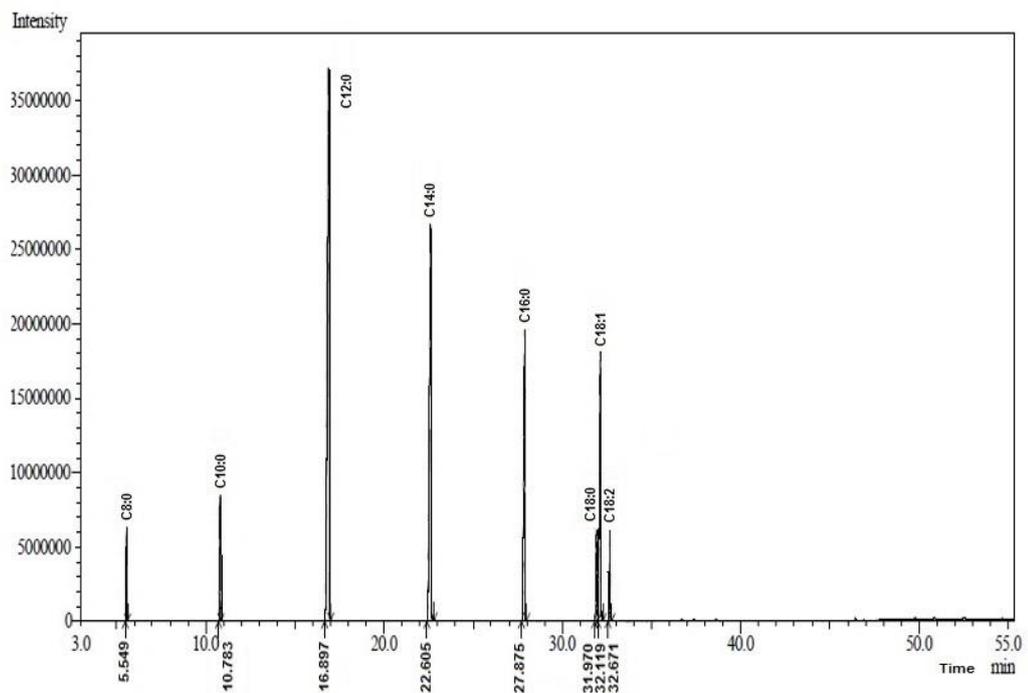


Figura 8.1.3 - Espectro de CG/MS dos ácidos graxos leves destilados do óleo de babaçu.

