



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DA DESTILAÇÃO
MOLECULAR DE BIODIESEL DE BABAÇU**

FORTALEZA

2016

VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DA DESTILAÇÃO
MOLECULAR DE BIODIESEL DE BABAÇU**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- O45e Oliveira, Vanessa Fernandes de.
Estudo da obtenção de bioquerosene a partir da destilação molecular biodiesel de Babaçu./
Vanessa Fernandes de Oliveira – 2016.
58 f. : il. ; color.
- Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Celio Loureiro Cavalcante Júnior
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
1. Biocomubstível. 2. Viação Aérea. 3. Engenharia de Petróleo I. Título.

CDD 665.5092

VANESSA FERNANDES DE OLIVEIRA

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE A PARTIR DA DESTILAÇÃO
MOLECULAR DE BODIESEL DE BABAÇU

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 15/02/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Valente Bueno
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Expedito José de Sá Parente Júnior
Avaliador Externo

*Aos meus pais,
Carlos Alberto e Francisca Sylvania
e a meu irmão Samuel.*

AGRADECIMENTOS

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

A meus pais, *Carlos Alberto e Francisca Silvania*, 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* por me proporcionarem momentos incríveis de cuidado, ensinamentos e afeto.

À minha prima, *Letícia*, pelo companheirismo.

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

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

Aos amigos da Engenharia de Energias e Meio Ambiente que outros caminhos escolheram e, em especial, àqueles que dividiram comigo o sonho de se tornar Engenheiro(a) do Petróleo.

Ao meu grande amigo *Hedilberto*, que ameaçou rasgar meu TCC, quebrar o Datashow e sair correndo caso seu nome não estivesse aqui.

Aos amigos espalhados por todo o Brasil por vivenciarem comigo momentos inesquecíveis e experiências incríveis em Manchester/UK e por se fazerem presentes apesar da distância.

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

À Termoceará/Petrobrás pela oportunidade de estágio que me foi dada e que muito contribuiu para minha formação profissional.

Ao meu Orientador, o Professor Dr. *Célio Loureiro Cavalcante Júnior*, pela orientação e atenção, e a quem muito admiro.

Ao meu Co-Orientador, Professor Dr. *Francisco Murilo Tavares de Luna* por também dedicar seu tempo a me orientar. Você também é responsável por essa conquista.

Ao corpo docente do curso de Engenharia do Petróleo que contribuiu compartilhando seus conhecimentos para uma plena formação acadêmica de todos os estudantes.

A todos 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.

Ao *Prof. Dr. André Valente Bueno* e ao engenheiro *Expedito José de Sá Parente Júnior*, 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 da minha formação.

*“Nós tínhamos um mundo em comum, do qual
percebíamos aspectos diferentes. Essas
diferenças eram a nossa riqueza”*

André Gorz

RESUMO

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de diversificação da matriz energética para redução da dependência de combustíveis de origem fóssil vêm motivando variados estudos ao longo das últimas décadas. Considerando as previsões de crescimento do setor aeronáutico em âmbito mundial, torna-se de extrema importância a criação de combustíveis alternativos capazes de suprir a demanda do setor e de se adequar às mais diversas condições climáticas as quais estão submetidos voos em altas altitudes. Nesse contexto, o combustível de aviação originado a partir de matéria-prima sustentável, também conhecido como biocombustível de aviação, deve atender a um conjunto de extraordinários requisitos de segurança e devem, preferencialmente, apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao querosene fóssil, combustível de aviação convencional, evitando a necessidade de adaptações nos motores das aeronaves. Este trabalho estudou a obtenção de bioquerosene a partir da destilação molecular do biodiesel de babaçu. Para isso, foi produzido, utilizando óleo artesanal não-refinado, biodiesel de babaçu. Em seguida, foram avaliadas as composições químicas dos produtos destilados a 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C e, posteriormente, foi escolhida uma temperatura de operação ótima dentre as estudadas, na qual fosse possível obter um maior rendimento mássico e um elevado teor de ésteres na faixa de bioquerosene desejada. Todas as amostras analisadas mostraram possuir maior parte da sua composição dentro dessa faixa e em quantidades maiores que outras encontradas na literatura para biodiesel de babaçu.

