



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

**VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA**

**ESTUDOS DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS DERIVADOS DO ÓLEO  
DE BABAÇU VISANDO APLICAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO**

**FORTALEZA**

**2018**

VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA

ESTUDOS DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS DERIVADOS DO ÓLEO  
DE BABAÇU VISANDO APLICAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Coorientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Calvacante Jr.

FORTALEZA

2018

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)

---

- O52e Oliveira, Vanessa Fernandes de.  
Estudos de obtenção de ésteres sintéticos derivados do óleo de babaçu visando aplicação como combustível de aviação / Vanessa Fernandes de Oliveira. – 2018.  
91 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.  
Coorientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Calvacante Jr.
1. Biocombustível de aviação. 2. Babaçu. 3. Destilação molecular. 4. Propriedades a frio.  
I. Título.

CDD 660

---

VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA

ESTUDOS DE OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS DERIVADOS DO ÓLEO  
DE BABAÇU VISANDO APLICAÇÃO COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO

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

Aprovada em: 05/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

A Deus.

Aos meus pais, Carlos e Silvania.

Ao meu irmão, Samuel.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a *Deus*, que sempre me guia e protege.

A meus pais, *Carlos Alberto e Francisca Sylvania*, pela lição de toda uma vida em família e pelo esforço em me oferecer uma educação de qualidade, apesar de todas as dificuldades.

A meu irmão, *Samuel Fernandes*, pela parceria.

Aos meus avós, *Carlos Alberto, Fátima e Marlene (in memoriam)* por me proporcionarem momentos incríveis de cuidado, ensinamentos e afeto.

Aos tios e primos que, despropositadamente, me mostraram que a verdadeira felicidade se encontra entre as alegrias da família.

Aos amigos da escola e da graduação pelos momentos vividos durante nossa trajetória escolar/acadêmica e por se fazerem presentes até os dias atuais.

A todos os colegas do NPL que, de alguma forma, me ajudaram durante a execução dos experimentos para este trabalho. Agradeço a paciência diária e apoio que nunca me foi negado.

Ao meu Orientador, o Professor Dr. *Francisco Murilo Tavares de Luna*, pela orientação e atenção, e a quem muito admiro.

Ao meu Co-Orientador, Professor Dr. *Célio Loureiro Cavalcante Júnior* por também dedicar seu tempo a me orientar.

A todos os professores que, ao longo da minha vida, me mostraram que nada é impossível. Agradeço não só pelos ensinamentos recebidos, mas pelas transformações que eles me proporcionaram. A vocês, grandes mestres, minha eterna gratidão.

À *Prof. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios* e à *Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira*, que aceitaram participar da banca examinadora e fizeram suas contribuições.

À Universidade Federal do Ceará.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, fizeram parte dessa conquista.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”

**Mahatma Gandhi**

## RESUMO

Os combustíveis de aviação utilizados em motores de turbina a gás de aeronaves são obtidos, principalmente, da destilação do petróleo. As moléculas de combustíveis de aviação apresentam o comprimento da cadeia carbônica variando de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>, na mesma faixa de querosene fóssil, e têm altos poderes caloríficos e bom comportamento a frio. Com o aumento do consumo de combustíveis no setor aéreo, tornou-se extremamente importante desenvolver combustíveis alternativos capazes de atender aos requisitos da indústria da aviação. Neste contexto, um biocombustível de aviação originado de matérias-primas sustentáveis deve atender a um conjunto de requisitos de segurança e deve exibir propriedades físico-químicas semelhantes ao querosene mineral. Neste estudo, a produção de um biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta utilizando destilação molecular de ésteres metílicos obtidos a partir de óleo de babaçu foi realizada a diferentes temperaturas (100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C). As condições operacionais foram avaliadas para obter altos rendimentos mássicos e alto teor de ésteres na faixa de comprimento de cadeia carbônica do querosene. Um combustível com propriedades próximas aos de biocombustíveis de aviação foi obtido a 140 °C. A essa temperatura, mais de 80% dos ésteres na composição do produto estavam dentro do intervalo desejado e houve uma recuperação mássica de 88,1%. Além disso, o biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta foi misturado ao querosene fóssil em diferentes concentrações e suas propriedades foram analisadas para estudar os efeitos da adição gradual deste produto leve ao querosene de aviação comercial. Uma mistura de até 6,0% g/g alcançou os valores-limite estabelecidos pela ASTM D1655-17a para densidade, poder calorífico inferior e temperatura de congelamento. Adicionalmente, ácidos graxos de babaçu foram esterificados com diferentes álcoois, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, 3-metil-1-butanol e 2-etil-hexanol. Os ésteres produzidos foram avaliados quanto a suas propriedades físico-químicas, tendo sido alcançadas reduções em torno de 21 °C para ponto de fluidez, ponto de névoa e temperatura de congelamento.

**Palavras-chave:** Biocombustível de aviação. Babaçu. Destilação molecular. Propriedades a frio.

## ABSTRACT

Aviation fuels used in gas-turbine engine powered aircrafts are mainly obtained from the distillation of mineral oil. *Jet fuels* molecules present carbon chain length of C8 to C16 in the same range of fossil kerosene and have high calorific values and a great cold behavior. With the increase in the consumption of *jet fuels*, it became extremely important to develop alternative fuels capable of fulfilling aviation industry requirements. In this context, aviation alternative fuel originated from sustainable raw materials must meet a set of safety requirements and should exhibit similar physicochemical properties to mineral kerosene. In this study, the production of a short-chain esters enriched biofuel using molecular distillation of methyl esters obtained from babassu oil was evaluated at different temperatures (100°C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C). Operational conditions were assessed to obtain high mass yields and high esters content in the carbon chain length range of kerosene. A fuel with properties close to those of aviation biofuels was obtained at 140°C. At this temperature, more than 80% of the esters in the product composition were within the desired range and there was a mass recovery of 88.1%. In addition, the short-chain esters enriched biofuel was blended with fossil kerosene at different concentrations and its properties were analyzed in order to study the effects of the gradual addition of this light biofuel to commercial aviation kerosene. A mixture up to 6.0% g/g accomplished the limit values established by ASTM D1655-17a for density, lower heating value and freezing temperature. In addition, babassu fatty acids were esterified with different alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, isopropanol, isobutanol, 3-methyl-1-butanol and 2-ethylhexanol. The esters produced were evaluated for their physical-chemical properties, with reductions of around 21 °C for pour point, cloud point and freezing temperature.

**Keywords:** Aviation biofuel. Babassu. Molecular distillation. Cold properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema de produção de querosene em refinarias brasileiras.	21
Figura 2.2	Principais rotas tecnológicas para combustíveis de aviação renováveis.	32
Figura 2.3	Principais reações de hidrocessamento de um triglicerídeo.	35
Figura 2.4	Mecanismo simplificado da reação de esterificação de ácidos graxos.	42
Figura 3.1	Esquema do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação.	48
Figura 3.2	Reação genérica de transesterificação.	48
Figura 3.3	Kugelrohr.	49
Figura 3.4	Estrutura do destilador molecular.	50
Figura 3.5	Esquema genérico para curva de DSC.	53
Figura 3.6	Cromatograma do produto obtido no 1º estágio de destilação a 140 °C.	56
Figura 3.7	Recuperação mássica do processo para cada temperatura ( $\sigma = 0,14$ ).	58
Figura 3.8	Teor de ésteres na faixa C10-C16 para cada temperatura de destilação.	59
Figura 3.9	Eficiência do processo para cada temperatura ( $\sigma = 0,12$ ).	60
Figura 3.10	Curva de DSC das amostras de biocombustível e dos FAMES de babaçu	61
Figura 3.11	Densidade a 15 °C das misturas com querosene fóssil ( $\sigma = 0,5$ ).	63
Figura 3.12	Poderes caloríficos das misturas com querosene fóssil ( $\sigma = 0,1$ ).	64
Figura 3.13	Temperatura de congelamento das misturas ( $\sigma = 0,05$ ).	65
Figura 3.14	Ponto de fluidez das misturas com querosene fóssil	65

Figura 4.1	Processo para obtenção de ácidos graxos de babaçu.	67
Figura 4.2	Principais moléculas obtidas a partir da esterificação dos ácidos graxos de babaçu	71
Figura 4.3	Densidade a 20 °C dos ésteres obtidos.	72
Figura 4.4	Viscosidade cinemática a 40 °C dos produtos obtidos.	73
Figura 4.5	Viscosidade cinemática a 100 °C dos produtos obtidos.	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Motivações e limitações ao desenvolvimento de biocombustíveis.	28
Tabela 2.2	Sumário das rotas tecnológicas para obtenção de biocombustíveis de aviação.	39
Tabela 2.3	Composição química do óleo de babaçu.	45
Tabela 3.1	Propriedades físico-químicas e composição dos ésteres de babaçu utilizados nesse estudo.	55
Tabela 3.2	Quantidades obtidas após a destilação (% da alimentação).	56
Tabela 3.3	Perfil de composição de ésteres das amostras obtidas após destilação em diferentes temperaturas (g/g %).	57
Tabela 3.4	Propriedades físico-químicas de combustíveis alternativos de aviação.	62
Tabela 4.1	Propriedades físico-químicas das matérias primas.	69
Tabela 4.2	Índice de acidez e conversão dos ésteres obtidos.	69
Tabela 4.3	Poder calorífico superior dos ésteres obtidos.	75
Tabela 4.4	Propriedades a frio dos ésteres obtidos.	76

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	Motivação	14
1.2	Objetivos	16
1.2.1	<i>Objetivo geral</i>	16
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>18</b>
2.1	Panorama global da aviação	18
2.2	Combustíveis de aviação	19
2.2.1	<i>Querosene de aviação</i>	20
2.2.2	<i>Principais propriedades dos combustíveis de aviação</i>	22
2.2.3	<i>Problemas ambientais</i>	25
2.3	Combustíveis de aviação renováveis	26
2.3.1	<i>Histórico do desenvolvimento de biocombustíveis de aviação</i>	29
2.3.2	<i>Regulamentação dos combustíveis de aviação</i>	30
2.4	Rotas tecnológicas convencionais para obtenção de combustíveis de aviação renováveis	31
2.4.1	<i>Hidroprocessamento</i>	33
2.4.2	<i>Rota termoquímica</i>	35
2.4.3	<i>Alcohol to Jet (ATJ)</i>	38
2.4.4	<i>Sumário das tecnologias</i>	39
2.5	Rotas alternativas	40
2.5.1	<i>Destilação molecular de ésteres</i>	41
2.5.2	<i>Reações de esterificação com álcoois diversos</i>	41
2.6	Potenciais matérias primas para biocombustíveis	43
2.6.1	<i>Babaçu</i>	44
<b>3</b>	<b>PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO EM ÉSTERES DE CADEIA CURTA OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO DE BABAÇU UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR</b>	<b>47</b>

<b>3.1</b>	<b> Materiais e Métodos</b>	<b>47</b>
<b>3.1.1</b>	<b> <i>Materiais</i></b>	<b>47</b>
<b>3.1.2</b>	<b> <i>Reação de transesterificação</i></b>	<b>47</b>
<b>3.1.3</b>	<b> <i>Destilação molecular</i></b>	<b>49</b>
<b>3.1.4</b>	<b> <i>Análise composicional</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1.5</b>	<b> <i>Propriedades físico-químicas</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1.6</b>	<b> <i>Misturas</i></b>	<b>52</b>
<b>3.1.7</b>	<b> <i>Análise do comportamento a frio por DSC</i></b>	<b>52</b>
<b>3.1.8</b>	<b> <i>Análise de desvios</i></b>	<b>53</b>
<b>3.2</b>	<b> Resultados e discussão</b>	<b>54</b>
<b>3.2.1</b>	<b> <i>Propriedades físico-químicas dos ésteres de babaçu</i></b>	<b>54</b>
<b>3.2.2</b>	<b> <i>Avaliação das amostras de biocombustíveis obtidas por destilação molecular</i></b>	<b>55</b>
<b>3.2.3</b>	<b> <i>Avaliação das misturas de biocombustível de com querosene fóssil</i></b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b> PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÉSTERES OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM DIFERENTES ÁLCOOIS</b>	<b>66</b>
<b>4.1</b>	<b> Materiais e métodos</b>	<b>66</b>
<b>4.1.1</b>	<b> <i>Materiais</i></b>	<b>66</b>
<b>4.1.2</b>	<b> <i>Obtenção de ácidos graxos a partir do óleo de babaçu</i></b>	<b>66</b>
<b>4.1.3</b>	<b> <i>Reações de esterificação</i></b>	<b>67</b>
<b>4.1.4</b>	<b> <i>Propriedades físico-químicas</i></b>	<b>68</b>
<b>4.2</b>	<b> Resultados e discussão</b>	<b>68</b>
<b>4.2.1</b>	<b> <i>Caracterização da matéria-prima</i></b>	<b>68</b>
<b>4.2.2</b>	<b> <i>Conversão em ésteres</i></b>	<b>69</b>
<b>4.2.3</b>	<b> <i>Propriedades físico-químicas dos ésteres obtidos</i></b>	<b>72</b>
<b>4.2.3.1</b>	<b> <i>Densidade</i></b>	<b>72</b>
<b>4.2.3.2</b>	<b> <i>Viscosidade cinemática</i></b>	<b>73</b>
<b>4.2.3.3</b>	<b> <i>Poder calorífico superior</i></b>	<b>74</b>
<b>4.2.4</b>	<b> <i>Propriedades a baixas temperaturas</i></b>	<b>75</b>
<b>5</b>	<b> CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>77</b>

<b>5.1</b>	<b>Conclusões</b>	<b>77</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>79</b>
	<b>ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO</b>	<b>84</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

A necessidade de transporte rápido para pessoas, seja em situação de negócios ou lazer, e para bens perecíveis ou de alto valor são fatores impulsionadores da demanda pela aviação, que aumentará globalmente em aproximadamente 5% ao ano no médio prazo. Apesar da grande oportunidade econômica, o crescimento desse setor também expõe o crescente desafio do desenvolvimento sustentável (TOOP *et al.*, 2014). Mesmo que, historicamente, já tenham sido alcançadas melhorias operacionais e técnicas causadoras de grande aumento na eficiência do consumo de combustível, os níveis de emissão de gases poluentes intensificadores do efeito estufa pela aviação apresentam uma tendência de crescimento nos próximos anos.

A alta concentração de poluentes e gases de efeito estufa na atmosfera está causando a extinção de espécies animais, o derretimento das calotas polares e mudanças nos padrões climáticos (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês), o setor de transporte é responsável pela maior parte das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como resultado da combustão de produtos à base de petróleo, como o querosene, principal combustível usado pelo setor aéreo (EPA, 2017).

As altas taxas de crescimento da aviação, juntamente com as recentes preocupações acerca dos impactos ambientais e da segurança energética, levaram o setor de transporte aéreo a investigar novas tecnologias capazes de atender necessidades futuras. Nesse sentido, duas diferentes áreas atraem investimentos por proporcionarem os maiores benefícios em todo o setor aeronáutico: a gestão de tráfego e o desenvolvimento de combustíveis alternativos.

Nesse contexto, embora muitos fatores devam ser considerados ao avaliar o potencial de um combustível alternativo, incluindo o custo de produção, a viabilidade técnica, os impactos ambientais do uso e a eficiência no consumo de matérias primas, o mais importante fator, por ser determinante das características do produto final e da maior parte do custo de obtenção, é a escolha da rota de produção (HILEMAN; STRATTON, 2014; HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015). As principais rotas convencionais para obtenção de combustíveis de aviação

alternativos são as termoquímicas, o hidrocessamento e a rota *Alcohol to Jet* (ATJ).

Devido aos altos custos e a alta complexidade relacionada à produção de combustíveis alternativos de aviação e ao sucesso do uso do biodiesel no transporte terrestre, o uso de ésteres como potenciais substitutos ou aditivos para o querosene fóssil tem sido amplamente estudado. Algumas rotas alternativas às convencionais identificadas são a destilação de misturas de ésteres obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais e o uso de álcoois de cadeia curta para a esterificação de ácidos graxos.

A destilação molecular (também denominada “*short-path*”) é uma operação em alto vácuo baseada na diminuição da temperatura de ebulição das substâncias devido à redução na pressão. A partir desse processo de separação é permitida a obtenção de um biocombustível leve com propriedades próximas às do querosene fóssil.

Outra importante estratégia para obtenção de um combustível alternativo para o setor aéreo consiste na melhoria do desempenho a frio dos combustíveis líquidos constituídos de ésteres. Para isso, o uso de álcoois de cadeia curta ramificados durante as reações de esterificação pode ser adotado. Devido ao dificultado empacotamento molecular, esses álcoois reduzem a temperatura de congelamento, garantindo o fluxo do combustível de aviação alternativo em condições mais severas (SILVA; CARDOSO; PASA, 2016).

A existência de variadas rotas para a obtenção de combustíveis de aviação sintéticos permite que uma ampla diversidade de matérias-primas possa ser adotada. Em geral, as matérias-primas mais utilizadas para esse fim são: óleos e gorduras vegetais, biomassa e resíduos/lixo. Os óleos e as gorduras convertidos em biocombustíveis de aviação podem ter origens diversas, sendo extraídos, principalmente, de plantas oleaginosas e algas ou microalgas.

O babaçu é uma palmeira nativa da América do Sul encontrada, geralmente, no Brasil e na Colômbia e, a partir de suas sementes, é extraído um óleo vegetal claro. O óleo de babaçu é rico em ácidos graxos saturados de cadeia curta, como ácidos caprílico, cáprico e láurico, sendo o último ( $C_{12}H_{24}O_2$ ) o mais abundante (40 a 55% em peso). O óleo de babaçu é uma matéria-prima importante para a produção de combustíveis alternativos (REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011; PEREIRA *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Nesse estudo, amostras de um biocombustível enriquecido em ésteres leves foram obtidas a partir dos ésteres metílicos de babaçu por meio da separação seletiva utilizando destilação molecular a diferentes temperaturas. Foram avaliadas composição, propriedades físico-químicas e rendimento do processo e, em seguida, a amostra com resultados mais promissores foi misturada com querosene fóssil. O efeito da adição do combustível alternativo ao querosene mineral em propriedades como densidade, poder calorífico superior, ponto de fluidez e temperatura de congelamento foi estudado. Em seguida, com o objetivo de avaliar a influência do álcool utilizado para obtenção de ésteres via esterificação em propriedades a frio (ponto de fluidez, ponto de névoa e temperatura de congelamento), foram produzidos ácidos graxos a partir do óleo de babaçu e foram realizadas reações de esterificação com diferentes álcoois de cadeia curta e/ou ramificados. Os produtos obtidos foram avaliados quanto à densidade, à viscosidade e ao poder calorífico superior.

## **1.2 Objetivos**

### ***1.2.1 Objetivo geral***

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a produção de ésteres sintéticos derivados do óleo de babaçu a serem utilizados como combustíveis renováveis alternativos aplicados ao setor da aviação.

### ***1.2.2 Objetivos específicos***

Os principais objetivos específicos desse estudo foram:

- Determinar as propriedades físico-químicas do óleo de babaçu utilizado como matéria-prima;
- Obter ésteres metílicos de babaçu via transesterificação;
- Avaliar parâmetros relacionados à destilação molecular dos ésteres metílicos a diferentes temperaturas;
- Determinar o melhor produto destilado e caracterizá-lo.

- Comparar o produto mais promissor obtido neste estudo com outros encontrados na literatura;
- Avaliar a influência do biocombustível obtido quando adicionado em misturas com querosene fóssil;
- Obter ácidos graxos de babaçu e sintetizar ésteres via esterificação com diferentes álcoois;
- Estudar as propriedades físico-químicas dos ésteres obtidos a partir da esterificação de ácidos graxos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se com um panorama global da aviação e dos combustíveis convencionais de aviação. Em seguida, serão apresentados aspectos gerais dos combustíveis de aviação renováveis, destacando as principais rotas de produção desse produto. Por fim, serão discutidas as mais importantes matérias primas para a obtenção desses biocombustíveis, em especial o babaçu.

### 2.1 Panorama global da aviação

A invenção da propulsão a jato data do século I a.C., quando o egípcio Hero criou um brinquedo que usava jatos de vapor para girar uma esfera. Leonardo da Vinci, 1600 anos depois, desenhou um dispositivo que usava um fluxo de gás quente para fazer trabalhos mecânicos. O desenvolvimento de motores de turbinas, contudo, começou de forma independente na Alemanha e na Grã-Bretanha na década de 1930 (HEMIGHAUS *et al.*, 2004).

Atualmente, a aviação não é apenas um serviço para os mais ricos, tendo se tornado acessível para a grande maioria da população global, servindo para conectar lugares e pessoas, movimentando ideias, negócios e culturas (INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION, 2015). Inúmeros fatores impulsionam a demanda pela aviação, que aumentará globalmente em aproximadamente 5% ao ano no médio prazo. Apesar da grande oportunidade econômica, o crescimento desse setor também expõe o crescente desafio do desenvolvimento sustentável (TOOP *et al.*, 2014). Ademais, diferentemente da indústria automotiva, na qual os países podem focar na provisão individual e independente de opções de abastecimento, a natureza global da indústria da aviação requer um fornecimento seguro de um combustível que seja adequado para as diversas configurações de estrutura e motores (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

A aviação civil é um dos setores mais importantes dessa indústria e é absolutamente essencial para a economia. De acordo com a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), a indústria de transporte aéreo contribui com cerca de US\$ 3,8 trilhões por ano para a economia global, empregando 32 milhões de pessoas, transportando 42 milhões de toneladas de mercadorias e

conectando 2,8 bilhões de pessoas (CORTEZ *et al.*, 2014).