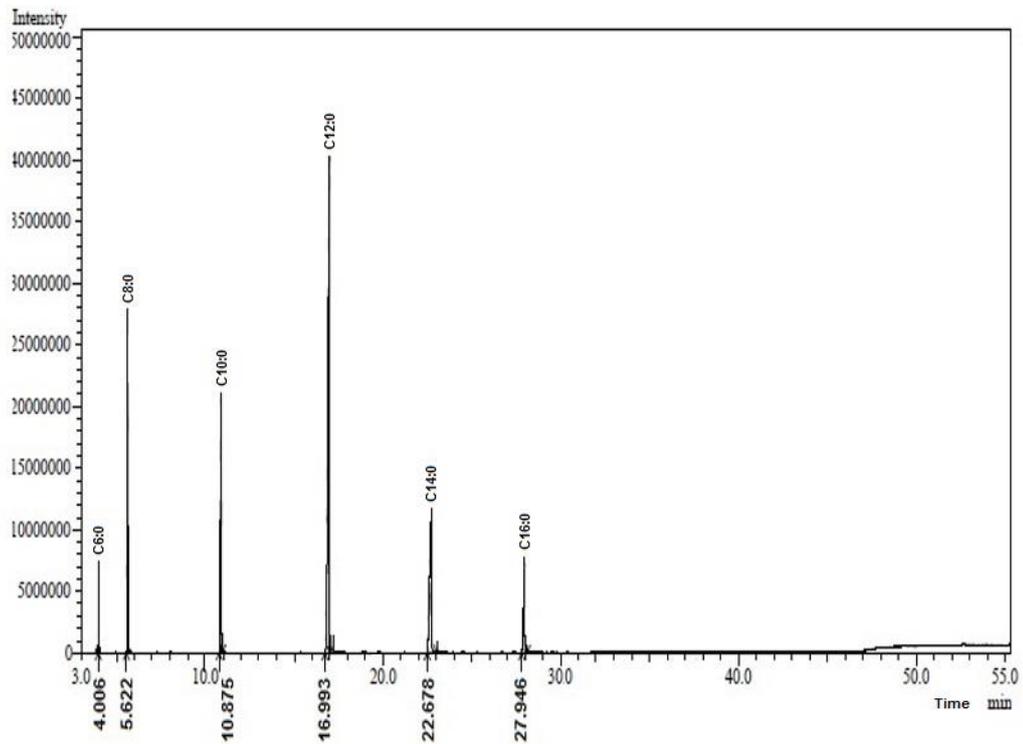
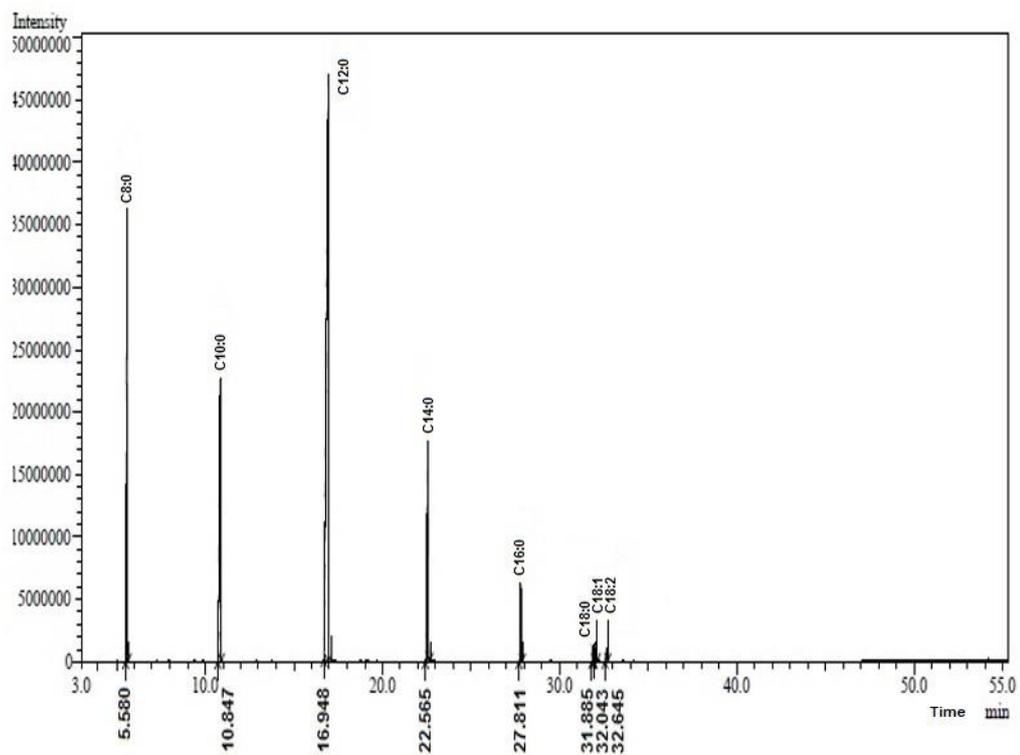


Figura 8.1.4 - Espectro de CG/MS dos ácidos graxos leves destilados do óleo de coco.



8.2. Imagens dos equipamentos utilizados para a caracterização do bioquerosene.

Figura 8.2.1 - Foto do refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8.2.2 - Análise de viscosidade cinemática: (a) foto do viscosímetro automático Tamson TV 2000/AKV, (b) capilar imerso no banho na temperatura programada (20 e 40 °C) e (c) amostra de combustível no capilar.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8.2.3 - Foto do densímetro digital Anton Paar DMA 4500.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8.2.4 - Foto do titulador automático Karl Fischer coulométrico de modelo 831 KF.