Palavras-chave: Bioquerosene; babaçu; destilação molecular, biodiesel.

ABSTRACT

The environmental concerns growth and the need for diversification of energy sources in order to reduce global dependence on fossil fuels is motivating many studies over the past decades. Considering the growth prospects of the aviation industry worldwide, it becomes extremely important to create alternative fuels capable of meeting the industry's demands and capable of adapting to the most diverse climatic conditions which undergo flights at high altitudes. In this context, jet fuel originated from sustainable raw materials, also known as biojet fuel, must meet a set of extraordinary security requirements and should preferably exhibit similar physical and chemical properties to fossil kerosene, conventional aviation fuel, avoiding the need for adjustments in aircraft engines. This work studied the obtainment of bio-kerosene from molecular distillation of babassu biodiesel. Initially, babassu biodiesel was produced using unrefined oil. After, were evaluated the chemical compositions of the products distilled at 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C and 200 °C and, subsequently, optimal operating temperature was chosen among the ones studied, under which was possible to obtain a higher mass yield and a high content of esters in the desired biokerosene range. All samples analyzed had the greatest part of their compositions within this range and in larger quantities than other results found in literature for babassu biodiesel.

Keywords: Biokerosene; babassu; molecular distillation, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Equação geral da transesterificação	11
Figura 2.2 - Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo	12
Figura 3.1 - Esquema do sistema reacional utilizado na reação de transesterificação	22
Figura 3.2 - Produção do biodiesel de babaçu – (a) Óleo de Babaçu; (b) Glicerina; (c) Lavagem c/ água; (d) Biodiesel	23
Figura 3.3 – Kugelrohr	24
Figura 3.4 - Cromatógrafo a gás Varian 450-GC	25
Figura 3.5 - Viscodensímetro digital Antor Paar SVM 3000-Stabinger	27
Figura 3.6 - Equipamento CPP 5Gs	28
Figura 4.1 - Quantidade percentual da faixa de interesse x Temperatura	32
Figura 4.2 - Rendimento Mássico e Quantidade de Bioquerosene x Temperatura	33
Figura 4.3 - Cromatograma do bioquerosene de babaçu em condição operacional ótima	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Estrutura química de ácidos graxos comuns	8
Tabela 2.2 - Insumos utilizados nas plantas de biodiesel brasileiras	9
Tabela 2.3 - Composição química do óleo de babaçu	18
Tabela 3.1 - Parâmetros de operação do cromatógrafo	26
Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos do biodiesel de babaçu produzido	29
Tabela 4.2 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 100 °C	30
Tabela 4.3 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 120 °C	30
Tabela 4.4 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 140 °C	30
Tabela 4.5 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 160 °C	31
Tabela 4.6 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 180 °C	31
Tabela 4.7 - Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 200 °C	31
Tabela 4.8 - Rendimento mássico percentual de cada estágio	32
Tabela 4.9 - Perfil de FAME do Bioquerosene de Babaçu	34
Tabela 4.10 - Parâmetros físico-químicos do biodiesel de babaçu produzido	35

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	Querosene de Aviação	4
2.2.	Biodiesel	5
2.2.1.	<i>Matérias-Primas</i>	7
2.2.2.	<i>Processos de Produção</i>	10
2.2.3.	<i>Qualidade do Biodiesel</i>	13
2.2.4.	<i>Efeitos de Diferentes Parâmetros na Produção de Biodiesel via Transesterificação</i>	16
2.2.5.	<i>Biodiesel de Babaçu</i>	17
2.3.	Bioquerosene	18
2.3.1.	<i>Processos de Produção</i>	18
2.3.2.	<i>Qualidade do Bioquerosene</i>	20
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1.	Obtenção do Biodiesel via Transesterificação	22
3.2.	Separação por Destilação Molecular	23
3.3.	Métodos Analíticos para a Caracterização das Matérias-Primas e do Biodiesel Produzido	24
3.3.1.	<i>Composição por Cromatografia Gasosa (CG)</i>	25
3.3.2.	<i>Índice de Acidez</i>	26
3.3.3.	<i>Massa Específica e Viscosidade Cinemática</i>	27
3.3.4.	<i>Ponto de Fluidez</i>	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1.	Caracterização do Biodiesel	29
4.2.	Análise dos Produtos Obtidos por Destilação Molecular em Diferentes Temperaturas	29
4.3.	Determinação da Temperatura Ótima e Caracterização do Produto	33
5.	CONCLUSÃO	36
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
	ANEXO - A	42
	ANEXO - B	44