Até 2040, o consumo de combustíveis de aviação deverá ser 27% superior aos níveis de 2014 e o preço do combustível pago pelas companhias aéreas deverá ser 40% superior (RADICH, 2015).

## 2.2 Combustíveis de aviação

A indústria da aviação é movida a combustíveis líquidos derivados do petróleo e esta escolha é baseada nas variadas e reconhecidas vantagens do óleo mineral, como elevada densidade energética, grande facilidade de armazenamento e transporte, custos de produção e operacionais relativamente baixos e disponibilidade global.

O querosene de iluminação, produzido para o acendimento de lamparinas, foi utilizado para abastecer os primeiros motores de turbina. Essa escolha baseou-se, principalmente, na crença de que os motores eram insensíveis a propriedades do combustível e na necessidade de economizar a maior quantidade possível de gasolina para uso militar. Após a Segunda Guerra, a Força Aérea Americana começou a empregar um combustível que compreendia uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de ebulição da gasolina e do querosene, visto que uma faixa de ebulição mais ampla proporcionaria uma maior disponibilidade do produto, especialmente em tempos de guerra. Entretanto, devido a problemas relacionados a alta volatilidade, o querosene (QAV), sozinho, estabeleceu-se posteriormente como principal combustível de aviação (HEMIGHAUS *et al.*, 2004).

As tentativas iniciais de desenvolvimento de uma especificação satisfatória para os combustíveis de aviação derivaram de um processo de aprendizado baseado em tentativas e erros (MAURICE *et al.*, 2001). As primeiras especificações surgiram no Reino Unido, em 1943, e nos Estados Unidos, em 1944, e sofreram, ao longo do tempo, diversas modificações relacionadas, principalmente, a questões de segurança e confiabilidade. Dentre os diversos requisitos para um combustível de aviação, destacam-se: (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011)

- Conteúdo energético elevado;
- Boa atomização e rápida evaporação;

- Boas características de combustão, como capacidade de reacendimento;
- Baixo risco de explosão e ausência de contaminantes;
- Baixa viscosidade e alta lubricidade;
- Boas propriedades a frio;
- Formação mínima de carbono;
- Custo aceitável e vasta disponibilidade;
- Boas características de armazenamento e manuseio.

Atualmente, embora o querosene esteja consolidado como o combustível de aviação mais utilizado no mundo, o uso da gasolina de aviação deve ser destacado.

A gasolina de aviação, também conhecida como AvGas, é utilizada em aeronaves movidas por pequenos motores de combustão interna, predominando em atividades como aviação privativa, treinamentos de voo, clubes de aviação e pulverização de plantações. Assim como o QAV, a gasolina de aviação também é um combustível obtido a partir de processos de refino do petróleo e sua composição majoritária é de hidrocarbonetos com cadeias de 5 a 8 carbonos. No Brasil, a especificação desse produto é dada pela Resolução ANP nº 5/2009 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).

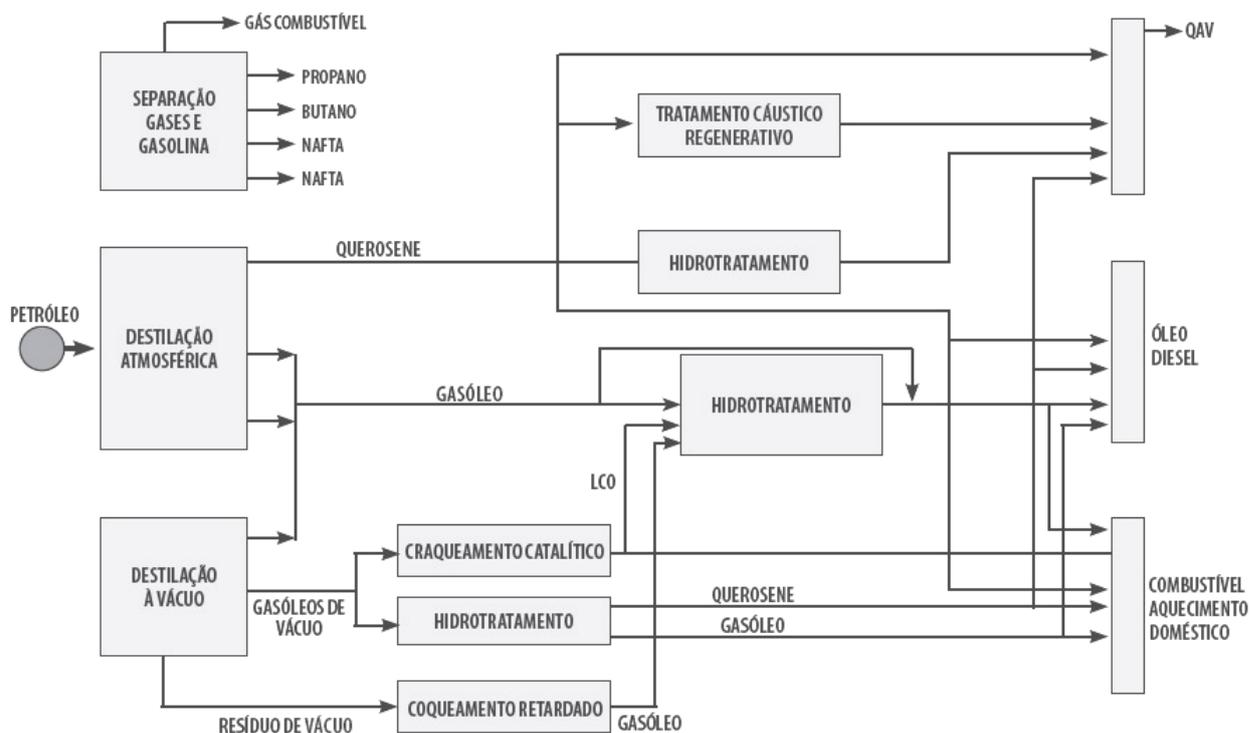
Embora superem a quantidade de aeronaves movidas a QAV, o volume total de AvGas consumido mundialmente é consideravelmente baixo, uma vez que aeronaves movidas a esse combustível são muito menores (SHELL, 2017).

### **2.2.1 Querosene de aviação**

O querosene de aviação, também conhecido como QAV, é um combustível fóssil obtido a partir do fracionamento por destilação do petróleo, sendo alcançado entre a faixa de destilação do diesel e da gasolina, em temperaturas variando de 150 a 300 °C. É uma mistura multicomponente de hidrocarbonetos com cadeia carbônica variando de 8 a 16 átomos carbonos. Sua composição exata, contudo, irá variar de acordo com a origem do óleo cru e com processo de extração, resultando em combustíveis de diferentes propriedades. Na Figura 2.1 é possível

observar um esquema genérico de produção de querosene fóssil em refinarias brasileiras.

Figura 2.1 – Esquema de produção de querosene em refinarias brasileiras.



Fonte: Petrobras (2014).

Setenta a 85% do querosene é constituído por parafinas, isoparafinas, cicloparafinas e naftenos. A elevada relação hidrogênio/carbono nas n- e isoparafinas contribui para uma elevada densidade energética e uma queima limpa. As cicloparafinas reduzem a razão entre hidrogênio e carbono e, conseqüentemente, a densidade energética. Entretanto, apresentam a vantagem de ajudar a reduzir o ponto de congelamento do combustível, um parâmetro vital para vôos em alta altitude. Os compostos aromáticos, hidrocarbonetos cíclicos insaturados contendo um ou mais anéis de carbono, estão presentes em menos de 25% do querosene. O QAV também contém pequenas quantidades de enxofre, de nitrogênio e de compostos oxigenados. Estas encontram-se em partes por milhão e têm um impacto sobre as propriedades de anti-oxidação do combustível e lubricidade (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

Existem diversos tipos de querosenes de aviação comercializados em todo o mundo, com propriedades variando, principalmente, de acordo com a região onde serão utilizados. Apesar dos diversos tipos, todos eles devem se adequar a diversas exigências internacionais de qualidade que irão garantir a segurança dos voos. A norma ASTM D 1655, da *American Society for Testing Materials*, reconhece o Jet A e o Jet A-1 como os principais combustíveis para uso em turbinas de aviões.

O Jet A é utilizado nos Estados Unidos, enquanto, na maior parte do resto do mundo, é utilizado o Jet A-1. A principal diferença entre esses dois combustíveis é que o Jet A-1 tem um ponto de congelamento máximo inferior ao Jet A,  $-47\text{ °C}$  e  $-40\text{ °C}$ , respectivamente. Ter um ponto de congelamento mais baixo torna o Jet A-1 mais adequado a longos voos internacionais, especialmente em rotas polares durante o inverno. Entretanto, é importante destacar que um ponto de congelamento mais baixo tem seu custo adicional advindo da não-incorporação de componentes mais pesados na faixa de corte da destilação (HEMIGHAUS *et al.*, 2004).

No Brasil, há dois tipos de QAV produzidos e comercializados atualmente: o QAV-1, utilizado na aviação civil, e o QAV-5, de uso militar. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador responsável pelo controle do querosene de aviação no país, especifica esse combustível por meio da Resolução ANP nº 37/2009 (PETROBRAS, 2014).

As especificações do querosene de aviação, graças à evolução expressiva da indústria aeronáutica mundialmente, são caracterizadas como as mais dinâmicas em relação a todos os outros combustíveis derivados do petróleo. Além disso, devido ao reduzido número de fabricantes de aeronaves e turbinas e às condições semelhantes de utilização, as exigências de qualidade desse produto são, normalmente, discutidas em âmbito internacional. A padronização mundial das especificações facilita as negociações de mercado e garante o cumprimento dos requisitos de segurança por parte de todos os países consumidores, evitando desvios que podem resultar em graves acidentes aéreos (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2016).

### **2.2.2 Principais propriedades dos combustíveis de aviação**

Algumas propriedades físico-químicas são essenciais para que o combustível de aviação apresente um desempenho adequado. A maior parte dessas

propriedades são avaliadas por meio de ensaios de laboratório e, dentre elas destacam-se propriedades relacionadas ao escoamento a baixas temperaturas, à estabilidade, à combustão e à segurança.

#### *Escoamento a baixas temperaturas:*

As principais propriedades relacionadas ao escoamento a baixas temperaturas são o ponto de congelamento e a viscosidade, ambas garantindo que o combustível seja bombeado perfeitamente e que o escoamento seja contínuo durante todo o voo. Resumidamente, o ponto de congelamento pode ser definido como a menor temperatura na qual se inicia a formação de cristais e a viscosidade pode ser definida como a medida da resistência do fluido ao escoamento (PETROBRAS, 2014).

Por ser uma mistura de inúmeros hidrocarbonetos, cada um possuindo seu próprio ponto de congelamento, o querosene não solidifica a uma única temperatura, congelando a medida em que a temperatura a qual está submetido vai sendo reduzida. Assim, o combustível passa de um líquido homogêneo para um líquido contendo cristais de hidrocarbonetos até que, finalmente, se transforma em um sólido. O principal critério de desempenho afetado pelo ponto de congelamento é a capacidade de bombeamento do tanque para o motor (HEMIGHAUS *et al.*, 2004; BAUEN *et al.*, 2009).

A viscosidade, por sua vez, é uma propriedade que afeta tanto o padrão de pulverização no bico de injeção, quanto o tamanho das gotículas resultantes. A combustão incompleta ocorre caso haja um aumento no tamanho dessas gotículas ou uma mudança no padrão de pulverização do combustível. As normas existentes, portanto, determinam uma viscosidade máxima permitida para que esses problemas sejam evitados (BAUEN *et al.*, 2009).

#### *Estabilidade:*

Um combustível é considerado estável quando suas propriedades se mantêm inalteradas ao longo do tempo (estabilidade de armazenamento) ou após exposição a altas temperaturas (estabilidade térmica).

A instabilidade de armazenamento só é preocupante caso o combustível

precise ficar armazenado por longos períodos de tempo, como em pequenos aeroportos ou em instalações militares, que normalmente aprovencionam combustível para uso em situações emergenciais. A estabilidade de armazenamento é afetada por dois principais fatores: a composição do querosene e as condições as quais ele estará submetido. Para melhorar essa característica, antioxidantes podem ser adicionados (HEMIGHAUS *et al.*, 2004).

A estabilidade térmica, adicionalmente, é uma das propriedades mais importantes de qualquer combustível. O querosene, em especial, é utilizado para remover calor do motor, do fluido hidráulico e do equipamento de ar condicionado. As reações aceleradas por seu aquecimento causam a formação de gomas e partículas que, ao se depositarem, podem ocasionar problemas operacionais e aumentar a frequência das manutenções (HEMIGHAUS *et al.*, 2004; BAUEN *et al.*, 2009; PETROBRAS, 2014).

#### *Combustão:*

A principal propriedade relacionada à qualidade de combustão do QAV é o poder calorífico. O combustível de aviação tem a função básica de atuar como reserva energética a ser convertida em trabalho para que o motor funcione e a aeronave voe. Assim, considerando que volume para armazenamento de querosene em um avião é restrito, o conteúdo energético do combustível utilizado é fator determinante para um bom desempenho de voo.

Um combustível com elevado teor energético maximiza a quantidade de energia que pode ser armazenada em um volume fixo e, conseqüentemente, permite voos de maiores distâncias. O teor energético varia de acordo com as espécies de hidrocarbonetos presentes e pode ser medido a partir do calor liberado quando uma quantidade determinada de combustível é queimada sob condições específicas. Essa propriedade é comumente chamada de poder calorífico ou calor de combustão e pode ser medida gravimetricamente (MJ/kg) ou volumetricamente (MJ/L) (HEMIGHAUS *et al.*, 2004; BAUEN *et al.*, 2009; PETROBRAS, 2014).

#### *Segurança:*

Uma importante propriedade que garante segurança durante o manuseio

e o armazenamento do querosene é o ponto de fulgor. O ponto de fulgor está relacionado ao limite de inflamabilidade e é definido como a menor temperatura na qual os vapores de um combustível irão inflamar quando submetidos a uma fonte de ignição.

A condutividade também é uma propriedade relevante para a segurança de um combustível de aviação. Ao ser bombeado, cargas elétricas estáticas surgem e, caso a condutividade seja alta, as cargas serão acumuladas. O acúmulo de cargas pode gerar faíscas e uma explosão pode ser iniciada. Assim, para minimizar riscos, as normas regulamentadoras incluem valores mínimos para o ponto de fulgor e para a condutividade elétrica do querosene (HEMIGHAUS *et al.*, 2004; BAUEN *et al.*, 2009).

Outras medidas de segurança que devem ser adotadas durante operações com qualquer líquido inflamável incluem: aterrar equipamentos durante o bombeio do produto, operar em ambiente aerado e em locais com ausência de fontes de ignição (PETROBRAS, 2014).

### **2.2.3 Problemas ambientais**

O maior custo operacional de qualquer companhia aérea é gerado pelo consumo de combustível. Assim, as companhias costumam acompanhar e registrar os volumes de querosene utilizados e, conseqüentemente, conseguem também fazer boas estimativas das emissões gasosas derivadas do consumo desse produto (TOOP *et al.*, 2014). No contexto de crescente preocupação ambiental, as linhas aéreas, atualmente, não estão preocupadas apenas com os gastos energéticos, mas também com os impactos gerados do consumo de combustíveis fósseis para a indústria da aviação.

Mesmo que, historicamente, já tenham sido alcançadas melhorias operacionais e técnicas causadoras de grande aumento na eficiência do consumo de combustível, os níveis de emissão de gases poluentes intensificadores do efeito estufa pela aviação apresentam uma tendência de crescimento nos próximos anos.

A combustão completa de hidrocarbonetos gera duas únicas espécies: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água. Entretanto, a queima do querosene de aviação também gera outras substâncias, como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados e particulados.

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás causador do efeito estufa e um dos grandes responsáveis pelas mudanças climáticas globais. Embora a aviação tenha uma contribuição relativamente baixa para o aumento das concentrações desse gás na atmosfera, projeções estimam que, em 2050, o transporte aéreo torne-se responsável por 3% do total de emissões. A emissão de óxidos de enxofre também é um inconveniente, pois esses gases contribuem para a formação de aerossóis e particulados. É interessante ressaltar que, apesar da tendência global de limitação do teor de enxofre no diesel e na gasolina, restrições similares não têm ocorrido para o combustível de aviação. Ademais, a presença de particulados e hidrocarbonetos não queimados contribui, ao nível do solo, para a formação de neblina e fumaça tóxicas ao serem inaladas (HEMIGHAUS *et al.*, 2004; HILEMAN; STRATTON, 2014).

Se o setor da aviação fosse um país, ele, sozinho, seria o oitavo maior emissor de gases do efeito estufa. Além disso, considerando a tendência para o crescimento de emissões pelo transporte aéreo, a aviação desempenhará um papel fundamental para o alcance das metas impostas pelo Acordo de Paris em 2015. Diversas companhias aéreas, fabricantes e associações industriais, nesse cenário, comprometeram-se, voluntariamente, a tentar atingir um crescimento neutro de emissões de carbono até 2020 e uma redução de 50% de emissão de gases do efeito estufa até 2050, em relação aos níveis de 2005 (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2017).

Desse modo, embora diversas tecnologias alternativas capazes de reduzir os níveis de emissão de gases poluentes pelo setor aéreo estejam em desenvolvimento, como aeronaves movidas a energia elétrica ou solar, existem duas fortes motivações para a busca por biocombustíveis: é improvável que opções mais complexas estejam prontas para uso comercial antes de 2050 e é consideravelmente onerosa a substituição da frota de aviões já existentes. Portanto, é essencial a introdução de políticas que suportem o desenvolvimento de combustíveis alternativos.

### **2.3 Combustíveis de aviação renováveis**

As altas taxas de crescimento da aviação, juntamente com as recentes preocupações acerca dos impactos ambientais e da segurança energética, levaram

o setor de transporte aéreo a investigar novas tecnologias capazes de atender necessidades futuras. Nesse sentido, duas diferentes áreas atraem investimentos por proporcionarem os maiores benefícios em todo o setor aéreo: a gestão de tráfego e o desenvolvimento de combustíveis alternativos. Enquanto uma adequada gestão de tráfego pode gerar reduções de até 15% nas emissões totais de carbono, o uso de biocombustíveis permite que seja atingido uma posição neutra em relação a essas emissões (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

Além das motivações citadas no parágrafo acima, a sustentabilidade econômica e a sustentabilidade ambiental também podem ser mencionadas como forças motrizes da busca por combustíveis alternativos. A relativa importância de cada fator impulsionador varia, geralmente, de acordo com a localização geográfica (HILEMAN; STRATTON, 2014).

Algumas alternativas às fontes convencionais de petróleo, como o uso de derivados do carvão ou de gás e óleo de xisto, apresentam maiores emissões de gases intensificadores do efeito estufa que a queima do querosene, a não ser que a sua produção esteja acoplada à captura e ao armazenamento de carbono. Desse modo, a busca por biocombustíveis tem, de fato, elevado potencial (BAUEN *et al.*, 2009).

Diferentemente do uso de biocombustíveis em outros setores, como o rodoviário, seu uso na aviação enfrenta grandes restrições. As condições extremas sob as quais a combustão ocorre e a necessidade do novo produto ser completamente intercambiável com o *jet fuel* convencional (evitando custos adicionais com aeronaves e com problemas de logística) são importantes fatores que devem ser considerados nesse contexto. Por esses motivos, a busca por combustíveis alternativos “*drop-in*”, tem sido incentivada (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015).

Considerando a diversidade de processos de produção de biocombustíveis e a variedade de produtos obtidos, uma definição apropriada para um combustível *drop-in* é a de biocombustível líquido funcionalmente equivalente aos combustíveis derivados do petróleo e totalmente compatível com a infraestrutura já existente (KARATZOS; MCMILLAN; SADDLER, 2014). Alternativas energéticas não-*drop-in*, como o uso de energia solar e hidrogênio, ao contrário do que é almejado, requerem novas aeronaves e infraestrutura terrestre. Assim, devido a lenta taxa de renovação de frotas e aos custos de investimento, essas opções

devem ser consideradas soluções a longo prazo (GUELL *et al.*, 2012).

Duas ações governamentais fundamentais para o desenvolvimento de biocombustíveis sustentáveis são a promoção de atividade de P&D e a definição de especificações. Há, ainda, muitas questões a serem respondidas no que se concerne à matéria-prima, processamento e refino desses produtos alternativos. Portanto, é responsabilidade do governo, juntamente com a indústria e as instituições de pesquisa, a promoção do desenvolvimento científico e tecnológico e o estímulo a esforços em novos projetos (CORTEZ *et al.*, 2014). As mais importantes motivações para o uso de biocombustíveis, bem como as principais limitações existentes, podem ser encontradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Motivações e limitações ao desenvolvimento de biocombustíveis.

<b>Motivação</b>	<b>Descrição</b>
<b>Social</b>	Aprimorar o desenvolvimento regional
<b>Econômica</b>	Reduzir custos de produção
<b>Ambiental</b>	Produzir combustíveis ambientalmente sustentáveis
<b>Limitação</b>	<b>Descrição</b>
<b>Tecnológica</b>	1 - Ausência de alternativas tecnológicas; 2 - Falta de investimentos em P&D; 3 - Produtividade das matérias primas.
<b>Infraestrutura</b>	1- Infraestrutura aeroportuária e gestão do tráfego aéreo deficientes; 2 - Problemas de logística.
<b>Sustentabilidade</b>	1 - Disponibilidade e sustentabilidade da matéria-prima; 2 - Certificação dos biocombustíveis; 3 - Percepção da sociedade civil e opinião pública.
<b>Política</b>	1 - Baixo preço dos combustíveis fósseis; 2 - Ausência de políticas públicas de incentivo; 3 - Impostos.
<b>Custos</b>	1 - Custo do produto final e competitividade do produto; 2 - Custo da matéria-prima; 3 - Volatilidade de preços e riscos de fornecimento; 4 - Poucas alternativas de financiamento.