Fonte: Elaborada pelo autor.

PONTE, F. A. F., 2017

Figura 8.2.5 - Foto do equipamento (ponto de fulgor automático Pensky-Martens FP93 5G2).



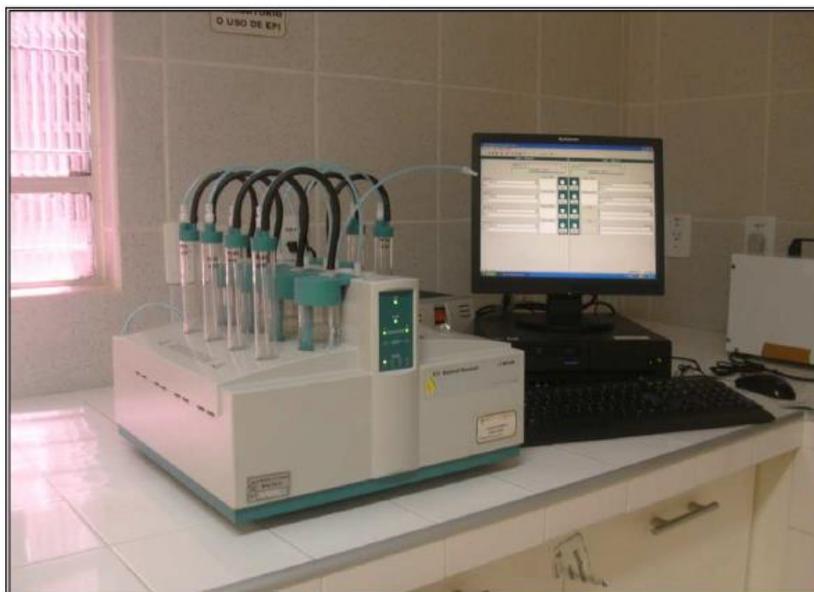
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8.2.6 - Foto do equipamento IKA modelo C 200 utilizado na análise de poder calorífico.



Fonte: labcontrol.com.br/category/ika

Figura 8.2.7 - Foto do equipamento Rancimat 873 em pleno funcionamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

8.3. Artigos publicados em periódicos a partir dos trabalhos desenvolvido nesta tese.

Figura 8.3.1 – Artigo publicado no periódico Scientia Plena a partir dos dados do capítulo 3.



SCIENTIA PLENA
www.scientiaplena.org.br

VOL. 13, NUM. 08

2017

doi: 10.14808/sci.plena.2017.085301

Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignyia speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16)

Physical-chemical evaluation of babassu oil (*Orbignyia speciosa*) and coconut oil (*Cocos nucifera*) with high acidity and fatty acids (C6 to C16)

F. A. F. da Ponte¹; J. S. Rodrigues²; J. Q. Malveira²; J. A. S. Ramos Filho³; M. C. G. Albuquerque^{3*}

¹Departamento de Engenharia Química/bloco 709, Universidade Federal do Ceará, 60455-760, Fortaleza-Ce, Brasil

²Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC, 60451-970, Fortaleza-Ce, Brasil

³Departamento de Engenharia Mecânica/bloco 714, Universidade Federal do Ceará, 60455-760, Fortaleza-Ce, Brasil

*monica.albuquerque@ufc.br

(Recebido em 25 de fevereiro de 2016; aceito em 25 de agosto de 2017)

Os óleos vegetais apresentam diversas aplicações em processos industriais e por isto tem aumentado constantemente a demanda na utilização de óleos de baixa qualidade, principalmente na produção de biocombustível. O presente trabalho teve por objetivo a avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignyia speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) de baixa qualidade, como também a obtenção dos ácidos graxos livres de 6 a 16 átomos de carbonos com finalidade de serem utilizados como matéria-prima para a produção de biocombustível. O óleo de babaçu e de coco, como também os ácidos graxos obtidos destes óleos foram caracterizados quanto as suas propriedades físico-químicas e composição em ácidos graxos (utilizando a cromatografia gasosa acoplado à massa). A técnica de RMN foi utilizada para demonstrar a eficiência da destilação fracionada a pressão reduzida na obtenção dos ácidos graxos de cadeia carbônica intermediária. Os resultados obtidos demonstraram que a baixa qualidade, em termos de avaliação físico-química dos óleos de babaçu e coco interferem diretamente na aplicação industrial, entretanto, estes ácidos graxos podem ser utilizados em cosmético, produtos farmacêuticos e principalmente na produção de combustível, como o bioquerosene. As análises cromatográficas mostraram ainda, que os óleos de babaçu e coco apresentam como ácidos graxos majoritários o ácido láurico (57,5 e 38,6%, respectivamente), enquanto que a fase de topo da destilação do óleo de coco apresentou o ácido caprílico (39,1%) como principal ácido graxo.