1. INTRODUÇÃO

Combustíveis para aviação utilizados em aeronaves movidas por turbina a gás são genericamente chamados de Jet Fuel. Ele corresponde à fração de querosene da destilação do petróleo cru (150-275 °C), que é formado por uma mistura de mais de 1000 compostos químicos diferentes, tipicamente constituídos a partir de grupos de parafinas, naftenos ou ciclo-parafinas e aromáticos, com pequenas quantidades de olefinas (KALLIO *et al.*, 2014; BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; LAM *et al.*, 2014). Este tipo especial de óleo, com comprimento da cadeia carbônica de C8-C16, difere dos combustíveis convencionais por apresentar mais elevado poder calorífico e uma maior densidade energética (FU *et al.*, 2015).

A fim de garantir a segurança das aeronaves e dos passageiros durante todos os vôos, um conjunto de extraordinários requisitos devem ser atendidos pelos jet fuels, tais como: alta densidade de energia, rápidas evaporação e atomização, baixo risco de explosão, viscosidade adequada, estabilidades química e física e baixo ponto de congelamento (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; LLAMAS *et al.*, 2012; CREMONEZ *et al.*, 2015; HILEMAN; STRATTON, 2014; RABAEV *et al.*, 2015).

Mas não somente a segurança é importante, uma vez que a eficiência do combustível o faz rentável. Em relação a 40 anos atrás, a indústria da aviação é 70% mais eficiente e deverá se expandir, até 2030, a uma taxa acelerada de 5% ao ano. Entretanto, no mesmo período, o crescimento esperado da eficiência dos combustíveis é de somente 3% ao ano, resultando em um elevado consumo de combustível e em uma intensa emissão de carbono (CREMONEZ *et al.*, 2015; NYGREN; ALEKLETT; HOOK, 2009).

Especificamente, a aviação é responsável por quase 12% das emissões de CO₂ dentre todas as modalidades de transporte, contribuindo com 2% das emissões totais de CO₂ causadas por atividades antropogênicas (CHOI *et al.*, 2015; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2013). O alto nível de gases do efeito estufa liberados pela combustão de combustíveis fósseis contribui para a elevação do CO₂ atmosférico, a qual pode causar poluição do ar e desastrosos efeitos de mudança climática (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012; GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

Não apenas a aviação, mas também vários outros modais de transporte necessitam lidar com os desafios impostos pela mudança climática, assim como por outros fatores econômicos. Várias dificuldades na indústria, como o aumento no custo do combustível de aviação tradicional, a necessidade de minimizar a vulnerabilidade aos preços do petróleo e de, principalmente, reduzir futuras emissões de carbono estão impulsionando o setor à exploração

de diferentes vias de produção de combustíveis (CHIARAMONTI *et al.*, 2014; GEGG; BUDD; ISON, 2014; SAJJAD *et al.*, 2014).

Contudo, ao avaliar o potencial de um combustível alternativo específico, muitas são as questões que devem ser consideradas, incluindo o custo econômico e o uso eficiente de recursos para sua produção, sua viabilidade técnica e seu impacto na atmosfera em termos de mudança climática global e de qualidade do ar (HILEMAN; STRATTON, 2014).