Fonte: Cortez *et al.* (2014).

### **2.3.1 Histórico do desenvolvimento de biocombustíveis de aviação**

Nas últimas décadas, inúmeros projetos e programas relacionados a biocombustíveis de aviação têm sido desenvolvidos. Em diversos países, incluindo o Brasil, tais atividades têm envolvido, além das empresas aéreas, fabricantes de aviões e de turbinas aeronáuticas e institutos de pesquisa.

Em consequência da crescente demanda global por transporte aéreo e do potencial futuro impacto ambiental, a indústria da aviação declarou seu investimento na busca por desenvolvimento sustentável. Em 2009, o setor da aviação, de forma coletiva, elaborou o primeiro plano de metas relacionadas às mudanças ambientais, sendo as principais, conforme já mencionado anteriormente: elevar em 1,5% a eficiência dos combustíveis até 2020, tornar neutro o crescimento das emissões de carbono a partir de 2020 e reduzir em 50% as emissões de gases poluentes até 2050 (com base nas emissões de 2005). Para isso, o desenvolvimento de combustíveis alternativos deve estar alinhado a melhorias em tecnologia, operações e infraestrutura (TOOP *et al.*, 2014; INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION, 2015). No âmbito nacional, o Brasil se firmou como um país com vasto investimento na produção de energia limpa, sendo mundialmente reconhecido pelo seu sucesso na produção de etanol a partir da cana de açúcar e de biodiesel. Políticas de longo prazo e investimentos em pesquisa e capital humano foram diferenciais para que essa nação obtivesse destaque em relação a outros países (CORTEZ *et al.*, 2014).

Em 1977, pesquisadores do Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia, da Universidade Federal do Ceará, liderados pelo professor Expedito Parente, produziram um substituto renovável para o querosene e, no final de 1982, o “querosene vegetal” foi considerado pronto para os testes em aviões a jato. Em 1983, um turboélice “Bandeirante” decolou de São José dos Campos e sobrevoou Brasília. Assim, a possibilidade de utilizar combustíveis alternativos em propulsores foi comprovada pioneiramente (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Em maio de 2010, seguindo a tendência internacional, um grupo de dez empresas do setor aéreo fundou Aliança Brasileira para Biocombustíveis de Aviação (Abraba). Objetivando a promoção do uso dessa fonte de energia, as principais motivações para esta iniciativa foram, além da redução dos impactos ambientais, a

promoção na segurança de suprimento e da competitividade dos biocombustíveis (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Em março de 2011, a então presidente do Brasil, legitimamente eleita e posteriormente deposta por um golpe político, Dilma Rousseff, e o então presidente dos Estados Unidos, Barack Obama, entraram em acordo para a implementação conjunta de esforços entre os dois países para o incentivo aos biocombustíveis de aviação.

Em abril do ano seguinte, a ANP e a Petrobras realizaram o Seminário Internacional de Combustíveis de Aviação. O evento permitiu a obtenção de um conjunto de perspectivas de mercado em relação ao uso de novos combustíveis e em relação à criação de regulações (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2016).

Ademais, ao longo dos últimos anos, foram promovidos mais de 20 voos de demonstração utilizando biocombustíveis obtidos a partir de diferentes matérias primas, como óleo de coco, de babaçu, de pinhão manso, de camelina e de algas.

### **2.3.2 Regulamentação dos combustíveis de aviação**

Especificações regulamentadas são mecanismos que permitem a produtores e consumidores a garantia da qualidade e das propriedades para uma performance satisfatória e confiável do produto escolhido.

ASTM (*American Society for Testing and Materials*) Internacional é uma organização não-governamental americana responsável pela especificação de diversos combustíveis, incluindo o combustível de aviação, nos Estados Unidos, sendo suas regulamentações reconhecidas e adotadas internacionalmente.

Além da ASTM, outra organização assume papel relevante da determinação de especificações para *jet fuel*: o Ministério da Defesa do Reino Unido (MOD). As especificações emitidas pelo MOD são muito semelhantes às ASTM, mas não são idênticas. Além disso, muitos outros países emitem suas próprias especificações nacionais para combustível de aviação, contudo elas apresentam grandes semelhanças com a ASTM ou a MOD (HEMIGHAUS *et al.*, 2004).

A especificação ASTM D1655 determina as características do Jet-A e do Jet-A1, principais combustíveis de aviação utilizados em todo o mundo. Apenas em 2009 foi lançada uma especificação para combustíveis de aviação sintéticos, a

norma ASTM D7566, regulamentando misturas dos combustíveis de origem alternativa ao querosene fóssil tradicional.

Segundo Radich (2015), o setor da aviação é extremamente cauteloso a respeito da adoção de novos combustíveis e, conseqüentemente, foi necessária a criação de uma especificação objetivando orientar como desenvolver novos padrões para combustíveis de aviação, a ASTM D4054. Intitulada, em tradução livre para o português, como “Especificação Padrão para Qualificação e Aprovação de Novos Combustíveis para Turbinas de Aviação e Aditivos de Combustível”, a ASTM D4054 determina quatro etapas essenciais de testes para novos biocombustíveis de aviação:

1. Especificação do novo combustível;
2. Estabelecimento da "adequação para fins";
3. Teste de componentes;
4. Testes da unidade de potência e auxiliares do motor.

A maior parte dos produtos derivados do refino do petróleo é uma mistura de um grande número de diferentes hidrocarbonetos, incluindo o querosene. Como as técnicas analíticas existentes atualmente não são suficientes para identificar todas essas espécies componentes, as especificações e os requisitos para os combustíveis de aviação são definidos em termos de propriedades, e não de composição. Dentre as características de desempenho mais relevantes para a introdução de biocombustíveis para o transporte aéreo destacam-se o conteúdo energético, o ponto de congelamento e a estabilidade térmica (BAUEN *et al.*, 2009).

O grande investimento na frota existente, o sistema de distribuição de combustível e a vida útil típica das aeronaves são algumas das restrições que, atualmente, limitam a adoção de combustíveis de aviação alternativos. Esses fatores, juntamente com as rigorosas especificações existentes, fazem com que as companhias aéreas ainda não utilizem nenhum combustível que não seja considerado *drop-in*.

## **2.4 Rotas tecnológicas convencionais para obtenção de combustíveis de aviação renováveis**

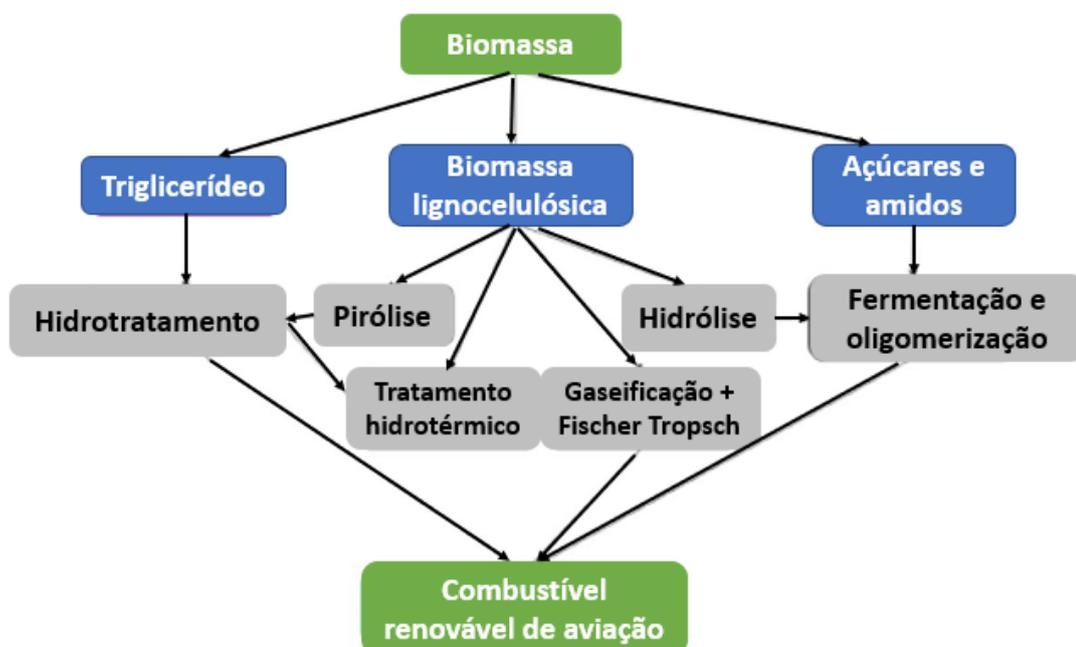
Muitos fatores devem ser considerados ao avaliar o potencial de um

combustível alternativo, incluindo o custo de produção, a viabilidade técnica, os impactos ambientais do uso e a eficiência no consumo de matérias primas (HILEMAN; STRATTON, 2014). Um combustível alternativo só será considerado sustentável se for, simultaneamente, socialmente justo, economicamente viável e ecologicamente correto.

As rotas de produção de um combustível são determinantes nas características do produto final obtido e no custo de obtenção (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015). Além disso, muitas das rotas de produção requerem o desenvolvimento de moléculas intermediárias que irão necessitar de posterior processamento para que possam ser utilizadas em turbinas de maneira apropriada (HILEMAN; STRATTON, 2014).

A biomassa, como triglicerídeos, biomassa lignocelulósica, açúcares e amidos, é a principal matéria-prima para a produção de biocombustíveis de aviação. As principais rotas de produção convencionais existentes para obtenção desse combustível alternativo podem ser identificadas na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Principais rotas tecnológicas para combustíveis de aviação renováveis.



Fonte: Adaptado de Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017).

Todas as rotas existentes possuem vantagens e desvantagens. Em geral, rotas que utilizam matéria-prima de maior custo, como os triglicerídeos, necessitam

de um processamento mais barato. Por outro lado, matérias primas de menor custo, como a biomassa lignocelulósica, requerem muitas etapas de processamento, aumentando o custo total da rota (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

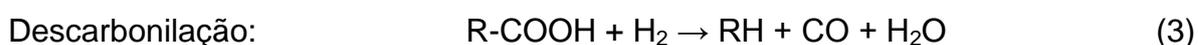
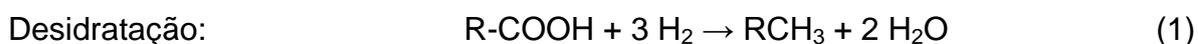
#### **2.4.1 Hidroprocessamento**

O hidroprocessamento, também conhecido como hidrotreatamento, é o processo que envolve um inúmero conjunto de reações que buscam converter triglicerídeos em hidrocarbonetos por meio da adição de hidrogênio. Esse processo assemelha-se ao que ocorre durante o refino do óleo mineral.

Inicialmente, os lipídios são convertidos em parafinas sintéticas (hidrocarbonetos saturados) pela saturação com hidrogênio. Como subprodutos, em geral, são geradas moléculas de água e de propano. Dependendo da composição dos alcanos produzidos, são necessárias reações posteriores de isomerização, craqueamento ou ciclização, sendo obtidos, respectivamente, isoalcanos, hidrocarbonetos mais leves e compostos aromáticos.

O hidroprocessamento de triglicerídeos pode ser integrado a instalações existentes para o refino de combustíveis fósseis e pode ser operado a custos similares. Além disso, também pode ser integrado a instalações para a produção de biodiesel. A demanda de hidrogênio irá variar de acordo com o tipo e a qualidade da matéria-prima, resultando em diferentes custos médios de conversão (CORTEZ *et al.*, 2014).

As principais reações de hidrotreatamento incluem a desidratação (1), que elimina moléculas de H<sub>2</sub>O e forma hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos que o ácido graxo de origem; a descarboxilação (2), que elimina CO<sub>2</sub>, e a descarbonilação (3), que elimina CO. Tanto na descarboxilação quanto na descarbonilação, os hidrocarbonetos formados possuem um átomo de carbono a menos que o ácido graxo de origem (SILVA *et al.*, 2016). As reações aqui mencionadas estão mostradas abaixo:



Além dos custos relacionados à matéria-prima e à quantidade de hidrogênio consumida, outras variáveis irão influenciar nos gastos e na composição do produto final durante o hidroprocessamento, como o tipo de catalisador utilizado e as condições reacionais adotadas.

Existem dois tipos principais de catalisadores utilizados para o hidrotratamento: os catalisadores convencionais de sulfetos bimetálicos, como  $\text{NiMoS}_2$ ,  $\text{CoMoS}_2$ , e  $\text{NiWS}_2$  suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; e os catalisadores monometálicos, como Ni, Pd, Pt e Rh. O primeiro tipo requer uma fonte externa de enxofre para sua ativação. Considerando a grande variedade de catalisadores possíveis para esse processo, seguem sendo estudados novos catalisadores mais seletivos e menos onerosos (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

A maior vantagem dos combustíveis renováveis hidroprocessados é a redução na emissão de gases intensificadores do efeito estufa, como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, óxidos nitrogenados (NOx) e matéria particulada. Adicionalmente, por serem livres de enxofre e terem baixo teor de aromáticos, esses combustíveis apresentam elevado número de cetano e alta estabilidade térmica. Assim como o querosene fóssil, esses produtos são estáveis para o armazenamento e adequados às turbinas de aviões convencionais, dispensando adequações complementares. Por fim, por apresentarem excelentes propriedades a frio, o querosene sintético é perfeitamente apropriado para uso em voos em elevadas altitudes (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015).

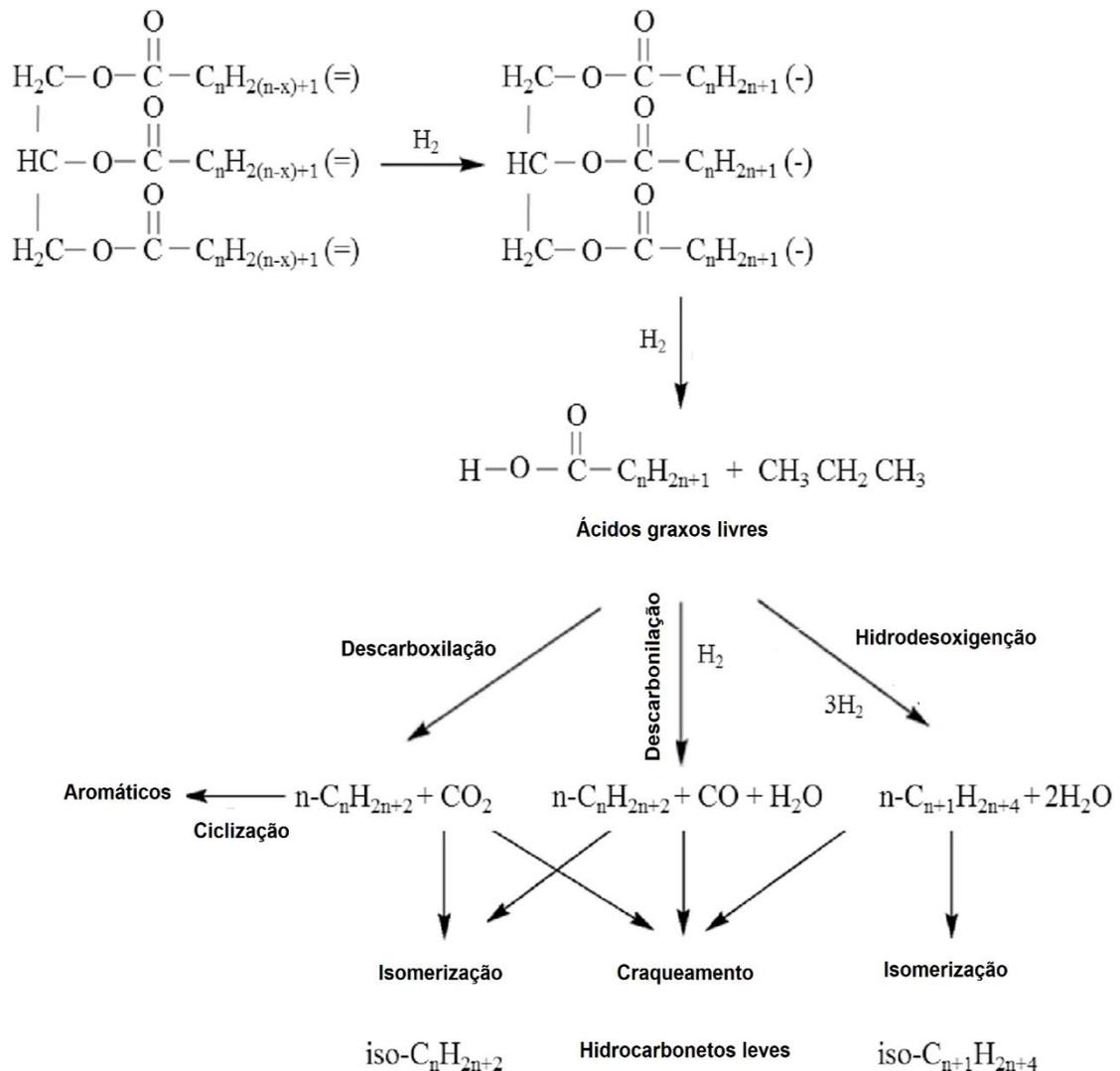
Embora as reações de hidroprocessamento garantam a produção de hidrocarbonetos puros, completamente compatíveis com os combustíveis convencionais, essas reações requerem o uso de hidrogênio em altas pressões e, conseqüentemente, têm um intenso consumo energético. Em uma reação de desoxigenação, para cada 1 mol de ácido graxo, são necessários, no mínimo, 2 mol de hidrogênio. Além de ser mais caro que o metanol, utilizado em reações para a produção de biodiesel, operações com altas pressões de hidrogênio são indesejáveis, uma vez que requerem instalações de alto custo, de modo a evitar explosões e garantir a segurança do ambiente (NA *et al.*, 2010).

Em todo o mundo, uma grande quantidade de indústrias comerciais produz, atualmente, combustíveis renováveis hidroprocessados. Na maior parte delas, o principal produto objetivado é o diesel verde (*green diesel*). Entretanto, acordos entre empresas aéreas e refinarias têm intensificado os projetos que

buscam produzir biocombustível de aviação como principal produto (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017).

Na Figura 2.3 pode ser observado um esquema das principais reações que ocorrem durante o hidrocessamento de um triglicerídeo.

Figura 2.3 – Principais reações de hidrocessamento de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Vásquez, Silva & Castillo (2017).

#### 2.4.2 Rota termoquímica

São duas as principais rotas termoquímicas para a produção de biocombustível de aviação: gaseificação e pirólise, cada uma dessas rotas produzindo diferentes intermediários e produtos finais.

A gaseificação consiste no rápido aquecimento, a elevadas temperaturas e em um ambiente com teor de oxigênio controlado, de pequenas partículas da matéria-prima, produzindo um gás combustível denominado gás de síntese. O gás de síntese é também conhecido como “*syngas*” e é composto, majoritariamente, por gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2017).

O “*syngas*” é convertido em inúmeras substâncias líquidas e gasosas por meio de adição e conseqüente crescimento da cadeia carbônica, via reações de Fischer-Tropsch. Em geral, essas reações são catalisadas por catalisadores heterogêneos metálicos e produzem uma mistura de hidrocarbonetos de variados pesos moleculares. O arranjo de produtos obedece uma distribuição Gaussiana e, dependendo do que é desejado, podem ser variadas as condições reacionais, como pressão, temperatura e composição do gás de síntese, para controlar as características das moléculas formadas (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; CORTEZ *et al.*, 2014).

A principal reação de Fischer-Tropsch para a produção de *biojet fuel* (4) está mostrada abaixo:



A decomposição térmica da matéria orgânica em gases inflamáveis (gaseificação da biomassa) ocorre em reatores de leito fluidizado borbulhante ou em gaseificadores de fluxo arrastado. Embora a gaseificação seja, em teoria, um processo de equilíbrio a altas temperaturas e longo tempo de residência, na prática esse equilíbrio é raramente atingido. Assim, são gerados, além dos hidrocarbonetos esperados, diversos contaminantes, como carvão, alcatrão e outros. Esses contaminantes possuem pequenas quantidades de metais alcalinos, enxofre e nitrogênio que devem ser removidas antes das posteriores reações de aprimoramento das moléculas, evitando o envenenamento dos catalisadores. A remoção dos contaminantes formados requer a realização de reações numerosas, gerando custos adicionais ao processo de gaseificação (SIDDIQUI; FRIEDMAN; ALPER, 2012).

Apesar de a gaseificação funcionar bem quando realizada utilizando petróleo e gás natural como matérias primas, o teor de enxofre, nitrogênio, fósforo e

potássio da biomassa dificultam o processo. Ademais, o alto teor de oxigênio da biomassa resulta na produção de altas quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), reduzindo a eficiência do gás de síntese. Desse modo, torna-se imperativo o desenvolvimento de novos catalisadores que, além de resistentes à contaminação, sejam mais seletivos (SIDDIQUI; FRIEDMAN; ALPER, 2012).

A principal vantagem da obtenção do “*syngas*” via gaseificação da biomassa é a possibilidade da formação de uma colossal quantidade de moléculas constituintes de produtos como: metanol, etileno, gasolina, diesel, querosene e nafta.

Outra importante rota termoquímica para a produção de combustíveis de aviação renováveis é a pirólise. Durante a pirólise, partículas de cerca de 3 mm de comprimento de biomassa, durante um curto tempo de residência (0,5 a 2 segundos) e na ausência de oxigênio, são expostas a elevadas temperaturas (cerca de 500 °C) para que sejam quebradas em moléculas menores, como compostos aromáticos oxigenados, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos gasosos leves e outros. A mistura dos produtos obtidos é denominada bio-óleo e o rendimento médio do processo costuma variar entre 60% – 75% em massa (biomassa/bio-óleo) (SIDDIQUI; FRIEDMAN; ALPER, 2012; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2017). Além disso, de um ponto de vista técnico, a pirólise apresenta a vantagem de não necessitar de pressões elevadas para ocorrer.