Pala-chave: óleo de babaçu (*Orbignyia speciosa*), óleo de coco (*Cocos nucifera*), ácidos graxos C6 a C16

Figura 8.3.2 – Artigo publicado no periódico The Journal of Engineering and Exact Sciences- JCEC a partir dos dados do capítulo 4.

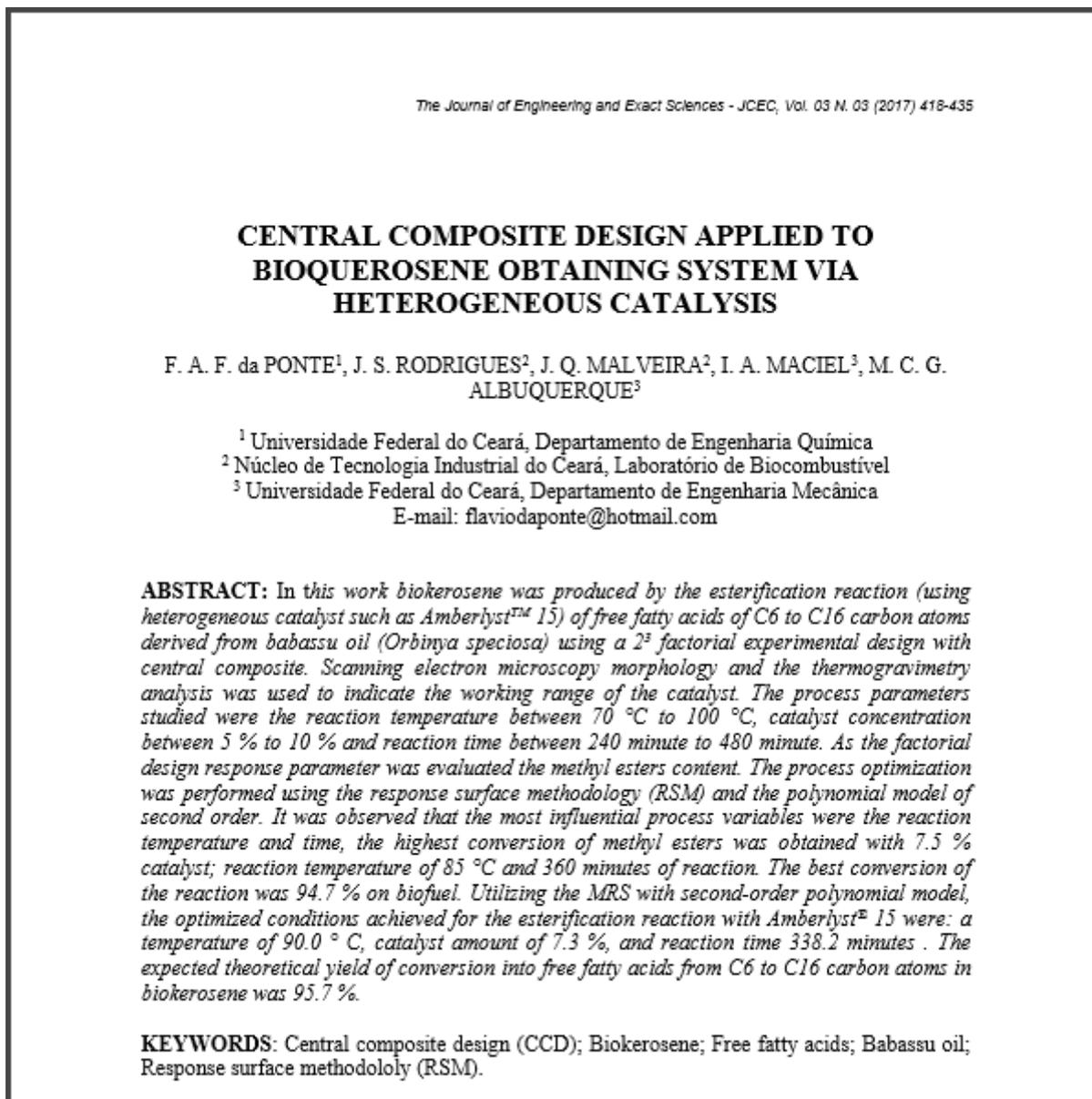


Figura 8.3.3 – Artigo publicado no periódico SODEBRAS a partir dos dados do capítulo 5.



VOLUME 10 - Nº 111 - Março/ 2015
XXXII International Sodebras Congress
Curitiba – 05 a 07 de dezembro de 2014.

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOPRODUTO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

FLAVIO ALBUQUERQUE FERREIRA DA PONTE¹; ISLANIA AGUIAR MACIEL¹; MARIO BASTOS LIMA²; JACKSON DE QUEIROZ MALVEIRA²; MÔNICA CASTELO GUMARÃES ALBUQUERQUE¹
1 – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC; 2 – FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA DO CEARÁ - NUTEC
flavioponte@hotmail.com

***Resumo** - A crescente preocupação com o impacto ambiental e o aumento dos preços dos combustíveis fósseis tem levado à busca de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis e de baixo custo. Na indústria de aviação o gasto com querosene, corresponde a 40% dos custos da empresa aérea. Este trabalho apresenta um estudo de três parâmetros reacionais na reação de esterificação utilizando metanol e ácidos graxos leves, obtidos a partir do óleo do coco de babaçu, via catálise heterogênea, para a produção de bioquerosene. O melhor resultado de conversão obtido no estudo reacional usando um planejamento fatorial 2³ foi a reação com os parâmetros: 20% (%m/m) de catalisador; temperatura de 68 °C e 12 horas de reação. A conversão em bioproduto foi de 92%. Este bioquerosene foi caracterizado e comparado ao querosene