Nesse contexto, o combustível de aviação originado a partir de matéria-prima sustentável, também conhecido como biocombustível de aviação, deve ser “drop-in”, uma vez que adaptações nos motores das aeronaves não são desejáveis; portanto, ele deve apresentar mesma composição e propriedades físico-químicas que o combustível de aviação convencional (GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2015; CANTARELLA *et al.*, 2015). Por esse motivo, apenas uma pequena variedade de combustíveis de aviação alternativos está atualmente disponível (CHUCK; DONNELLY, 2014).

Hodiernamente, a maior parte do jet fuel existente é derivada do processo de refino do petróleo cru convencional (HILEMAN; STRATTON, 2014; WANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015). Hidrocarbonetos para a aviação também podem ser produzidos por gaseificação de biomassa, transformação catalítica em fase aquosa de açúcares solúveis, síntese de Fischer-Tropsch e/ou hidrogenação de biodiesel (KALLIO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2014; HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015). Além disso, o uso direto de biodiesel pode alimentar vários aviões de pequeno porte, sendo este combustível também utilizado, em motores de aeronave, misturado em proporções moderadas com querosene (MARSH, 2008).

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um conjunto de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa de moléculas de triglicéridos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais (BORGES; DÍAS, 2012). A sua composição exata também depende do álcool utilizado como reagente, sendo produzidos ésteres metílicos (FAME) ou etílicos (FAEE) se utilizado metanol ou etanol, respectivamente (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011). O biodiesel tem qualidade satisfatória quando em comparação com diesel de petróleo e, por esse motivo, pode ser utilizado em motores diesel sem modificações ou com pequenos ajustes (AZEEM *et al.*, 2015).

Ademais, deve-se dizer que a disponibilidade de matéria-prima para a produção de combustíveis alternativos difere substancialmente em consonância com a geografia e o clima de uma região (MOSER, 2016). Muitas culturas, tais como soja, milho, mamona, amendoim, girassol, palma, algodão, canola, babaçu e outros, podem ser exploradas visando a produção de

biodiesel. Além dos óleos vegetais, gorduras animais, resíduos de óleos de cozinha e óleos de algas têm sido também utilizados para o mesmo fim. Uma vez que esse biocombustível possui descrito know-how e grande viabilidade de matérias-primas, tem atração considerável (CREMONEZ *et al.*, 2015; AVHAD; MARCHETTI, 2015; MORAES *et al.*, 2014; BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012).

Dentre as principais fontes de biocombustíveis, a contribuição de óleos não-comestíveis, como óleo de babaçu, extraído de uma palmeira encontrada naturalmente no Brasil e na Colômbia, dissipa problemas relacionados ao uso de óleos vegetais comestíveis para a produção de biodiesel. Este óleo contém uma quantidade expressiva de ácidos saturados de cadeia mais curta, tais como ácido cáprico, ácido caprílico e ácido láurico, sendo o último ($C_{12}H_{24}O_2$) o ácido graxo mais importante entre eles (ZARSKA; BARTOSZEK; DZIDA, 2014; FREITAS; SANTOS; CASTRO, 2009). Além disso, óleo de babaçu constitui 66% do peso da amêndoa do babaçu, com 83% da composição mássica constituída por óleos saturados, tornando-o um candidato excelente para a produção de biodiesel (PAIVA *et al.*, 2013; TEIXEIRA, 2008).

Embora os biojet fuels tenham potencial para se tornar substitutos do combustível de aviação convencional, obstáculos extremamente desafiadores, como a coleta de matéria-prima, a rota de produção e as características do combustível produzido precisam ser superados (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015).

O objetivo principal deste trabalho é estudar a produção de bioquerosene a partir da destilação molecular do biodiesel de babaçu. Para isso, serão avaliadas as composições químicas do produto destilado em diferentes temperaturas e, posteriormente, será escolhida uma condição operacional ótima dentre as analisadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Querosene de Aviação