A produção comercial de biocombustível de aviação via pirólise é dificultada pelo elevado teor de oxigênio do produto formado, cerca de 40%. A presença desse elemento requer posteriores reações de melhoramento, como aquelas realizadas durante a rota de hidrocessamento, elevando o custo total dessa rota termoquímica. Uma alternativa é a pirólise catalítica, que consegue produzir moléculas intermediárias com teor de oxigênio reduzido e que podem ser mais facilmente convertidas em combustíveis *drop-in* (JONES *et al.*, apud INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2017).

Uma grande vantagem da pirólise é que ela pode ser feita em instalações existentes em refinarias de petróleo, evitando investimentos adicionais para a construção de novas instalações. Contudo, um dos grandes desafios relacionados às rotas termoquímicas é o baixo rendimento, associado ao alto risco tecnológico e à alta influência que a matéria-prima escolhida exerce na composição e na qualidade do produto final.

### 2.4.3 Alcohol to Jet (ATJ)

A rota de produção de bioquerosene a partir de álcoois biogênicos é tradicionalmente conhecida como via “*Alcohol to Jet*” (ATJ) e pode ser dividida em quatro etapas principais: desidratação, oligomerização, destilação e hidrogenação. Os álcoois utilizados são obtidos a partir de diferentes processos químicos ou termoquímicos cujas tecnologias de produção já se encontram bem consolidadas. Uma grande variedade de álcoois pode ser adotada como matéria-prima para a produção de combustíveis ATJ, sendo o etanol e o isobutanol os mais utilizados.

A primeira etapa da produção de biocombustíveis de aviação a partir de álcoois consiste na desidratação catalítica, que resulta na formação de olefinas por meio da remoção de moléculas de água a temperaturas entre 300 e 500 °C. Além da obtenção de olefinas, a reação de desidratação também leva à formação de éteres. Desse modo, é essencial a otimização das condições dessa etapa para que seja maximizada sua seletividade para o produto desejado. Catalisadores para a desidratação de álcoois incluem argila ativada, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, alumina ativada, óxido de metal de transição e zeólitas (GUELL *et al.*, 2012).

Após a formação de olefinas, essas moléculas intermediárias são submetidas a reações de oligomerização a temperaturas e pressões moderadas (150 a 250 °C, 3 a 4 MPa) e é obtida uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de destilação de diesel e querosene. O processo de oligomerização é, em geral, catalisado por catalisadores heterogêneos ácidos (GUELL *et al.*, 2012; CORTEZ *et al.*, 2014). Durante a produção de biocombustível ATJ, diversos subprodutos são gerados, destacando-se o diesel. Além do diesel, os açúcares e amidos não fermentados durante a produção do álcool são importantes subprodutos dessa rota, podendo ser convertidos em outros produtos, como ração para animais.

Por fim, as etapas de destilação e hidroprocessamento são essenciais para ajustar as propriedades dos hidrocarbonetos obtidos, tornando-os adequados ao uso como combustível de aviação.

A rota ATJ é um método vantajoso economicamente, uma vez que a matéria-prima utilizada e a execução das etapas envolvidas são relativamente baratas. Açúcares e amidos podem ser convertidos a álcoois pela fermentação direta e, no caso da biomassa, ela deve ser pré-tratada para separação dos açúcares (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY

AGENCY, 2017).

#### 2.4.4 Sumário das tecnologias

Um resumo das principais características de cada tecnologia convencional para obtenção de combustíveis de aviação alternativos é detalhado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Sumário das rotas tecnológicas para obtenção de biocombustíveis de aviação (continua).

	<b>Hidroprocessamento</b>	<b>Rota Termoquímica</b>	<b>Alcohol to Jet</b>
<b>Matéria-prima</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oleaginosas convencionais: soja, palma, canola, coco e milho;</li> <li>- Novas oleaginosas: camelina, jatropha e halófitas;</li> <li>- Microalgas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Biomassa lignocelulósica: culturas energéticas, resíduos orgânicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Açúcares;</li> <li>- Amidos: milho, mandioca, batata e outras raízes;</li> <li>- Biomassa lignocelulósica.</li> </ul>
<b>Subprodutos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diesel, frações de propano, nafta, GLP, pesticidas naturais, plásticos, ração animal e outros.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diesel, gasolina, nafta, hidrogênio, metanol e outros.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A partir de açúcares e amidos: diesel, proteínas e gorduras;</li> <li>- A partir da biomassa lignocelulósica: diesel, lignina e pequenas quantidades de proteínas.</li> </ul>
<b>Custos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo CAPEX e alto OPEX (matéria-prima cara, rendimento baixo e grande necessidade de hidrogênio).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto CAPEX (etapas de gaseificação e reações FT) e baixo OPEX (uso de resíduos como matéria-prima e altas conversões)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo CAPEX e alto OPEX (micro-organismos e pré-tratamento)</li> </ul>

Tabela 2.2 – Sumário das rotas tecnológicas para obtenção de biocombustíveis de aviação (continuação).

	<b>Hidroprocessamento</b>	<b>Rota Termoquímica</b>	<b>Alcohol to Jet</b>
<b>Certificação</b>	ASTM D1655	ASTM D1655	ASTM D7566
<b>Vantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande variedade de matérias primas;</li> <li>- Baixa emissão de gases poluentes em relação aos combustíveis fósseis;</li> <li>- Produto de alta pureza e qualidade com composição química similar ao querosene convencional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amplo espectro de potenciais produtos;</li> <li>- Grande flexibilidade de matéria-prima;</li> <li>- Baixa emissão de gases poluentes em relação aos combustíveis fósseis;</li> <li>- Altas conversões.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Todas as etapas necessárias são bem consolidadas industrialmente;</li> <li>- Grande flexibilidade de matéria-prima;</li> <li>- Necessidade de fornecimento externo de hidrogênio baixa.</li> </ul>
<b>Desafios</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto investimentos em instalações industriais;</li> <li>- Altos preços da matéria-prima;</li> <li>- Grandes volumes de hidrogênio requeridos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto custo de capital;</li> <li>- A etapa de gaseificação da biomassa ainda requer otimização;</li> <li>- Grandes volumes de hidrogênio requeridos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto custo de produção dos álcoois, particularmente a partir da biomassa lignocelulósica;</li> <li>- Pequenas taxas de produção quando trabalhando com micro-organismos.</li> </ul>

Fonte: Guell, B. M. *et al.* (2012)

## 2.5 Rotas alternativas

Devido aos altos custos e a alta complexidade relacionada à produção de combustíveis alternativos de aviação *drop-in* e ao sucesso do uso do biodiesel no transporte terrestre, o uso de ésteres como potenciais substitutos ou aditivos para o querosene fóssil tem sido amplamente estudado. Algumas rotas alternativas às convencionais identificadas são a destilação de misturas de ésteres obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais e o uso de álcoois de cadeia curta para a esterificação de ácidos graxos.

### **2.5.1 Destilação molecular de ésteres**

A destilação de ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais leves tem se destacado, dentre as possíveis rotas alternativas para a produção de combustíveis de aviação, por gerar frações que se aproximam da faixa de destilação do querosene fóssil (LLAMAS *et al.*, 2012a; LLAMAS *et al.*, 2012b).

A destilação molecular (também conhecida com o “*short-path*”) é uma operação em alto vácuo baseada na diminuição da temperatura de ebulição das substâncias devido à redução na pressão. Como alternativa à destilação convencional, esse processo apresenta a vantagem de necessitar de um curto tempo de residência, permitindo exposição mínima do produto a ser destilado a altas temperatura e minimizando, conseqüentemente, a oxidação e deterioração das moléculas presentes. A destilação molecular tem sido amplamente utilizada na recuperação, purificação e concentração de substâncias termicamente sensíveis, como as de origem vegetal (MARTINELLO; HECKER; PRAMPARO, 2007; WANG *et al.*, 2009; AZCAN; YILMAZ, 2013; BORGARELLO *et al.*, 2015; YU; YUAN; ZENG, 2015).

Diferentemente da destilação tradicional, que se baseia nas diferenças entre as temperaturas de ebulição dos componentes de uma mistura, a destilação molecular se baseia nos vários caminhos livres médios das diferentes substâncias da mistura (LI; XU, 2014).

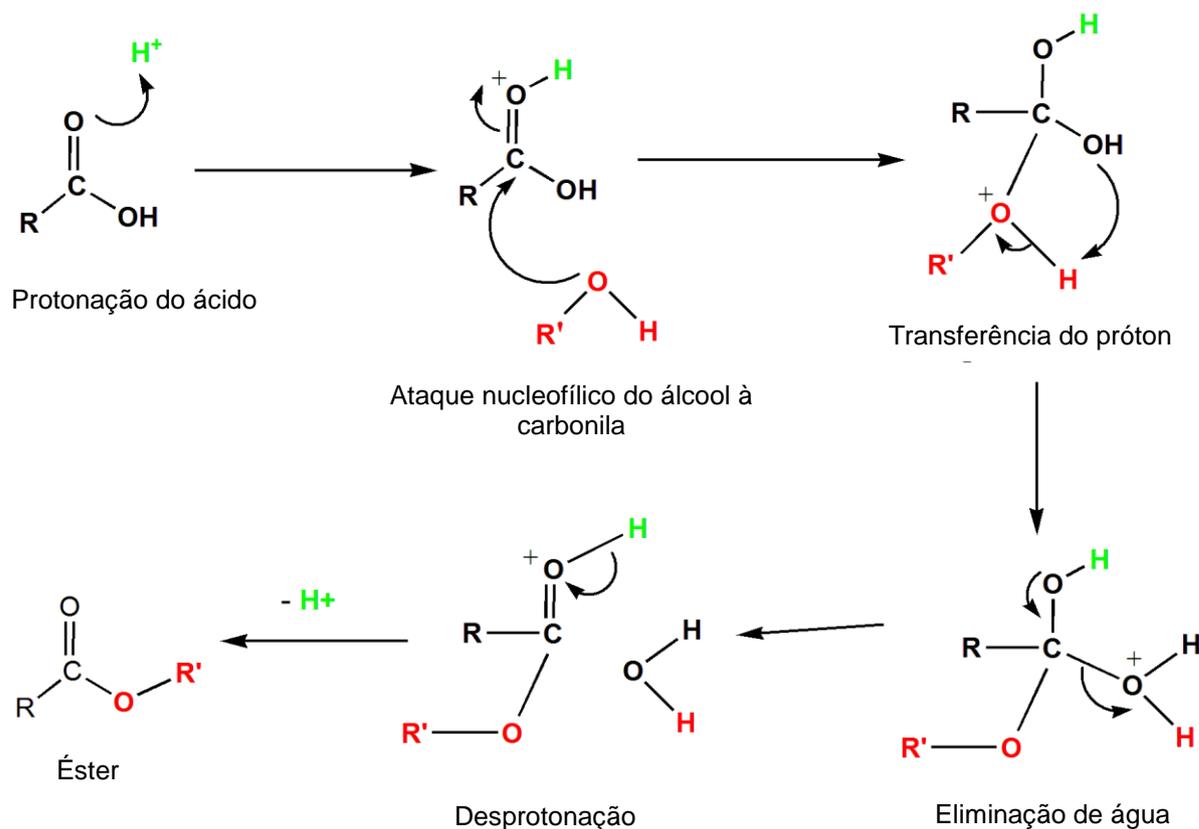
### **2.5.2 Reações de esterificação com álcoois diversos**

A reação entre um ácido graxo e um álcool na presença de um catalisador é chamada de esterificação. A esterificação é uma reação reversível e, portanto, seu progresso depende do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos.

Durante a reação de esterificação utilizando um catalisador ácido, o ácido graxo é protonado por um ácido de *Bronsted*, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila. Um intermediário tetraédrico é formado e ele, posteriormente, sofre um rearranjo, seguindo da perda de uma molécula de água e da formação de um éster. O mecanismo simplificado da reação de esterificação de um ácido graxo pode ser observado na Figura 2.4 (ACADEMY, 2018).

Os ésteres obtidos podem ser utilizados diretamente como potenciais alternativas aos combustíveis convencionais de aviação caso suas características sejam adequadas às regulamentações existentes. O principal empecilho, nesse contexto, está relacionado às propriedades a frio dessas moléculas.

Figura 2.4 – Mecanismo simplificado da reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Adaptado de Academy (2018).

Diversas estratégias têm sido adotadas para superar a limitação imposta pelas inadequadas propriedades a frio, como a mistura dos ésteres com combustíveis fósseis, a winterização para reduzir a quantidade de ésteres saturados e o uso de aditivos para o abaixamento da temperatura de cristalização (GIRALDO; RIOS; SUÁREZ, 2013). Outra importante estratégia para melhorar a performance a frio dos combustíveis líquidos constituídos de ésteres é o uso de álcoois de cadeia curta ramificados durante as reações de esterificação. Devido ao dificultado empacotamento molecular, esses álcoois reduzem a temperatura de congelamento, garantindo o fluxo do combustível de aviação alternativo em condições mais severas

(SILVA; CARDOSO; PASA, 2016).

## 2.6 Potenciais matérias primas para biocombustíveis

A existência de variadas rotas para a obtenção de combustíveis de aviação sintéticos permite que uma ampla diversidade de matérias primas possa ser adotada. Em geral, as matérias-primas mais utilizadas para esse fim são: óleos e gorduras vegetais, biomassa e resíduos/lixo.

Os óleos e as gorduras convertidos em biocombustíveis de aviação podem ter origens diversas, sendo extraídos, principalmente, de plantas oleaginosas e algas ou microalgas. Tendo em vista que nenhuma matéria-prima, sozinha, seria capaz de substituir os combustíveis derivados do petróleo, a grande diversidade de culturas oleaginosas desponta como grande vantagem do uso desse insumo. Inicialmente, o emprego de óleos de primeira geração, utilizados na alimentação (soja, palma, canola, coco, milho e outros), foi foco principal das pesquisas envolvendo biocombustíveis. Contudo, atualmente, novas culturas oleaginosas (jatropha, camelina e plantas halófitas) têm se destacado. As microalgas também têm recebido grande atenção devido ao alto teor de óleo, a reciclagem de CO<sub>2</sub> e a necessidade de áreas pequenas para seu crescimento (GUELL *et al.*, 2012).

Os insumos conhecidos como biomassa podem ser divididos em três tipos: açúcares, amidos e biomassa lignocelulósica. Os açúcares, em geral, são obtidos da cana de açúcar, da beterraba ou de frutas. Os amidos são extraídos do milho, da mandioca, de batatas ou de outras raízes. O terceiro tipo de biomassa, a biomassa lignocelulósica, é constituída de madeira e/ou de resíduos agrícolas e florestais (GUELL *et al.*, 2012).

Os resíduos utilizados como matérias primas proporcionam grandes vantagens, como o baixo preço, o baixo impacto ambiental e o fato de não competirem por áreas agriculturáveis. Além disso, eles estão amplamente disponíveis e não há necessidade de desenvolver uma infraestrutura diferenciada (CORTEZ *et al.*, 2014; TOOP *et al.*, 2014).

A combinação de diversas vantagens ambientais coloca o Brasil em uma boa posição sob a perspectiva de fornecimento de matérias primas para a obtenção de combustíveis de aviação renováveis. Como o Brasil apresenta condições altamente favoráveis para a produção agrícola (disponibilidade de água e terras, em

especial), a produção desses produtos a partir de resíduos é menos desenvolvida que em outros países. Por outro lado, questões relativas à competitividade entre o uso da terra para alimentação e para combustíveis também tem uma menor importância e um menor impacto na produção de biocombustíveis (CORTEZ *et al.*, 2014).

### **2.6.1 Babaçu**

No Brasil, um conjunto de oito espécies de palmeiras do gênero *Orbignya* e quatro do gênero *Attalea* são popularmente designadas babaçu, uma palmeira de grande porte nativa da região de transição entre a caatinga e a floresta amazônica. Dotada de frutos drupáceos com sementes oleaginosas das quais se extrai um óleo (representando cerca de 7% do peso total do fruto), o babaçu apresenta elevado potencial para a produção de biocombustíveis. Os principais componentes do óleo extraído são ácidos graxos saturados: ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico, sendo um óleo mais leve que a maioria dos outros óleos vegetais (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1984; LIMA *et al.*, 2007; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). Na Tabela 2.3 estão destacados os principais ácidos graxos presentes nesse óleo, bem como suas composições percentuais.

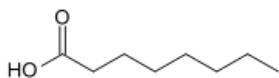
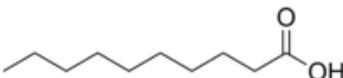
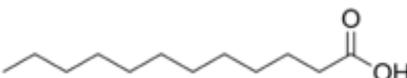
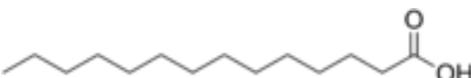
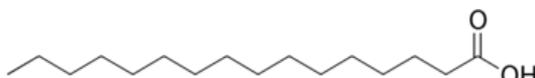
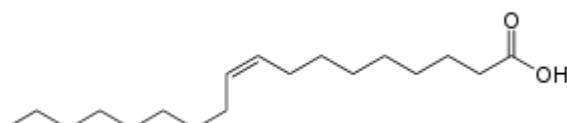
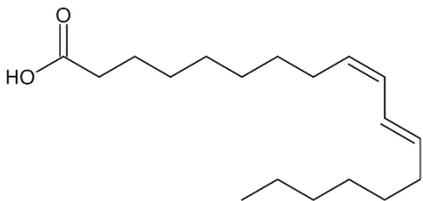
Além da produção de óleo, as outras partes do fruto do babaçu servem como matéria-prima para a produção de carvão, alcatrão, gás combustível e álcool, para fins energéticos, ou de amido, de elevado valor alimentício e industrial (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1984).

Os babaçuais brasileiros são mais comumente encontrados nas regiões Nordeste (maior produção de amêndoas e maior área ocupada com essa palmeira), Norte e Centro Oeste. Na região Sudeste, apenas o estado de Minas Gerais possui expressivas quantidades dessa árvore. O gênero *Orbignya* ocorre em outros países das Américas, como na Bolívia (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1984).

Por possuir uma alta capacidade de absorção de mão de obra (principalmente na entressafra das culturas tradicionais), o babaçu tem importância social elevada, sendo, em algumas regiões, a principal fonte de renda de diversas famílias (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1984; ROCHA,

2016). Não somente sua elevada área de abrangência (13 a 18 milhões de hectares em 279 municípios, situados em 11 Estados), mas também as inúmeras potencialidades e atividades econômicas relacionadas fazem com que a cadeia produtiva do babaçu seja uma das mais representativas do extrativismo vegetal brasileiro (VIANA, 1985; CARRAZZA; SILVA; ÁVILA, 2012).

Tabela 2.3 - Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos graxos	Fórmula estrutural	%
Ácido caprílico		6,8
Ácido cáprico		6,3
Ácido láurico		41,0
Ácido mirístico		16,2
Ácido palmítico		9,4
Ácido esteárico		3,4
Ácido oleico		14,2
Ácido linoleico		2,5
$\Sigma$ Ácidos saturados		83,3
$\Sigma$ Ácidos insaturados		16,7

Fonte: Adaptado de Carrazza, Silva e Ávila (2012).

Ademais, a boa capacidade de adaptação dessa planta torna seu uso

propício no reflorestamento de terras secas e pobres em nutrientes, garantindo melhorias na qualidade ambiental da região (ROCHA, 2016).

### **3 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ENRIQUECIDO EM ÉSTERES DE CADEIA CURTA OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO DE BABAÇU UTILIZANDO DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Neste capítulo será detalhada a primeira parte do estudo feito para a obtenção de um combustível alternativo de aviação, que consistiu na aplicação da destilação molecular para a produção de um biocombustível enriquecido em ésteres leves com cadeia carbônica de tamanho próximo a dos hidrocarbonetos presentes no querosene fóssil (C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>). Inicialmente, serão descritos os materiais utilizados e as metodologias adotadas e, em seguida, serão mostrados e discutidos os resultados alcançados. O foco principal será dado às variáveis relacionadas ao processo de destilação molecular e às propriedades das amostras obtidas, puras ou em misturas com o querosene mineral.

#### **3.1 Materiais e Métodos**

##### **3.1.1 Materiais**

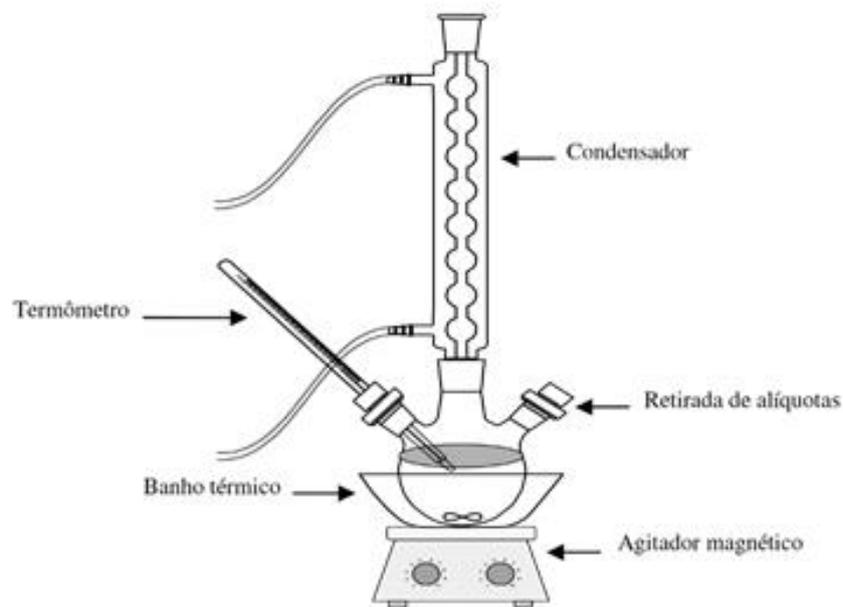
Para a realização dessa parte do estudo, foi usado óleo bruto de babaçu, sem nenhum processo de refino. Também foram empregados os seguintes reagentes de grau analítico: metanol (Synth – Brasil; >99,8% g/g), hidróxido de sódio (Synth – Brasil; 99,5% g/g), etanol (Synth – Brasil; >99,8% g/g) e ácido sulfúrico (Vetec Química – Brasil). A amostra de querosene fóssil utilizada foi gentilmente cedida pela Petrobras – Petróleo Brasileiro S. A. (Brasil).