fóssil de aviação e com dados da literatura. Observou-se que as características do bioquerosene se assemelham as do combustível fóssil podendo ser utilizados no setor de aviação, em mistura com o querosene fóssil de aviação, sem prejudicar as turbinas e os motores.*

***Palavras-chave:** Ácidos graxos leves. Biocombustível de aviação. Bioquerosene. Catálise heterogênea.*

Há literaturas que relatam a produção do bioquerosene a partir de óleos vegetais ricos em triglicerídeos de seis a dezesseis átomos de carbono na cadeia dos ácidos graxos (LLAMAS *et al.*, 2012a). No processo convencional, uma das técnicas para obtenção do bioquerosene é através das reações de transesterificação que utiliza um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo. Os ésteres obtidos passam pelo processo de destilação a vácuo sob determinada temperatura de modo que a fração do fundo esteja dentro das especificações do biodiesel e a fração do topo, mais leve (entre 6 a 16 átomos de carbono), apresente propriedades semelhantes ao querosene de aviação derivado do petróleo. Esta metodologia pode ser encontrada no trabalho de Llamas *et al.*, 2012b, onde foram utilizados óleos de babaçu e camelina para obtenção do bioproduto.

A utilização de ácidos graxos apresenta um grande benefício econômico e ambiental, pois são matérias primas de baixo custo e biodegradáveis, portanto pode ser utilizado para a produção dos bioquerosenes com propriedades similares a do derivado do petróleo, estimulando a economia regional do país em relação as matérias-primas requeridas para o processo de fabricação do biocombustível (JORNAL DO BRASIL, 2012). Além disso, o bioproduto apresenta um menor impacto ambiental que o produto derivado de

I. INTRODUÇÃO