A invenção da propulsão a jato pode ser datada do século 1 aC, quando o egípcio Hero inventou um brinquedo que usava jatos de vapor para girar uma esfera. Dezesesseis séculos mais tarde, Leonardo da Vinci esboçou um dispositivo que usava um fluxo de gás quente para realizar trabalho mecânico. Por volta do século 17, inventores começaram a desenvolver sistemas simples de turbinas para operar máquinas. O desenvolvimento de turbinas para aviões começou de forma independente na Alemanha e na Grã-Bretanha na década de 1930. Na Alemanha, Hans von Ohain projetou o motor que impulsionou o primeiro vôo à jato em 1939. Enquanto na Grã-Bretanha, Frank Whittle obteve uma patente para uma turbina em 1930. Uma aeronave alimentado pelo um motor que ele projetou voou pela primeira vez em 1941. O primeiro caça a jato britânico, o Gloster Meteor, também voou no final da Segunda Guerra Mundial. Quando a indústria jato comercial estava se desenvolvendo na década de 1950, o querosene foi escolhido como combustível por ter as melhores combinações de propriedades para o uso em vôos (CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2010).

O querosene de aviação, combustível também conhecido nacionalmente como QAV, é obtido a partir da destilação direta do petróleo com faixa de temperatura entre 150 e 300 °C. É formado por hidrocarbonetos de cadeia variando de 9 a 15 átomos de carbono, com a estrutura dos compostos orgânicos classificados como parafínicos e aromáticos (PETROBRAS, 2014).

Setenta a oitenta e cinco por cento do querosene é constituído por parafinas, isoparafinas, cicloparafinas e naftenos estando também presentes. A elevada relação hidrogênio/carbono nas n- e iso-parafinas contribui para uma alta densidade energética e uma queima limpa. As cicloparafinas reduzem a razão entre hidrogênio e carbono e, conseqüentemente, 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 estão presentes em menos de 25% do querosene e são hidrocarbonetos cíclicos insaturados contendo um ou mais anéis de carbono. Querosene de aviação também contém pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e compostos de oxigenados. Estas encontram-se em partes por milhão e têm um impacto sobre as propriedades

de anti-oxidação do combustível e lubricidade. Por fim, todos os petróleos brutos conhecidos contêm enxofre em quantidades variadas (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

A mistura exata das moléculas dependem tanto da origem do óleo cru como do processo de extração. Isso implica em combustíveis de diferentes propriedades. Três tipos são amplamente reconhecidos para o uso em turbinas de aviões: Jet A, Jet A-1 e Jet B, definidos pela norma ASTM D 1655 da American Society for Testing and Materials (WARDLE, 2003).

O querosene Jet A e o Jet A-1 predominam em todo o mundo. Jet A é utilizado nos Estados Unidos, enquanto a maior parte dos outros países usa o Jet A-1. A diferença importante entre os dois combustíveis é que o Jet A-1 tem um ponto de congelamento máximo inferior ao Jet A (Jet A: -40°C , o Jet A-1: -47°C). O ponto de congelamento menor torna o Jet A-1 mais apropriado para longos vôos internacionais, especialmente em rotas polares durante o inverno (CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2010).

No Brasil, existem dois tipos de querosene sendo produzidos e comercializados: o QAV-1, de uso para aviação civil, e o QAV-5, de uso militar. A principal diferença entre esses dois tipos está na maior restrição com relação à segurança no manuseio e na estocagem do produto em embarcações. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável por regulamentar as especificações desses combustíveis (PETROBRAS, 2014).

As principais exigências de qualidade do QAV para uso em turbinas aeronáuticas são: proporcionar máxima autonomia de voo; proporcionar queima limpa e completa com mínimo de formação de resíduos; proporcionar partidas fáceis, seguras e com facilidade de reacendimento; escoar em baixas temperaturas; ser estável química e termicamente; não ser corrosivo aos materiais da turbina; apresentar mínima tendência a solubilização de água; ter aspecto límpido indicando ausência de sedimentos; não apresentar água livre para evitar o desenvolvimento de microrganismos e formação de depósitos que possam obstruir filtros; oferecer segurança no manuseio e estocagem (PETROBRAS, 2014).