##### **3.1.2 Reação de transesterificação**

O hidróxido de sódio e o metanol anidro foram pré-misturados a 40 °C até a dissolução completa. Em seguida, a solução do metóxido correspondente foi adicionada ao óleo de babaçu previamente aquecido a 60 °C. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de três bocas conectado a um condensador de refluxo. A agitação foi realizada utilizando um agitador magnético e a temperatura foi controlada por um banho de glicerina a 60 °C (± 5 °C). Foi adotada uma razão molar 6:1 de metanol para óleo e uma concentração de catalisador de 1% g/g (NaOH).

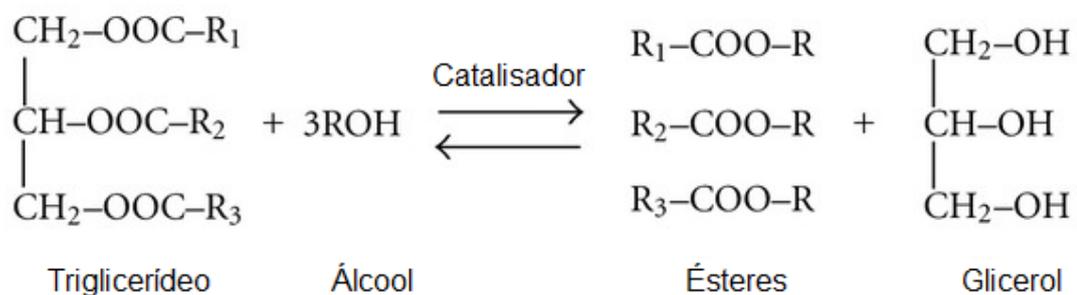
Após 60 min, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação à temperatura ambiente (25 °C) para permitir a separação de fases entre ésteres e glicerina, de acordo com Paiva *et al.* (2013). Um esquema do sistema reacional utilizado está ilustrado na figura 3.1, enquanto uma reação genérica de transesterificação está mostrada na figura 3.2.

Figura 3.1 - Esquema do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação.



Fonte: Saboya (2012).

Figura 3.2 – Reação genérica de transesterificação.



Fonte: Adaptado de Koohikamali, Tan e Ling (2012).

### 3.1.3 Destilação molecular

As frações de biocombustível leve foram obtidas por destilação molecular dos ésteres metílicos (do inglês: *fatty acid methyl esters*, FAME) de babaçu. Um destilador Kugelrohr (Sigma-Aldrich - EUA), mostrado na Figura 3.3, foi conectado a uma bomba de alto vácuo (Edwards - Reino Unido) operando em uma pressão de vácuo de  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar. A destilação foi realizada em diferentes temperaturas entre 100 °C e 200 °C durante uma hora. A duração do processo de destilação e a faixa de temperatura em que o estudo foi realizado foram escolhidas com base em experimentos preliminares de avaliação que mostraram que, para todas as temperaturas, o período de uma hora era suficiente para garantir que a separação fosse concluída. Além disso, os mesmos experimentos prospectivos também proporcionaram outras observações importantes: a recuperação de produtos a temperaturas abaixo de 100 °C foi dificultada pelo pequeno volume de destilado que ficava retido nas paredes dos balões e no *trap* da bomba de vácuo; já para temperaturas acima de 200 °C, a evaporação de toda a amostra alimentada foi observada, não sendo possível a separação dos ésteres de cadeia longa e, portanto, não sendo possível a utilização para esse estudo.

Figura 3.3 – Kugelrohr.

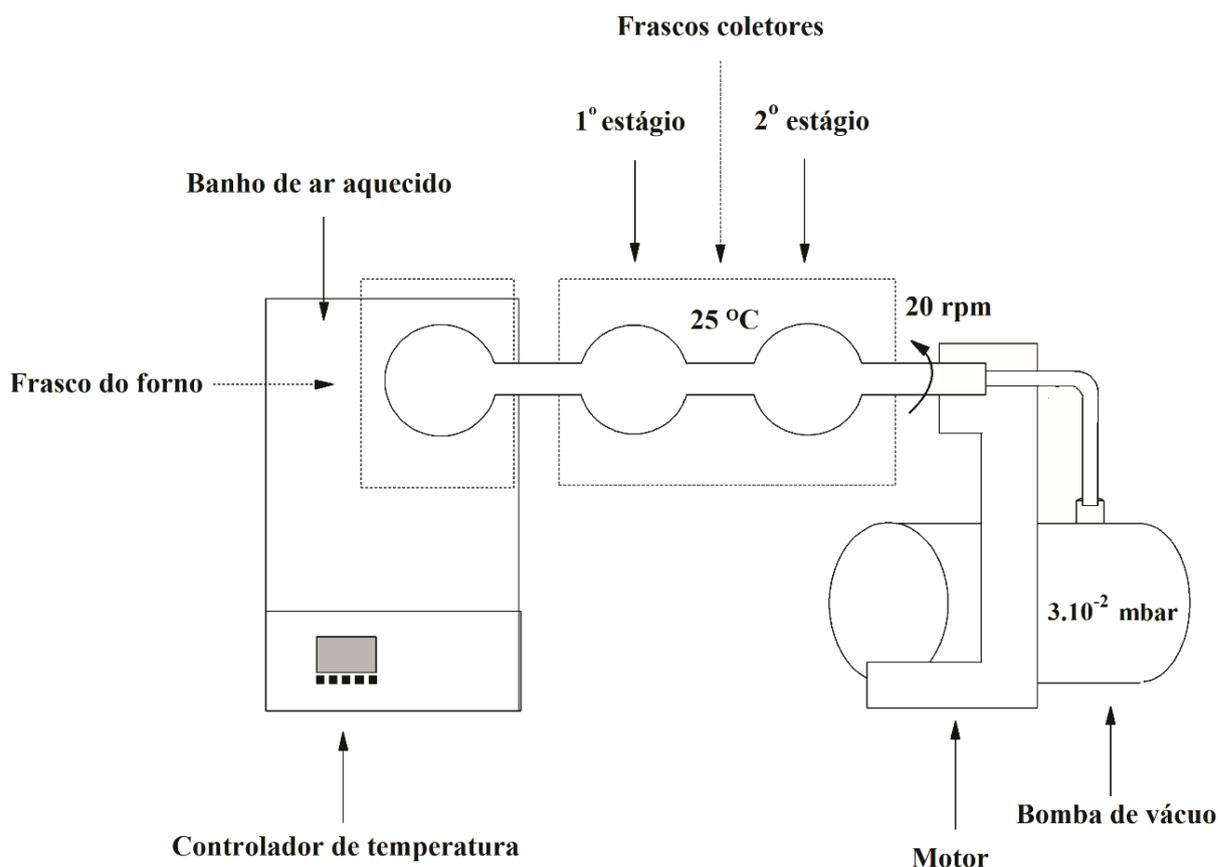


Fonte: Sigma-Aldrich

Os ésteres metílicos de babaçu (aproximadamente 50g) foram adicionados em um balão de fundo redondo de 500 mL inserido em um banho de ar

aquecido à temperatura escolhida, controlada pelo controlador digital de temperatura do Kugelrohr. Para garantir um aquecimento uniforme, o sistema foi submetido a uma rotação contínua de 20 rpm. Com a rotação, a amostra de FAMEs distribuiu-se sobre a superfície do balão aquecido pela ação da força centrífuga, formando uma fina película e, conseqüentemente, facilitando o processo de evaporação. A cada temperatura, a fração de biocombustível destilada foi coletada nos frascos receptores adjacentes, horizontalmente posicionados fora do banho de ar à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Por convenção, o primeiro estágio do destilador corresponde ao primeiro frasco receptor, enquanto o segundo estágio corresponde ao segundo frasco. O aparato experimental está representado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Estrutura do destilador molecular.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.1.4 Análise composicional

Os perfis cromatográficos dos produtos destilados foram obtidos usando um cromatógrafo a gás Varian modelo 450 GC (EUA) acoplado a um detector por ionização de chama, equipado com uma coluna capilar CP-Sil 5 CB (comprimento 25 m, diâmetro interno 0,25 mm). A temperatura da coluna foi programada para iniciar a 40 °C (isotérmica durante 0,5 min), com um aumento de 25 °C/min até 195 °C. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 205 °C a uma taxa de 3 °C/min seguido por um incremento de 8 °C/min até 230 °C (isotérmico durante 1 min). As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas para 250 °C. Foi adotada uma pressão, na cabeça da coluna de 5 psig e uma razão de *split* de 1:150. As vazões do detector, em mL/min, foram 30, 25 e 300 para hidrogênio, nitrogênio e ar sintético, respectivamente. A composição de ésteres nas amostras analisadas foi definida a partir da razão direta entre áreas dos picos equivalentes a cada éster e a área total de picos.

### 3.1.5 Propriedades físico-químicas

As densidades e as viscosidades cinemáticas das amostras foram ambas medidas utilizando um viscodensímetro digital Anton Paar SVM 3000-Stabinger (Áustria), de acordo com as normas ASTM D-445 e ASTM D-7042. O ponto de fluidez foi obtido de acordo com a norma ASTM D-97 utilizando o equipamento CPP 5 Gs da Grabner Instruments (Áustria).

O índice de acidez foi estimado usando o método oficial da AOCS Cd 3d-63, que indica a massa de KOH necessária para neutralizar 1 g da amostra analisada, de acordo com a equação 3.1, onde IA (mg KOH/g) corresponde ao índice de acidez; V (mL) ao volume de hidróxido de potássio necessário para titular a amostra; f é o fator de correção para a solução de hidróxido de potássio;  $C_{\text{KOH}}$  (mol/L) é a concentração da solução de hidróxido; 56,11 corresponde à massa molar do hidróxido de potássio e m (g) é a massa utilizada da amostra.

$$IA = \frac{V \times f \times C_{\text{KOH}} \times 56,11}{m} \quad (3.1)$$

O poder calorífico superior (PCS) das amostras foi determinado com base na norma ASTM D-4809, usando uma bomba calorimétrica modelo C1, marca IKA (Alemanha), equipada a uma unidade de abastecimento de água de refrigeração modelo KV 600 NR, da mesma marca. O poder calorífico inferior (PCI) foi estimado de acordo com a equação 3.2:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 0,212 \times \text{H} - 0,0245 \times \text{M} - 0,008 \times \text{J} \quad (3.2)$$

onde M é o percentual de umidade e H e J são os percentuais de hidrogênio e oxigênio na composição da amostra, respectivamente (GARG; KAZUNARI; PULLES, 2006). Nesse estudo, a umidade foi desconsiderada, uma vez que as amostras foram previamente submetidas a um processo de destilação a alto vácuo, provavelmente reduzindo o teor de umidade para um valor insignificante. Além disso, os percentuais de hidrogênio e de oxigênio do querosene mineral determinados por Llamas *et al.* (2012a) foram utilizados para estimar PCI do querosene mineral utilizado nesse estudo.

### **3.1.6 Misturas**

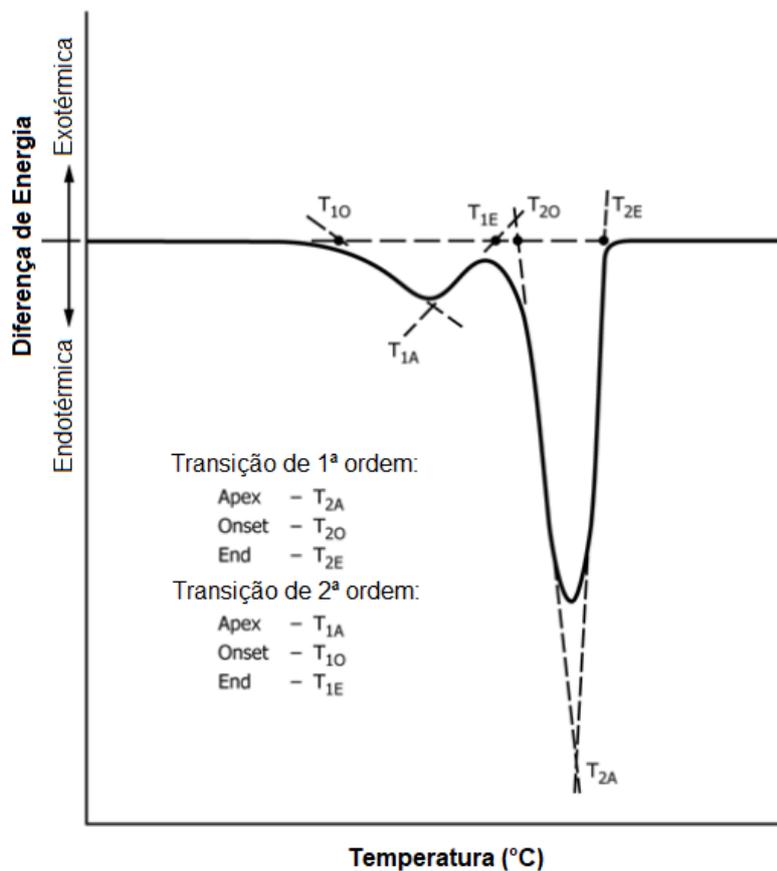
Para avaliar os efeitos da adição gradual do combustível renovável produzido ao querosene fóssil comercial, a amostra mais promissora obtida no procedimento de destilação molecular foi misturada ao querosene em diferentes concentrações. O processo ocorreu sob agitação magnética para assegurar uma mistura homogênea e as misturas foram preparadas com frações mássicas de combustível fóssil de 1%, 3%, 5%, 10%, 20%, 35%, 50%, 65%, 80%, 90%, 95%, 97% e 99%, valores escolhidos arbitrariamente.

### **3.1.7 Análise do comportamento a frio por DSC**

A temperatura inicial de congelamento ( $T_{\text{onset}}$ ) das amostras foi determinada por Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês: *differential scanning calorimetry*, DSC), utilizando uma metodologia adaptada a partir da norma ASTM D4419 (Mettler Toledo DSC 1 Star System, EUA). Cinco miligramas da

amostra estudada foram adicionados a um cadinho selado de 40  $\mu\text{l}$  sob um fluxo de 50 mL/min de nitrogênio. Nesse método, resfriamento e aquecimento foram realizados entre -30 e 20  $^{\circ}\text{C}$  usando uma taxa de 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Na figura 3.5 é possível observar um diagrama esquemático auxiliar para a interpretação dos resultados obtidos nas curvas de DSC.

Figura 3.5 – Esquema genérico para curva de DSC.



Fonte: Adaptado da norma ASTM D4419.

### 3.1.8 Cálculo de desvios

Os erros envolvidos nas análises realizadas nessa etapa do estudo foram calculados por meio do desvio padrão ( $\sigma$ ), que expressa o grau de dispersão de um conjunto de dados. O desvio padrão foi calculado a partir da equação 3.3.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M_A)^2}{n}} \quad (3.3)$$

onde  $x_i$  indica o valor na posição  $i$  no conjunto de dados,  $M_A$  representa a média aritmética de todos os dados e  $n$  corresponde à quantidade de dados.

## 3.2 Resultados e discussão

### 3.2.1 Propriedades físico-químicas dos ésteres de babaçu

Os FAMES obtidos a partir do óleo de babaçu foram avaliados quanto à densidade, ao ponto de fluidez, à viscosidade cinemática, à temperatura de congelamento, ao índice de acidez e ao teor de ésteres (ver Tabela 3.1).

O perfil de composição dos FAMES também é relatado na Tabela 3.1. O laurato de metila e o miristato de metila são contabilizados como os principais constituintes da amostra, conforme esperado, uma vez que tanto o ácido láurico como o ácido mirístico são, geralmente, os principais ácidos graxos presentes no óleo de babaçu. A partir da análise composicional, é possível inferir que o produto obtido da transesterificação do óleo de babaçu é adequado para a produção de um combustível renovável com propriedades comparáveis as de um combustível alternativo de aviação, uma vez que é rico em ésteres metílicos leves que estão dentro da faixa de carbonos do querosene fóssil e, ainda, que a quantidade desses ésteres pode ser enriquecida por destilação molecular.

As diferenças de composição encontradas ao comparar os ácidos graxos de babaçu descritos na tabela 2.3 (encontrada no capítulo 2) com os FAMES obtidos nesse estudo podem ser devidas à origem natural do óleo ou ao processo de transesterificação ao qual o óleo foi submetido.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas e composição dos ésteres de babaçu utilizados como material de partida para a destilação

<b>Propriedades físico-químicas</b>	<b>FAMEs de Babaçu</b>
Ponto de fluidez (°C)	-3
Temperatura de congelamento (°C)	-6,7
Densidade a 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,873
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,24
Teor de ésteres (%)	97,0
<b>Composição dos FAMEs (g/g %)</b>	
Ácido capróico (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )	0,44
Ácido caprílico (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> )	6,76
Ácido cáprico (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	5,66
Ácido láurico (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> )	45,41
Ácido mirístico (C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> )	16,51
Ácido palmítico (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	8,68
Ácido esteárico/oleico/linoleico (C <sub>18</sub> H <sub>36/34/32</sub> O <sub>2</sub> )	13,73
Ácido araquidônico (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> )	0,17

Fonte: dados da pesquisa.

### **3.2.2 Avaliação das amostras de biocombustíveis obtidas por destilação molecular**

Os FAMEs de babaçu obtidos foram encaminhados à etapa de destilação molecular, realizada a diferentes temperaturas entre 100-200 °C e sob alto vácuo. No final desse processo, foram avaliadas as quantidades e composições das três frações recuperadas (fundo, estágio 1 e estágio 2; ver Figura 3.4).

As quantidades, em termos de fração mássica da alimentação, são mostradas na Tabela 3.2, para cada temperatura e cada estágio. A quantidade de ésteres que permanece no fundo do destilador (frasco do forno) diminui com o aumento da temperatura, conforme esperado, uma vez que um maior número de ésteres é evaporado à medida que a temperatura aumenta.

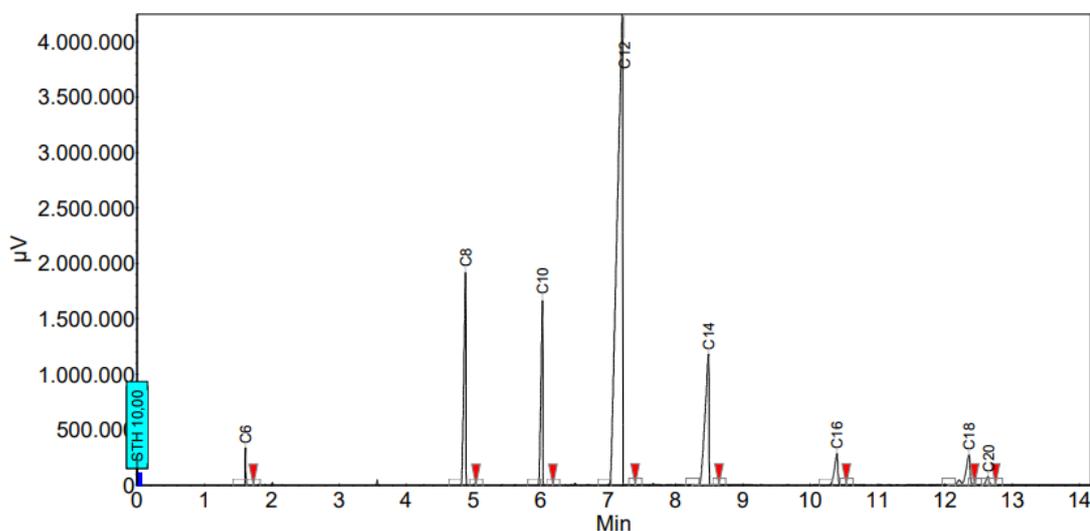
Tabela 3.2 – Quantidades obtidas após a destilação (% da alimentação).

Temperatura (°C)	Quantidades obtidas após a destilação (% da alimentação)		
	Fundo (frasco do forno)	1° estágio	2° estágio
100	60,62	39,38	-
120	35,01	57,89	7,20
140	11,91	68,18	19,91
160	7,70	73,41	18,89
180	4,45	73,48	22,07
200	1,54	70,64	27,83

Fonte: dados da pesquisa.

Os perfis de ésteres para todas as amostras coletadas no 1° estágio e no 2° estágio do processo de destilação molecular foram obtidos a partir de cromatografia gasosa (cromatograma exemplo ilustrado na figura 3.6) e todos os resultados foram dispostos na Tabela 3.3.

Figura 3.6 – Cromatograma do produto obtido no 1° estágio de destilação a 140 °C.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 3.3 – Perfil de composição de ésteres das amostras obtidas após destilação em diferentes temperaturas (g/g %).

Temperatura (°C)	Estágio	Éster C6	Éster C8	Éster C10	Éster C12	Éster C14	Éster C16	Ésteres C18	Éster C20
<b>100</b>	1°	0,60	10,67	11,59	68,84	7,51	0,79	-	-
	2°	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>120</b>	1°	0,48	5,75	6,68	65,03	17,06	3,15	1,58	0,27
	2°	0,57	11,37	9,38	65,78	10,49	1,60	0,82	-
<b>140</b>	1°	0,53	2,58	4,08	44,09	20,77	11,08	14,37	2,48
	2°	0,57	10,02	8,03	63,14	12,13	2,49	3,07	0,58
<b>160</b>	1°	0,82	4,46	5,84	50,37	16,45	7,66	12,13	2,27
	2°	0,50	7,47	5,37	55,99	17,40	5,53	6,57	1,16
<b>180</b>	1°	0,90	5,15	6,47	53,06	16,14	6,60	9,85	1,83
	2°	0,50	5,54	4,52	52,16	19,33	7,60	8,82	1,53
<b>200</b>	1°	0,74	3,33	5,54	49,93	16,02	7,64	13,97	2,81
	2°	0,52	7,14	4,01	41,58	19,05	10,28	14,70	2,71

Fonte: dados da pesquisa.

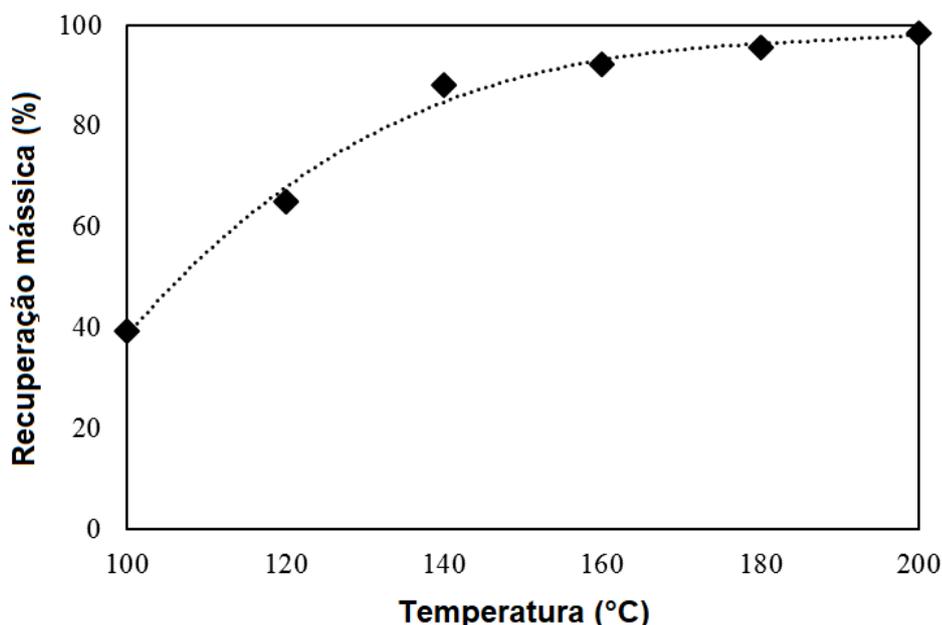
Novamente, o laurato de metila e o miristato de metila são predominantes, mostrando valores tipicamente aumentados quando comparados à amostra de FAMES original. Este é um resultado muito relevante, considerando que a obtenção de um produto enriquecido em ésteres leves na faixa C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> é um dos objetivos desta pesquisa. No entanto, para melhor avaliar essa metodologia alternativa para produção de biocombustíveis, alguns outros parâmetros foram definidos em termos de quantidades e composições.

A fração mássica obtida no 1° e 2° estágios juntos (excluindo o fundo) será definida como recuperação mássica, explicitada na equação 3.4:

$$\text{Recuperação mássica (\%)} = \frac{(S1 + S2)}{F} \times 100 \quad (3.4)$$

onde  $F$  é a quantidade alimentada no destilador (g) e  $S1$  e  $S2$  são as quantidades (g) obtidas no 1° e no 2° estágio, respectivamente. A recuperação mássica aumenta com o aumento da temperatura e se aproxima de 100% em temperaturas acima de 140 °C, conforme mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Recuperação mássica do processo para cada temperatura ( $\sigma = 0,14$ ).



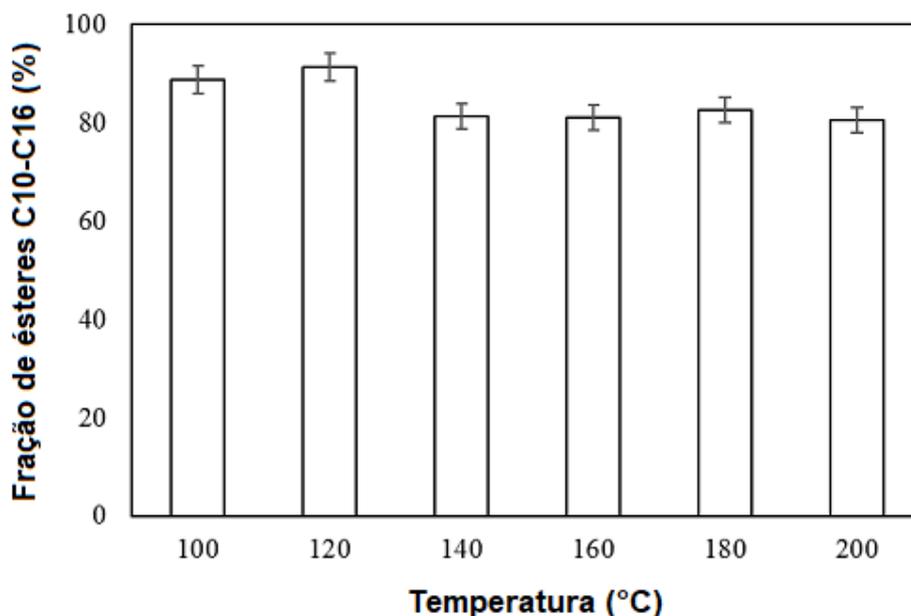
Fonte: elaborada pela autora.

Em termos de composição, a faixa de ésteres  $C_{10}$ - $C_{16}$  foi selecionada para representar o comportamento de destilação de um combustível renovável com propriedades similares àsquelas do combustível convencional de aviação. Os ésteres  $C_6$  e  $C_8$  não foram incluídos no intervalo selecionado porque, embora sejam ésteres leves, são moléculas lineares saturadas que podem piorar o comportamento a frio do combustível visado. Além disso, a faixa de ésteres escolhida foi limitada a  $C_{16}$  porque a inclusão de ésteres de cadeia carbônica longa aproximaria as propriedades avaliadas das propriedades do biodiesel convencional. As amostras obtidas no 1° e no 2° estágios combinados, para cada temperatura, possuem teor de ésteres na faixa  $C_{10}$ - $C_{16}$  conforme mostrado na Figura 3.8.

Para todas as temperaturas avaliadas foram obtidas amostras com composições de  $C_{10}$ - $C_{16}$  superiores a 80%. A destilação a 120 °C produziu a amostra com teor de ésteres  $C_{10}$ - $C_{16}$  mais elevado dentre todas as amostras obtidas. Nota-

se, também, que os teores de C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> dos produtos mostraram uma tendência constante a temperaturas acima de 120 °C.

Figura 3.8 – Teor de ésteres na faixa C10-C16 para cada temperatura de destilação.



Fonte: elaborada pela autora.

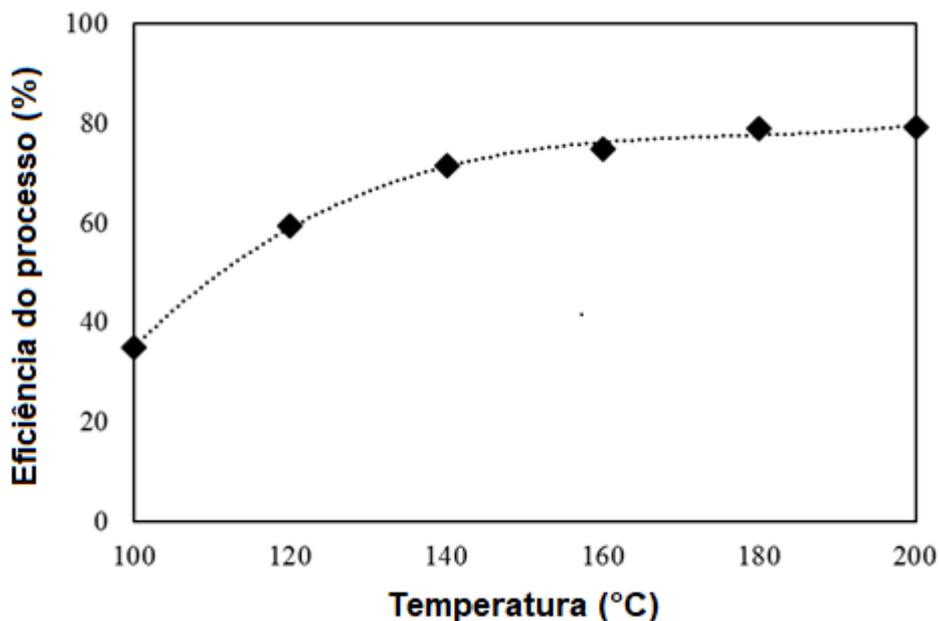
A partir dos dois parâmetros previamente descritos (recuperação mássica e teor de ésteres C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>), uma eficiência de processo ( $\eta$ ) pode ser definida conforme mostrado na equação 3.5:

$$\eta (\%) = \frac{\text{Recuperação mássica (\%)} \times \text{teor de ésteres C}_{10} - \text{C}_{16} (\text{g/g \%})}{100} \quad (3.5)$$

Esse novo parâmetro representa a contribuição combinada dessas duas variáveis previamente definidas, composição de ésteres e recuperação mássica. A composição dos ésteres é responsável pelas propriedades físico-químicas do produto desejado. Além disso, considerando que a matéria-prima é o principal fator de custo da indústria de biocombustíveis, a recuperação mássica é muito importante, sendo, conseqüentemente, a principal condição de viabilidade de uma nova rota de produção. A Figura 3.9 mostra o aumento da eficiência do processo com o incremento da temperatura. Verifica-se que, a temperaturas acima de 140 °C, os valores de  $\eta$  estão em torno de 70%. Assim, considerando este parâmetro, o fato

de que as temperaturas mais altas podem aumentar a possibilidade de degradação térmica dos produtos e que temperaturas operacionais mais elevadas exigem investimentos mais elevados da indústria, a temperatura operacional de 140 °C foi selecionada como a condição operacional mais promissora para obtenção de um produto para posterior mistura com querosene fóssil. Desse modo, o experimento a 140 °C foi reproduzido nas mesmas condições anteriores para obter uma quantidade de biocombustível suficiente para a etapa seguinte do estudo (em torno de 350 g).

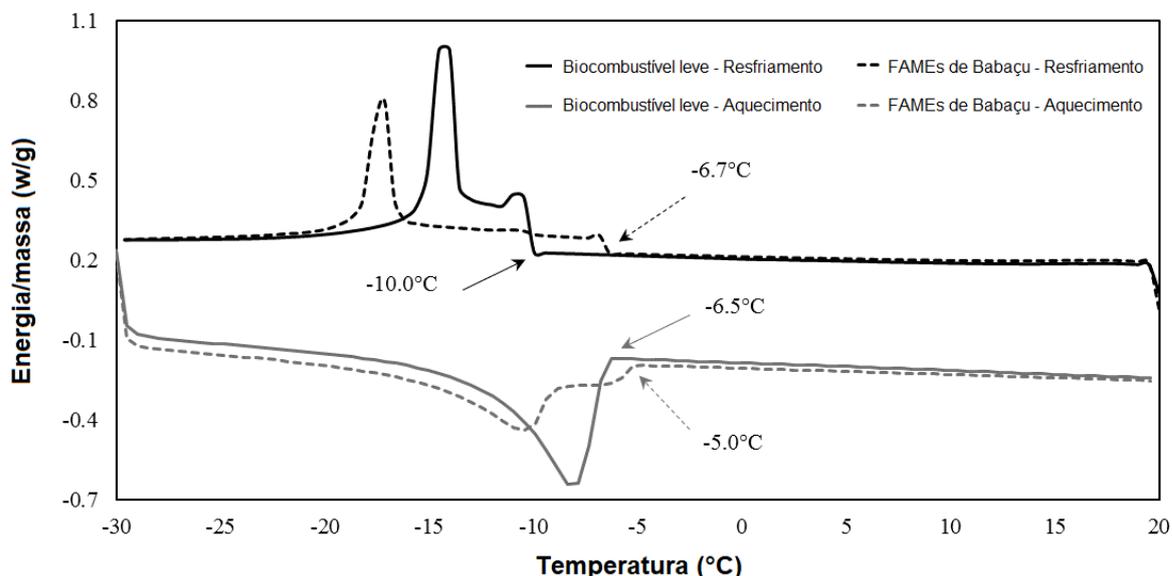
Figura 3.9 – Eficiência do processo para cada temperatura ( $\sigma = 0,12$ ).



Fonte: elaborada pela autora.

A análise de DSC do biocombustível leve obtido a 140 °C e dos FAMES de babaçu utilizados como matéria-prima são mostrados na Figura 3.10, com estimativas de -10,0 °C e -6,7 °C, respectivamente, para as suas temperaturas de congelamento durante a etapa de resfriamento e de -6,5 °C e -5,0 °C, respectivamente, para a etapa de aquecimento. As diferenças entre as temperaturas obtidas durante as etapas de resfriamento e aquecimento estão dentro do intervalo de 6,0 °C, conforme recomendado pela norma ASTM D2386. A redução da temperatura de congelamento é um resultado importante, considerando a possível aplicação desse produto como combustível alternativo para aviação.

Figura 3.10 – Curva de DSC das amostras de biocombustível e dos FAMEs de babaçu.



Fonte: elaborada pela autora.

A composição e as propriedades físico-químicas do biocombustível leve de babaçu obtido a 140 °C são relatadas na Tabela 3.4. Em geral, os valores obtidos nesse estudo são semelhantes aos relatados anteriormente para alguns combustíveis alternativos propostos para aviação (LLAMAS *et al.*, 2012a; LLAMAS *et al.*, 2012b; SOUSA; CARDOSO; PASA, 2016; SAIFUDDIN *et al.*, 2016). No entanto, a recuperação mássica obtida neste estudo é substancialmente mais elevada que a dos outros estudos comparados, que não usaram destilação molecular, mostrando uma grande vantagem desse processo. Além disso, o teor dos principais componentes da mistura de FAMEs de babaçu (laurato de metila e miristato de metila) foi substancialmente enriquecido, conforme observado anteriormente. Pode-se notar, ainda, que algumas propriedades críticas mostradas para os biocombustíveis obtidos pelos outros autores na Tabela 3.4 (especialmente temperaturas de congelamento, densidades e poderes caloríficos) são aproximadas. Portanto, dadas todas essas observações positivas, deve ser considerado o desempenho do produto obtido nesse estudo em misturas com querosene fóssil, seguindo uma tendência global para biocombustíveis de aviação.

Tabela 3.4 – Propriedades físico-químicas de combustíveis alternativos de aviação.

Propriedades	Nesse estudo	Biocombustível de babaçu Llamas <i>et al.</i> (2012a)	Biocombustível de coco Llamas <i>et al.</i> (2012b)	Biocombustível de palma Llamas <i>et al.</i> (2012b)	Biocombusível de palmiste Sousa; Cardoso; Pasa, (2016)	Biocombustível de coco Saifuddin <i>et al.</i> (2016)	Querosene fóssil
Recuperação mássica (%)	88,1	73,3	81,8	40,8	-	65,0	-
Temperatura de congelamento (°C)	-10,0	-	-	-15,0	7,0	10,2	-42,5 - Llamas <i>et al.</i> (2012b)
Densidade a 15 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,875	0,874	-	0,867	-	0,768	0,806
Viscosidade cinemática a 20 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3,9	-	-	-	-	-	1,84
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	2,6	2,13	-	-	13,0	-	1,34
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,20	0,033	-	-	-	-	0,015
Poder calorífico superior - PCS (MJ/kg)	38,1	37,4	37,7	37,6	-	-	46,3
Poder calorífico inferior - PCI (MJ/kg)	35,4 <sup>a</sup>	34,9	35,1	34,9	33,0	-	43,3 <sup>a</sup>
Teor de ésteres C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> (%)	81,32	86,72	82,70	96,40	-	-	-

<sup>a</sup> Estimada usando a eq. 3.2.

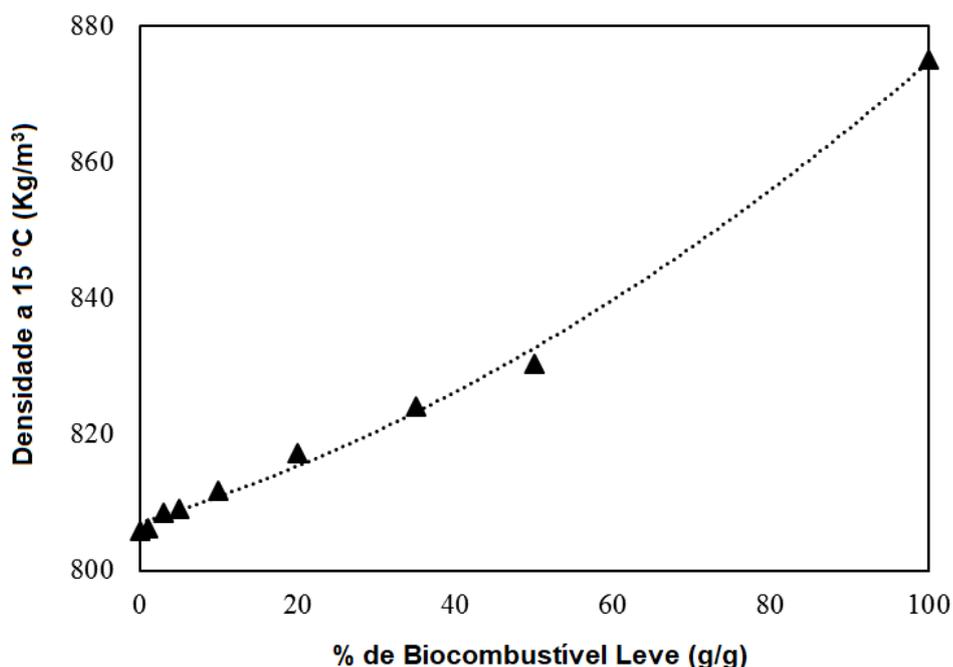
Fonte: elaborada pela autora.

### 3.2.3 Avaliação das misturas de biocombustível com querosene fóssil

A amostra do biocombustível obtido após a destilação molecular a 140 °C foi misturada com querosene fóssil em diferentes concentrações variando de 1% a 99% em massa. O impacto da adição do biocombustível de babaçu na densidade a 15 °C, nos poderes caloríficos, na temperatura de congelamento e no ponto de fluidez das misturas com querosene mineral é relatado nas Figuras 3.11-3.14, respectivamente.

A Figura 3.11 mostra que misturas até cerca de 55% g/g do biocombustível estão de acordo com o limite para densidade a 15 °C, determinado na Especificação Padrão para Combustíveis de Turbina de Aviação - ASTM D1655-17a (775 a 840 kg/m<sup>3</sup>).

Figura 3.11 – Densidade a 15 °C das misturas com querosene fóssil ( $\sigma = 0,5$ ).

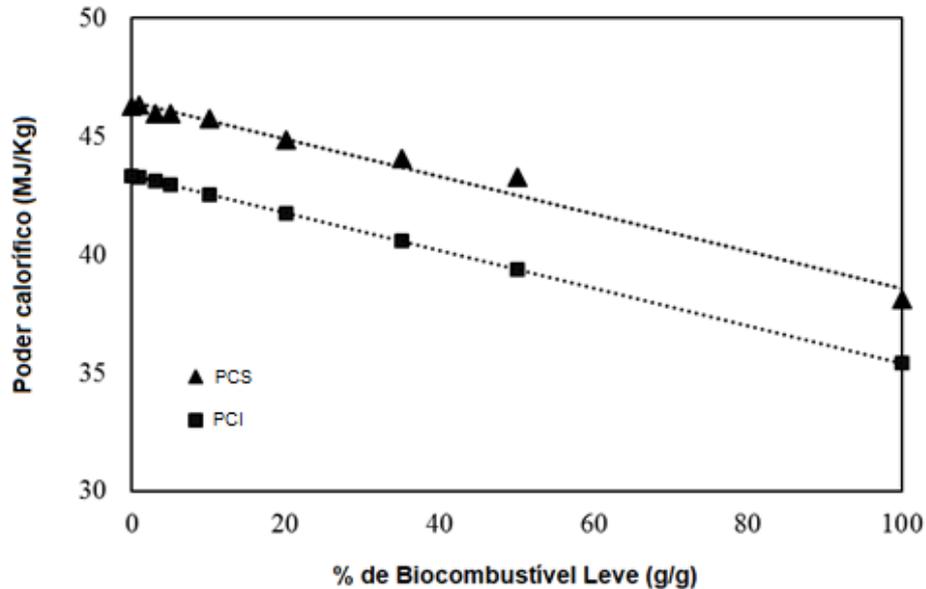


Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 3.12 mostra que apenas misturas até cerca de 6,0% g/g de biocombustível compreendem a especificação para poder calorífico inferior (PCI) para combustível de aviação (min 42,8 MJ/kg). As moléculas de éster têm oxigênio em sua composição e, conseqüentemente, valores elevados para o PCI não são, de fato, esperados. Um comportamento semelhante foi relatado por Llamas *et al.* para

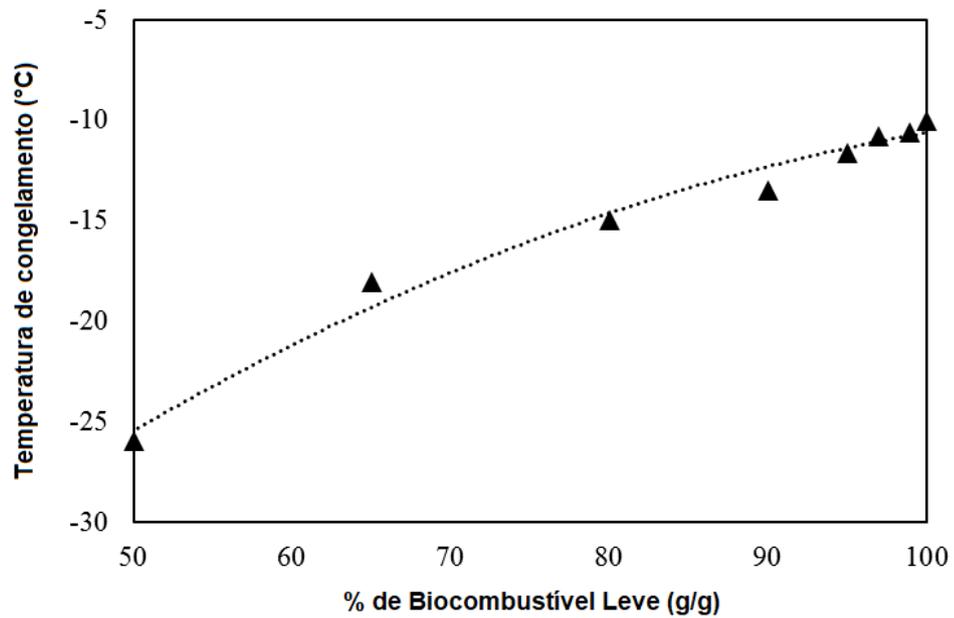
vários FAMES destilados misturados a querosene mineral (LLAMAS *et al.*, 2012a; LLAMAS *et al.*, 2012b)

Figura 3.12 – Poderes caloríficos das misturas com querosene fóssil ( $\sigma = 0,1$ ).