2.2. Biodiesel

O uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como um dos principais responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Sendo a atenção ao meio ambiente uma das formas mais eficazes de projetar o nome de um país no cenário internacional, a Comunidade Europeia,

os Estados Unidos e diversos outros países vêm estimulando a substituição do petróleo por biocombustíveis, incluindo o biodiesel, que apresenta uma expressiva capacidade de redução da emissão de poluentes (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

O termo biocombustível se refere a combustíveis líquidos ou gasosos que são, predominantemente, produzidos a partir de biomassa. Os biocombustíveis, como o bioetanol, o biometanol, o biodiesel e o biohidrogênio são atraentes opções para o futuro do setor de transportes (YUSUF *et al.*, 2011).

O biodiesel puro é referido como B100. Misturas de biodiesel com diesel mineral são referidas como BXX. O XX indica a quantidade de biodiesel na mistura (ou seja, uma mistura B80 é composta por 80% de biodiesel e 20% de petrodiesel). O biodiesel é um líquido claro âmbar-amarelo com uma viscosidade semelhante à do diesel de petróleo. Ele é não-inflamável em condições normais de temperatura e pressão e, em contraste com o petrodiesel, não é explosivo. Além disso, é biodegradável e não tóxico, e isto reduz significativamente as emissões quando queimado como combustível (DEMIRBAS, 2009).

O conceito da utilização de biocombustíveis em motores diesel pode ser datado de 10 de agosto de 1893. Neste dia, Rudolf Diesel, inventor do motor que leva seu nome, demonstrou seu principal modelo de motor em Augsburg, Alemanha, utilizando óleo de amendoim como combustível. No entanto, devido à oferta abundante de diesel mineral, a pesquisa e o desenvolvimento de atividades relacionadas a óleos vegetais não foram seriamente prosseguidos (YUSUF *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011).

Na América Latina, o Brasil é pioneiro no uso de biocombustíveis. A Lei Nº 737 de 1938 e, posteriormente, a Lei Nº 723 de 1993, referem-se à obrigatoriedade do uso de etanol misturado à gasolina. Iniciadas na década de 1970 e estando muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômica, as tentativas de utilização de biodiesel no Brasil não foram motivadas por questões ambientais. O Programa de Óleos Vegetais (Projeto OVEG), implantado em 1983 pelo Governo Brasileiro, foi uma iniciativa coordenada pelo Ministério da Indústria e Comércio e tinha o intuito de testar o uso do biodiesel puro e em diferentes níveis de mistura ao diesel mineral. Em 2002, um programa nacional de substituição do diesel de petróleo, batizado de PROBIODIESEL na Portaria MCT nº 702 de 30 de outubro de 2002, adotou a etanolise de óleos vegetais como a principal rota para obtenção de biodiesel. Entretanto, por não priorizar a agricultura familiar, este programa foi descontinuado (RAMOS *et al.*, 2011).

Em 2003, como resultado de estudos sobre a viabilidade da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia automotiva, foi elaborado um relatório que serviu como base para a elaboração do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A Lei 11.097 de janeiro de 2005 dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu que todo o diesel de petróleo vendido em território nacional deveria, a partir de janeiro de 2008, conter 2% de biodiesel e que, em 2013, esta mistura deveria mudar para B5. Desde novembro de 2014, todo o diesel terrestre comercializado no Brasil contém 7% de biodiesel (B7), em cumprimento à Lei 13.033/2014, que torna obrigatória a mistura (RAMOS *et al.*, 2011; EMBRAPA, 2015).

Com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros de biodiesel e com uma capacidade instalada de 5,8 bilhões de litros, o Brasil se encontra entre os maiores produtores e consumidores mundiais desse biocombustível. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é a responsável, no país, pela regulamentação e fiscalização das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BESSA, 2015).

2.2.1 Matérias Primas

A seleção da matéria-prima é o aspecto mais importante a ser considerado antes da determinação do sistema de processamento do biodiesel. Quando feita de maneira inapropriada, essa escolha pode trazer grandes problemas orçamentais. Em uma linha de produção, as despesas com matéria-prima não devem ser maiores que 50% do custo total, desse modo, uma vez que gastos com refino e tratamento podem elevar em até 70% o valor de um insumo, torna-se essencial definir adequadamente os critérios para sua escolha (ANUAR; ABDULLAH, 2016).