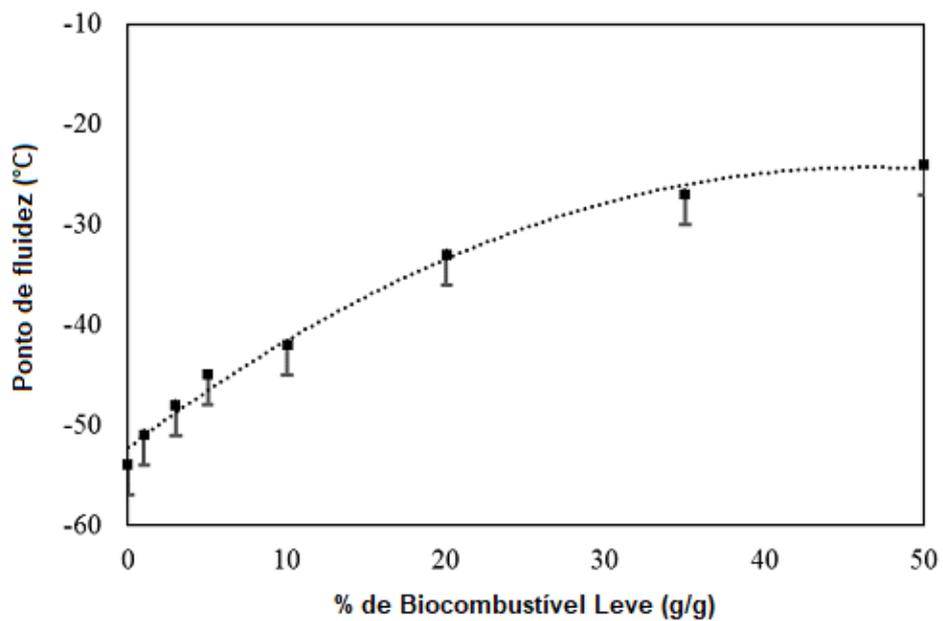
Fonte: elaborada pela autora.

Para avaliar o comportamento a frio das misturas, os resultados para temperaturas de congelamento e pontos de fluidez são relatados nas Figuras 3.13 e 3.14, respectivamente. Segundo as normas ASTM D97-16 e ASTM D2386-15e1, a temperatura de congelamento é a temperatura mais baixa na qual um combustível permanece livre de cristais sólidos e o ponto de fluidez é a temperatura mais baixa na qual os cristais formados impedem o fluxo do combustível. Nota-se, a partir da análise da Figura 3.13 que as temperaturas de congelamento das misturas são menores quando a quantidade de biocombustível é maior. Pela tendência da curva observada, misturas com até cerca de 23% g/g de biocombustível provavelmente ainda alcançariam o valor especificado para combustível da aviação (máx -47 °C). Embora um valor limite não seja especificado para o ponto de fluidez pela ASTM D1655-17a, pode ser observado na Figura 3.14 que o efeito da adição do biocombustível ao querosene fóssil nessa propriedade mostra certa similaridade com o efeito observado para a temperatura de congelamento.

Figura 3.13 – Temperatura de congelamento das misturas ( $\sigma = 0,05$ ).

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 3.14 – Ponto de fluidez das misturas com querosene fóssil.



Fonte: elaborada pela autora.

## 4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÉSTERES OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM DIFERENTES ÁLCOOIS

Neste capítulo será descrita e discutida a segunda parte deste estudo, que consistiu na esterificação de ácidos graxos de babaçu com variados álcoois lineares e ramificados para a obtenção de ésteres com melhores propriedades em relação ao produto final produzido na primeira parte do estudo. Embora o foco principal seja o melhoramento de propriedades a frio, também foram estudadas outras propriedades físico-químicas, como densidade, viscosidade e poder calorífico superior.

### 4.1 Materiais e métodos

#### 4.1.1 *Materiais*

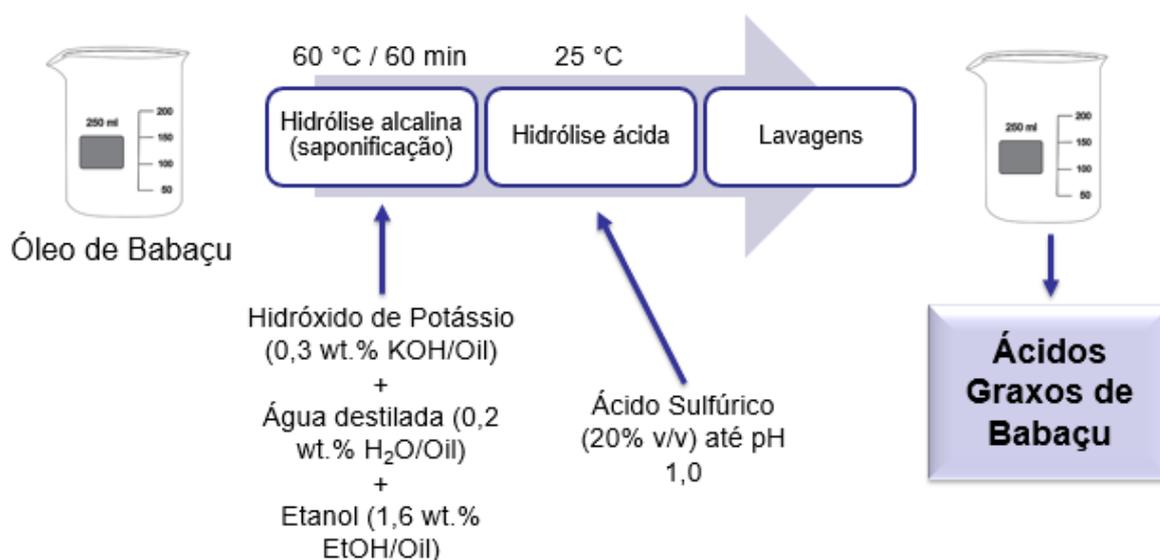
Para a execução deste estudo, foi utilizado óleo de babaçu comercial da marca Novo Nilo (Brasil). Também foram empregados os seguintes reagentes de grau analítico: metanol (Synth – Brasil; >99,8% g/g), etanol (Synth – Brasil; >99,8% g/g), propanol (Acros Organics – Bélgica; >99% g/g), isopropanol (Synth – Brasil; >99,5% g/g), isobutanol (Vetec Química – Brasil; >99% g/g), álcool isoamílico (Acros Organics – Bélgica; >98% g/g), 2-etil-hexanol (Sigma-Aldrich – EUA; >99,6% g/g), hidróxido de potássio (Vetec Química – Brasil; >85% g/g), ácido sulfúrico (Vetec Química – Brasil; 95-99% g/g) e ácido p-toluenosulfônico (Vetec Química – Brasil; 98,5% g/g).

#### 4.1.2. *Obtenção de ácidos graxos a partir do óleo de babaçu*

Para obtenção dos ácidos graxos utilizados como matéria-prima para as reações de esterificação, o óleo de babaçu foi submetido a uma hidrólise alcalina (saponificação) seguida de uma hidrólise ácida. Inicialmente, o óleo foi reagido com hidróxido de potássio (0,3% g/g KOH/Óleo), água destilada (0,2% g/g H<sub>2</sub>O/Óleo) e etanol (1,6% g/g EtOH/Óleo) em um balão com agitação vigorosa por 60 minutos a 60 °C (± 5 °C). Em seguida, após a mistura obtida ter sido resfriada à temperatura ambiente (25 °C), foram adicionados volumes de 20 mL de uma solução de ácido

sulfúrico (20% v/v) até ser atingido pH 1,0, para garantir a liberação completa dos ácidos graxos dos seus respectivos sais alcalinos (sabões). Por fim, a mistura foi decantada e a fase correspondente aos ácidos graxos foi submetida a lavagens com água destilada (3:1 vol.) até ser medido um pH entre 6 e 7. O processo de obtenção de ácidos graxos foi adaptado dos estudos de Schroeder (2013) e de Lima e Fernandes (2015). Um esquema simplificado do procedimento adotado está mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Processo para obtenção de ácidos graxos de babaçu.



Fonte: elaborada pela autora

#### 4.1.3. Reações de esterificação

As reações de esterificação foram realizadas em um balão de fundo redondo de três bocas conectado a um condensador de refluxo. Uma razão molar 2:1 de ácidos graxos:álcool e uma concentração de catalisador (PTSA) de 10% g/g em relação à massa de ácidos foram adotadas. Todos os reagentes (ácidos graxos + álcool + catalisador) foram, em conjunto, adicionados diretamente ao sistema reacional antes do início da reação. A agitação da mistura reacional foi realizada utilizando um agitador magnético e a temperatura foi controlada por um banho de glicerina a 90 °C ( $\pm 5$  °C). Após 4,5 horas, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação a temperatura ambiente (25 °C) para ser lavada com água destilada para remoção de resíduos de catalisador. Em seguida, foi realizada uma

etapa de evaporação rotativa (1 hora, 80 °C) para remoção de álcool e água residuais. As condições reacionais utilizadas foram adaptadas do estudo de Colonelli e Silva (2014).

A conversão percentual dos ácidos graxos de babaçu em ésteres foi estimada a partir da determinação do índice de acidez dos produtos, utilizando o método oficial AOCS Cd 3d-63. A conversão dos ácidos graxos foi calculada de acordo com a equação 4.1.

$$\chi_{fa} (\%) = \left[ \frac{(a_0 - a_f)}{a_0} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

onde  $a_0$  é o índice de acidez da matéria-prima e  $a_f$  é a acidez final do produto obtido.

#### **4.1.4. Propriedades físico-químicas**

Diversas técnicas analíticas foram adotadas para a avaliação das propriedades físico-químicas do óleo de babaçu e dos ésteres obtidos a partir da esterificação dos ácidos graxos. Propriedades como densidade, viscosidade cinemática, poder calorífico superior, ponto de fluidez e temperatura de congelamento foram determinadas conforme metodologias e normas descritas na seção 3.1 deste trabalho. Adicionalmente, foi avaliado o ponto de névoa utilizando um aparato automático (ISL - CPP 5 Gs; Grabner Instruments – Áustria) de acordo com a norma ASTM D2500-17 e foi avaliado o índice de viscosidade, seguindo a norma ASTM D-2270.

## **4.2 Resultados e discussão**

### **4.2.1. Caracterização da matéria-prima**

O óleo de babaçu e os ácidos graxos obtidos foram avaliados quanto ao índice de acidez, à viscosidade cinemática e ao ponto de fluidez, conforme mostrado na Tabela 4.1. O elevado índice de acidez dos ácidos graxos de babaçu em comparação ao índice de acidez do óleo indica que as reações de hidrólise alcalina

e hidrólise ácida foram executadas satisfatoriamente, permitindo concluir que, de fato, ocorreu a formação de ácidos graxos. Tal observação é corroborada pela redução nos valores de viscosidade, conforme Filippis *et al.* (1995).

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas das matérias-primas.

Propriedades	Matéria-prima	
	Óleo de babaçu	Ácidos graxos de babaçu
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,8	254,6
Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	28,59	9,51
Ponto de fluidez (°C)	21	21

Fonte: dados da pesquisa

#### 4.2.2. Conversão em ésteres

A conversão dos ácidos graxos em ésteres, após a reação de esterificação, foi determinada a partir do índice de acidez das amostras obtidas (Tabela 4.2). Os valores de conversão calculados, todos acima de 90%, estão de acordo com outros resultados encontrados na literatura (SILVA; CARDOSO; PASA, 2016). Segundo Verma, Sharma e Dwivedi (2016), o aumento da cadeia alifática do álcool esterificante influencia negativamente a conversão de ácidos carboxílicos em ésteres. Nesse estudo, essa influência é observada para os álcoois lineares e de menor cadeia (metanol, etanol e propanol) e é justificada pelo aumento do caráter apolar da molécula do álcool.

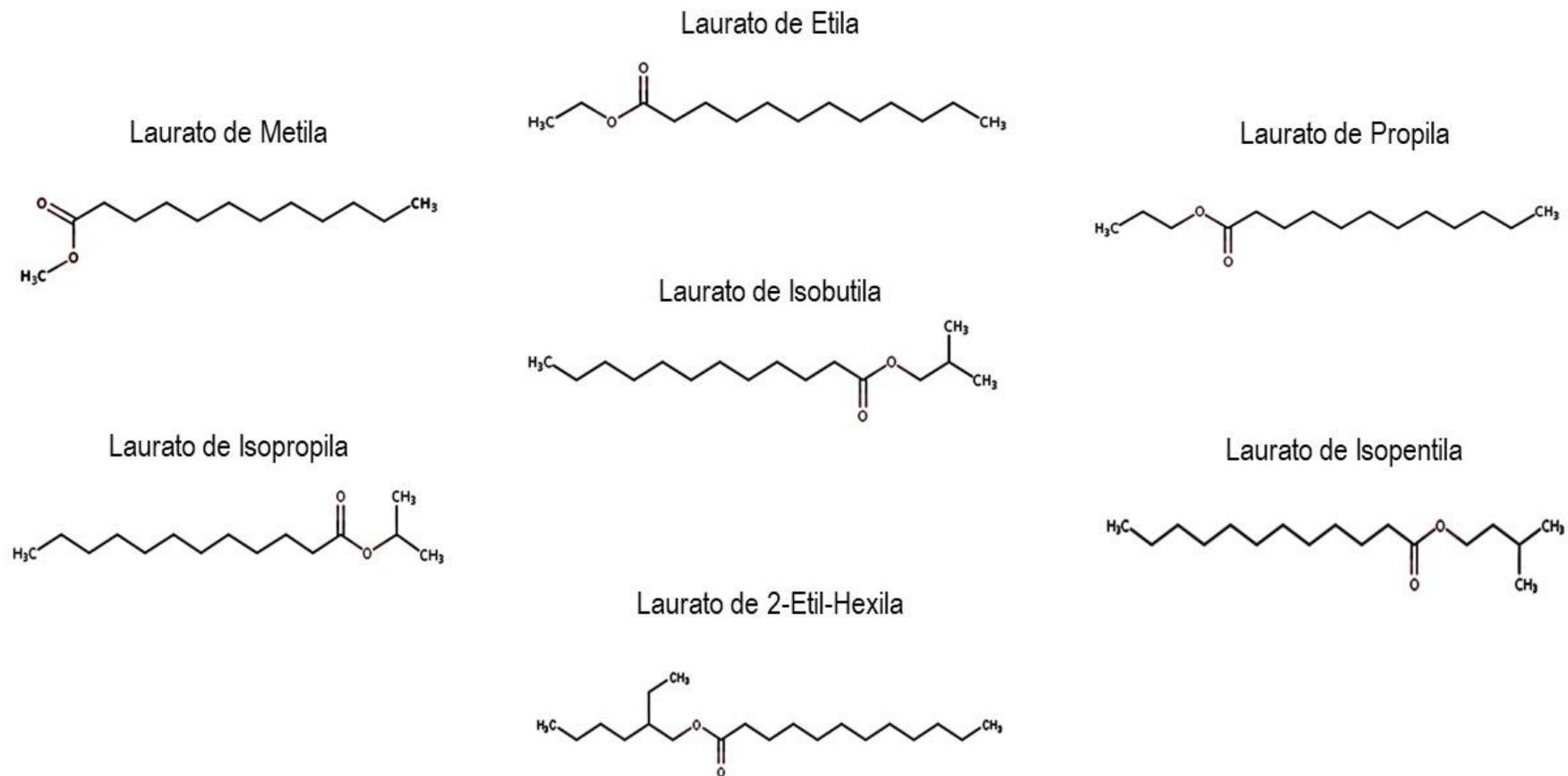
Tabela 4.2 – Índice de acidez e conversão dos ésteres obtidos.

Álcool esterificante	Índice de acidez (mgKOH/g)	Conversão (%)
Metanol	7,3	97
Etanol	16,5	94
Propanol	14,7	94
Isopropanol	18,7	93
Isobutanol	14,1	94
Isoamílico	2,4	99
2-etil-hexanol	2,3	99

Fonte: dados da pesquisa.

O aumento de conversão observado para as reações utilizando álcoois ramificados é, do mesmo modo, influenciado pela polaridade das moléculas dos álcoois escolhidos. A presença de uma ramificação reduz o caráter apolar do álcool, facilitando sua interação com o grupo funcional do ácido carboxílico, que tem caráter polar. Ademais, a menor conversão observada, na reação utilizando isopropanol, pode estar associada ao alto impedimento estérico (em relação à hidroxila) gerado pela conformidade dos átomos presentes na molécula desse álcool.

Figura 4.2 – Principais moléculas obtidas a partir da esterificação dos ácidos graxos de babaçu.



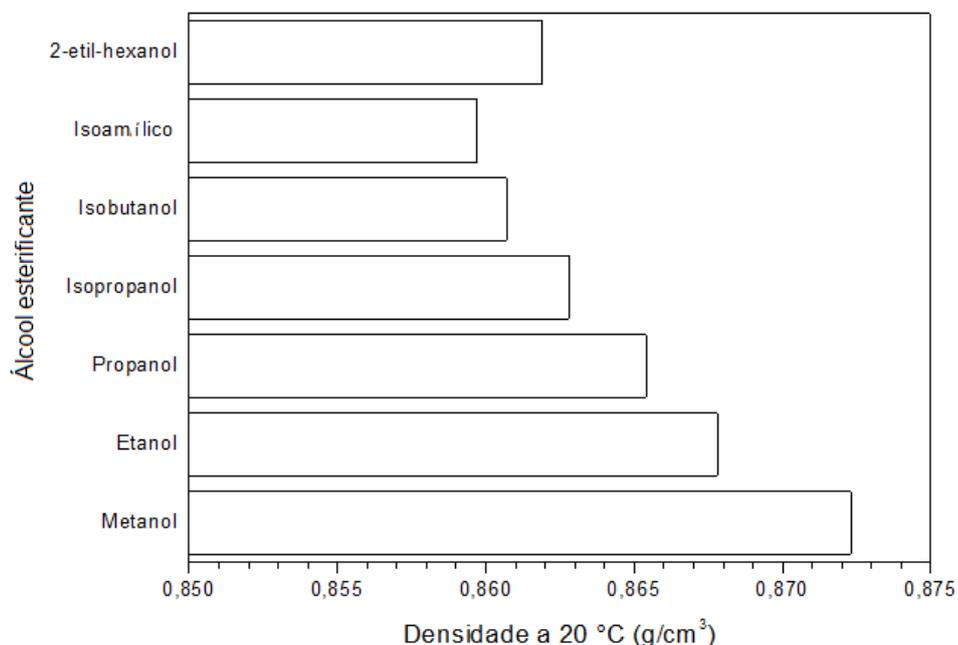
Fonte: elaborada pela autora.

### 4.2.3. Propriedades físico-químicas dos ésteres obtidos

#### 4.2.3.1 Densidade

A densidade de um fluido é uma importante propriedade relacionada ao desempenho de motores e turbinas. Uma vez que as bombas de injeção medem a quantidade de combustível injetado pelo volume, não pela massa, uma maior ou menor massa de combustível será injetada dependendo de sua densidade, influenciando na energia total liberada durante a combustão (HOEKMAN *et al.*, 2012).

Figura 4.3 – Densidade a 20 °C dos ésteres obtidos.



Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados para a análise de densidade das amostras obtidas (Figura 4.3) mostram que os valores para essa propriedade diminuem quando utilizados álcoois ramificados, visto que as moléculas formadas a partir desse tipo de álcool arranjam-se espacialmente de maneira menos compactada. A mesma observação foi feita por Malins *et al.* (2014) ao reagir óleo de canola com diferentes álcoois. Exceto para o produto da reação com 2-etil-hexanol, em todos os outros o crescimento da cadeia carbônica contribuiu mais para a ampliação do volume das

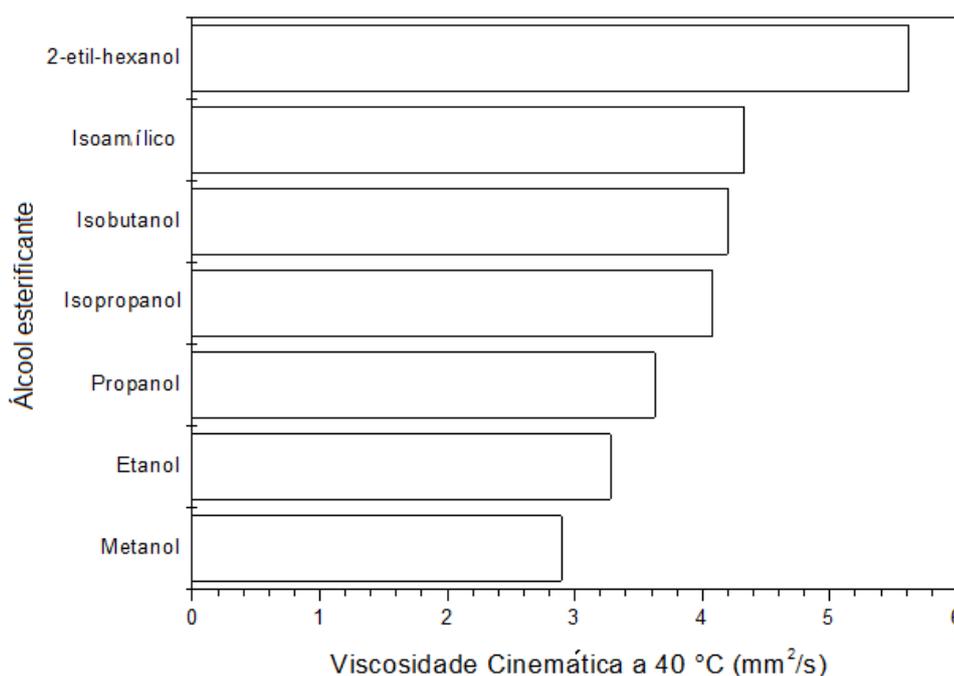
moléculas que para o aumento da sua massa, ocasionando uma redução da densidade.

A densidade também é influenciada pela composição do óleo vegetal escolhido. Nota-se que o uso de ácidos graxos derivados do óleo de babaçu permitiu a produção de ésteres metílicos com menor densidade se comparados a ésteres metílicos obtidos por Lang (2001), derivados de outros óleos, como linhaça, girassol e canola.

#### 4.2.3.2 Viscosidade cinemática

Os valores de viscosidade a 40 °C e a 100 °C para os produtos formados nas diversas reações estão mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

Figura 4.4 – Viscosidade cinemática a 40 °C dos produtos obtidos.

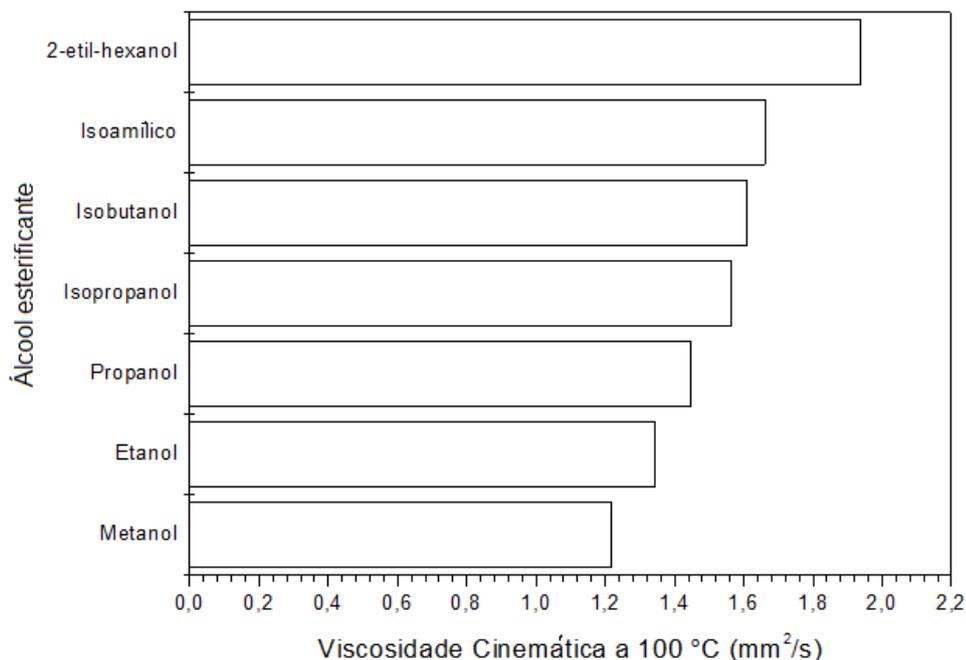


Fonte: elaborada pela autora.

O aumento da viscosidade percebido com o crescimento da cadeia carbônica do álcool utilizado pode ser explicado pelo aumento na quantidade de interações do tipo van der Waals entre as moléculas (SILVA; CARDOSO; PASA, 2016). Adicionalmente, a notável redução da viscosidade com o aumento da

temperatura dá-se ao aumento na energia cinética das moléculas com o aquecimento, provocando uma redução na coesão entre elas.

Figura 4.5 – Viscosidade cinemática a 100 °C dos produtos obtidos.



Fonte: elaborada pela autora.

#### 4.2.3.3 Poder calorífico superior

O poder calorífico, também conhecido como calor de combustão, é um importante parâmetro ao avaliar o potencial de um combustível, indicando o quão energético ele é com base no calor liberado durante sua queima (MALINS *et al.*, 2014).

O considerável teor de oxigênio em misturas de ésteres ocasiona uma redução dos valores para essa propriedade (HOEKMAN *et al.*, 2012). Assim, o crescimento da cadeia carbônica das moléculas dos ésteres obtidos após as reações com variados álcoois (considerando o grau de saturação constante dos ácidos graxos de babaçu), ocasionou uma redução no teor de oxigênio em relação ao teor de carbono e hidrogênio, aumentando o poder calorífico superior medido. Os resultados para esta propriedade estão mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Poder calorífico superior dos ésteres obtidos.

<b>Álcool utilizado</b>	<b>Poder calorífico superior (MJ/kg)</b>
Metanol	37,80
Etanol	38,34
Propanol	38,73
Isopropanol	38,77
Isobutanol	39,14
Isoamílico	39,49
2-etil-hexanol	40,58

Fonte: dados da pesquisa.

#### **4.2.4. Propriedades a baixas temperaturas**

Considerando os resultados obtidos na primeira parte deste estudo, é possível afirmar que as propriedades a frio são uma das principais limitações relacionadas ao uso de biocombustíveis com ésteres em sua composição na indústria da aviação. Segundo Cardoso *et al.* (2014), um dos principais parâmetros estruturais de uma molécula relacionado a essas propriedades é o tamanho e formato da cadeia carbônica. Desse modo, o uso de ésteres ramificados é uma estratégia interessante para melhorar o desempenho desse tipo de combustível (KNOTHE, 2005).

O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual um combustível perde sua capacidade de escoamento, tornando-se não mais bombeável. O ponto de névoa, por sua vez, é a temperatura na qual é observada a formação de cristais sólidos tornando o combustível nebuloso. Em geral, o ponto de névoa ocorre a maiores temperaturas que o ponto de fluidez (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016; KNOTHE, 2005). A temperatura de congelamento resultante da análise de calorimetria diferencial de varredura indica a temperatura na qual ocorre a formação da primeira região com estrutura cristalina regular e bem definida (MARANGONI; PEYRONEL, 2014).

Os valores obtidos para ponto de fluidez, ponto de névoa e temperatura de congelamento (determinada via DSC) das amostras de ésteres produzidas estão mostrados na Tabela 4.4. Nota-se que os valores para essas propriedades melhoraram com o crescimento da cadeia carbônica, tendo sido mais intensamente afetados quando utilizados álcoois ramificados nas reações de esterificação.

Conforme observado por Giraldo, Rios e Suárez (2013), a incorporação da estrutura do álcool na molécula formada aumenta o distanciamento entre elas, causa desordem molecular e dificulta seu empacotamento, desfavorecendo a cristalização.

Os resultados para ponto de névoa e temperatura de congelamento dos ésteres obtidos utilizando isopropanol como álcool esterificante justificam-se pela grande quantidade de moléculas de ácidos graxos não reagidos na mistura. Embora a presença desses ácidos graxos não tenha influenciado significativamente no ponto de fluidez (que está relacionado mais diretamente à capacidade de escoamento), sua cristalização antecipada em relação aos ésteres causou o aumento dos valores observados para as outras propriedades a frio medidas (relacionadas ao aparecimento de cristais).

Ademais, uma redução de 21 °C no ponto de fluidez ocorreu quando substituído o metanol pelo 2-etil-hexanol. Esse importante resultado indica que a adoção de um álcool ramificado de maior cadeia é um procedimento adequado para a melhoria de propriedades a frio de combustíveis alternativos de aviação.

Tabela 4.4 – Propriedades a frio dos ésteres obtidos.

<b>Álcool esterificante</b>	<b>Ponto de fluidez (°C)</b>	<b>Ponto de névoa (°C)</b>	<b>Temperatura de congelamento (°C)</b>
Metanol	-6	-5	-8,6
Etanol	-6	-6	-9,8
Propanol	-9	-8	-11,3
Isopropanol	-9	-4	-6,2
Isobutanol	-15	-13	-17,7
Isoamílico	-15	-13	-17,4
2-etil-hexanol	-27	-26	-29,3

Fonte: dados da pesquisa.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 Conclusões

O óleo de babaçu, devido a sua composição com altos níveis de ácidos graxos de cadeia curta, mostrou ser uma matéria-prima viável para a produção de um biocombustível renovável leve para aviação. Sua reação de transesterificação com metanol teve uma conversão de 97% g/g de triglicerídeos em ésteres metílicos, com propriedades físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pelos padrões americanos (ASTM D6751).

A destilação molecular dos ésteres metílicos de babaçu produziu correntes enriquecidas na fração de ésteres dentro do comprimento de carbono apropriado para a obtenção de um combustível leve. Dentre as temperaturas de destilação avaliadas, 140 °C foi selecionado como a melhor condição operacional, uma vez que apresentou melhores resultados para dois parâmetros importantes: a concentração de ésteres na faixa de carbono C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> e a recuperação mássica.

Quando comparado o processo de destilação molecular de ésteres com a destilação a vácuo convencional estudada por outros autores, foi possível observar que o processo de separação adotado neste estudo possui melhores resultados em relação à recuperação mássica.

O biocombustível obtido após destilação a 140 °C foi então misturado com querosene fóssil em diferentes concentrações a fim de estudar a sua adição gradual ao querosene de aviação comercial. Uma mistura até 6,0% g/g de biocombustível leve de babaçu em querosene fóssil ainda atinge os valores-limite estabelecidos para poder calorífico inferior, temperatura de congelamento, ponto de fluidez e densidade a 15 ° C para combustível de aviação (ASTM D1655-17a).

As reações de esterificação com diferentes álcoois se mostraram uma vantajosa alternativa para o melhoramento de propriedades a frio de ésteres obtidos a partir de óleo vegetal. Na reação com 2-etil-hexanol foi possível obter um produto com ponto de fluidez, ponto de névoa e temperatura de congelamento cerca de 21 °C mais baixos que os ésteres metílicos obtidos.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a influência do álcool esterificante na estabilidade térmica e oxidativa dos ésteres derivados dos ácidos graxos de babaçu;
- Estudar a realização de reações de descarboxilação de ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos sem o uso de hidrogênio;
- Caracterizar os hidrocarbonetos obtidos a partir da descarboxilação de ácidos graxos de babaçu visando aplicação como combustível de aviação;
- Desenvolver processo em única etapa para a descarboxilação de ácidos graxos e isomerização dos hidrocarbonetos obtidos visando a melhoria de propriedades a baixas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- ACADEMY, Khan. **Carboxylic acid reactions overview**. Disponível em: <<https://www.khanacademy.org/test-prep/mcat/chemical-processes/carboxylic-acids/a/carboxylic-acid-reactions-overview>>. Acesso em: 14 jan. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Combustíveis de aviação**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1856-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em: 10 dez. 2017.
- AZCAN, N.; YILMAZ, O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. **Fuel**, [S. I.], v. 104, p.614-619, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.084>.
- BAUEN, A. *et al.* **Review of the potential for biofuels in aviation: Final report**. London: E4tech, 2009.
- BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. **Proceedings Of The Combustion Institute**, [S. I.], v. 33, n. 2, p.2863-2885, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011>.
- BORGARELLO, A.. *et al.* Thymol enrichment from oregano essential oil by molecular distillation. **Separation And Purification Technology**, [S. I.], v. 153, p.60-66, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.035>.
- CARDOSO, C. C. *et al.* Comparison of the properties of special biofuels from palm oil and its fractions synthesized with various alcohols. **Fuel**, [S. I.], v. 135, p.406-412, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.019>.
- CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios**. Brasília: Cgee, 2010.
- COLONELLI, T. A.; SILVA, C. Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Etanol. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.25-40, 5 maio 2014. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2014v35n1p25>.
- CORTEZ, L. A. B. *et al.* **Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A flightpath to aviation biofuels in Brazil**. São Paulo: Blucher, 2014.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa**. Brasília: Embrapa, 1984.

EPA, United States Environmental Protection Agency -. **Sources of Greenhouse Gas Emissions**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

FILIPPIS, P. de *et al.* Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 72, n. 11, p.1399-1404, nov. 1995. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02546218>.

GARG, A.; KAZUNARI, K.; PULLES, T. **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Vol. 2, Energy**: Chapter 1: Introduction. Hayama: Iges, 2006.

GIRALDO, S. Y.; RIOS, L. A.; SUÁREZ, N. Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel. **Fuel**, [S. l.], v. 108, p.709-714, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.039>.

GUELL, B. M. *et al.* **Benchmark of conversion and production technologies for synthetic biofuels for aviation**. [S.l.]: Sintef, 2012.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable *jet fuel*. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 79, p.709-729, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>.

HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 42, p.1234-1244, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.095>.

HEMIGHAUS, G. *et al.* **Aviation Fuels Technical Review**. [S.l.]: Chevron Products Company, 2004.

HILEMAN, J; STRATTON, R. Alternative *jet fuel* feasibility. **Transport Policy**, [S.l.], v. 34, p.52-62, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.02.018>.

HOEKMAN, S. K. *et al.* Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 16, n. 1, p.143-169, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION - IATA. **Sustainable Aviation Fuel Roadmap**. Montreal: IATA, 2015.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Biofuels for aviation: Technology brief**. Abu Dhabi: Irena, 2017.

KARATZOS, S.; MCMILLAN, J.; SADDLER, J. **The Potential and Challenges of Drop-in Biofuels**. British Columbia: Iea Bioenergy, 2014.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid

alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, [S. I.], v. 86, n. 10, p.1059-1070, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.

KOOHIKAMALI, Sara; TAN, Chin Ping; LING, Tau Chuan. Optimization of Sunflower Oil Transesterification Process Using Sodium Methoxide. **The Scientific World Journal**, [s.l.], v. 2012, p.1-8, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1100/2012/475027>.

LANG, X. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 80, n. 1, p.53-62, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00051-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00051-7).

LI, Y.; XU, S. DSMC simulation of vapor flow in molecular distillation. **Vacuum**, [S. I.], v. 110, p.40-46, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.08.001>.

LIMA, J. R. O. *et al.* Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, [S. I.], v. 30, n. 3, p.600-603, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000300019>.

LIMA, L. P.; FERNANDES, F. A. N. Avaliação Do Uso De Ultrassom Na Produção De Ácidos Graxos Via Reação De Saponificação Seguida De Hidrólise Ácida. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, [S.l.], p.1-8, fev. 2015. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1749-17744-161654>.

LLAMAS, A. *et al.* Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. **Energy & Fuels**, [S. I.], v. 26, n. 9, p.5968-5976, 21 ago. 2012b. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef300927q>.

LLAMAS, A. *et al.* Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, [S.l.], v. 102, p.483-490, dez. 2012a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.108>.

MALINS, K. *et al.* Properties of rapeseed oil fatty acid alkyl esters derived from different alcohols. **Fuel**, [S. I.], v. 137, p.28-35, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.091>.

MARANGONI, A. G.; PEYRONEL, M. F. Differential Scanning Calorimetry. **Aocs Lipid Library**, [S. I.], p.1-1, 2 abr. 2014. AOCS. <http://dx.doi.org/10.21748/lipidlibrary.40884>.

MARTINELLO, M.; HECKER, G.; PRAMPARO, M. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. **Journal Of Food Engineering**, [S. I.], v. 81, n. 1, p.60-64, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.012>.

MAURICE, L. *et al.* Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, [S.l.], v. 80, n. 5, p.747-756, abr. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361\(00\)00142-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00142-3).

NA, J. *et al.* Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 156, n. 1-2, p.44-48, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.008>.

OLIVEIRA, V. F. *et al.* Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, [S. l.], 3 nov. 2017. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.23044>.

PAIVA, E. J. *et al.* Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 20, n. 3, p.833-838, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.11.003>.

PEREIRA, T. C. *et al.* Application of electrochemical impedance spectroscopy: A phase behavior study of babassu biodiesel-based microemulsions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 168, p.60-64, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.034>.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação**: Informações técnicas. [S.l.]: Petrobras, 2014.

RADICH, T. **The Flight Paths for Biojet fuel**. Washington: U.S. Energy Information Administration, 2015.

REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E.; MEIRELLES, A. J.. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2K. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 43, n. 12, p.1784-1790, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.039>.

ROCHA, Y. C. N. Potencial para o desenvolvimento da cadeia produtiva do babaçu: Uma revisão literária. In: XXXVI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 36., 2016, João Pessoa. **Anais...**. João Pessoa: Enegep, 2016. p. 1 - 10.

SABOYA, Rosana Maria Alves. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SAIFUDDIN, N. *et al.* The Production of Biodiesel and Bio-kerosene from Coconut Oil Using Microwave Assisted Reaction. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S. l.], v. 32, p.012039-012043, mar. 2016. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/32/1/012039>.

SCHROEDER, Luiza. **Obtenção de ácidos graxos de biomassa úmida de microalgas através de saponificação**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SHELL. **Avgas**. Disponível em: <<http://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/avgas.html.html>>. Acesso em: 10 dez. 2017.

SIDDIQUI, S.; FRIEDMAN, D.; ALPER, J. **OPPORTUNITIES AND OBSTACLES IN LARGE-SCALE BIOMASS UTILIZATION: The Role of the Chemical Sciences and Engineering Communities**. Washington: National Research Council, 2012.

SILVA, L. N. *et al.* Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, [S. l.], v. 164, p.329-338, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.081>.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, Vânia M. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and *jet fuel*. **Fuel**, [S. l.], v. 166, p.453-460, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.070>.

SOUSA, F. P. de; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. Producing hydrocarbons for green diesel and *jet fuel* formulation from palm kernel fat over Pd/C. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 143, p.35-42, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.024>.

TOOP, G. *et al.* **Accounting methods for biojet fuel**. Berlim: Ecofys, 2014

VÁSQUEZ, M. C.; SILVA, E. E.; CASTILLO, E. F. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass And Bioenergy**, [S.l.], v. 105, p.197-206, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.008>.

VERMA, P.; SHARMA, M.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 56, p.319-333, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.048>.

VIANA, R. S. **Sociologia do Babaçu: condições econômicas sociais de produção camponesa no Estado do Maranhão**. 1985. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Sociologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1985.

WANG, S. *et al.* Separation of bio-oil by molecular distillation. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 90, n. 5, p.738-745, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.005>.

YU, J.; YUAN, X.; ZENG, A. A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 23, n. 3, p.499-504, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2014.10.019>.

## ANEXO I – ARTIGO PUBLICADO



[Explore this journal >](#)

Article

## Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation

Vanessa F. de Oliveira, Expedito J. S. Parente Jr., Célio L. Cavalcante Jr., F. Murilo T. Luna

First published: 3 November 2017 [Full publication history](#)

DOI: 10.1002/cjce.23044 [View/save citation](#)

Cited by (CrossRef): 0 articles [Check for updates](#) [Citation tools](#)



[Funding Information](#)

Early View



[Browse Early View Articles](#)  
Online Version of Record  
published before inclusion  
in an issue

### Abstract

Aviation fuels used in gas-turbine engine powered aircraft are mainly obtained from the distillation of mineral oil. These jet fuel molecules present carbon chain length of  $C_8$  to  $C_{16}$  in the same range of fossil kerosene and have high calorific values and a great cold behaviour. With the increase in consumption of jet fuels, it has become extremely important to develop alternative fuels with adequate properties that could be capable of fulfilling the aviation industry requirements. In this context, aviation alternative fuel originated from sustainable raw materials must meet a set of safety requirements and should exhibit similar physicochemical properties to mineral kerosene. In this study the production of a short-chain esters enriched biofuel using molecular distillation of FAME obtained from babassu oil was evaluated. Operational conditions were assessed to obtain high mass yields and high ester content in the carbon chain length range of kerosene. A fuel with properties close to those of aviation biofuels was obtained at 140 °C. At this temperature, more than 80 % of the esters in the product composition were within the desired range and there was a mass recovery higher than 88 %. In addition, the short-chain esters enriched biofuel was blended with fossil kerosene at different concentrations and its properties were analyzed in order to study the effects of the gradual addition of this biofuel stream to commercial aviation kerosene. Density, heating value, freezing temperature, and pour point were evaluated. A mixture up to 6.0 % g/g accomplished the specification limits established by ASTM D1655.