Em todo o mundo, óleos vegetais são as matérias-primas lipídicas típicas para a produção de biodiesel. Dentro deste grupo, a escolha do óleo variará de acordo com a disponibilidade local, sendo o lipídio mais abundante, em geral, a matéria-prima mais comum. Por serem relativamente caros quando comparados a derivados de petróleo, óleos refinados devem ser selecionados considerando não somente a relação inversamente proporcional entre oferta e custo, mas também propriedades de armazenamento e de desempenho do produto obtido. Além disso, decisões governamentais podem igualmente afetar esta escolha, podendo a

existência de um programa de subsídio favorecer a preferência por certos insumos (VAN GERPEN, 2005; YUSUF *et al.*, 2011).

Recentemente, o uso de óleos vegetais comestíveis (matérias-primas de primeira geração) tem causado grande preocupação, suscitando debates acerca, principalmente, da concorrência que teriam com o plantio de alimentos e do possível agravamento da fome em alguns países. Outros problemas, como a derrubada de florestas para fins de semeadura e a competição com espécies nativas locais, fizeram com que óleos vegetais não-comestíveis (matérias-primas de segunda geração) se tornassem mais atraentes para a produção de biodiesel (ATABANI *et al.*, 2013).

O uso de óleos não-comestíveis está ganhando atenção mundial visto que estão facilmente disponíveis em muitas partes do mundo, especialmente em terras ociosas inadequadas a culturas alimentares; eliminam a competição por alimentos, reduzem as taxas de desmatamento, são mais ambientalmente amigáveis e produzem subprodutos de qualidade quando comparados a óleos comestíveis (ATABANI *et al.*, 2012; ANUAR; ABDULLAH, 2016).

Embora exista uma considerável variabilidade, há um crescente consenso a respeito dos perfis de ácidos graxos de óleos vegetais e de gorduras animais comumente usados para produzir ésteres metílicos (FAME). Claras diferenças no comprimento da cadeia carbônica e no grau de instauração são evidentes entre as matérias-primas, influenciando nas propriedades e no desempenho do biodiesel. Os perfis de composição dos óleos vegetais mais comuns são dominados por cinco diferentes ácidos graxos: ácido palmítico (16:0), esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) (HOEKMAN *et al.*, 2012).

Tabela 2.1 – Estrutura química de ácidos graxos comuns

Ácido Graxo	Estrutura Química
Láurico (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mistérico (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleico (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolênico (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Fonte: Lin *et al.* (2011)

Alguns óleos vegetais, contudo, são inapropriados para a produção de biodiesel. Conhecidos como óleos essenciais, eles são voláteis, sendo constituídos de misturas de

terpenos, terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas. É importante ressaltar, entretanto, que grande parte desses óleos pode ser utilizada diretamente em motores diesel, especialmente se misturados com diesel mineral ou biodiesel. Óleo de pinho, óleo da casca de laranja e óleo da casca de caju constituem exemplos de óleos essenciais (PARENTE, 2003).

O uso de algas como fonte de ácidos graxos também tem sido avaliado em pesquisas recentes. Comparando com óleos vegetais, há relativamente pouca informação composicional detalhada para lipídios de algas. Os perfis da composição de ácidos graxos foram determinados para pouco mais de 40.000 espécies de algas identificadas. No entanto, é evidente que a variabilidade de composição entre diferentes espécies de algas pode ser extrema. Algumas variedades, por exemplo, têm níveis muito mais elevados de insaturação do que o nível típico para os óleos vegetais (HOEKMAN, 2012).

Tabela 2.2 - Insumos utilizados nas plantas de biodiesel brasileiras

IDENTIFICAÇÃO	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
TOTAL DE INSUMOS (m ³)	-869	-79010	-463596	-1313681	-1813681	-2666289	-2974662	-3025130	-3253873	-3795420
METANOL	-133	-9998	-57495	-136043	-199111	-278650	-301890	-305233	-332867	-379953
ÓLEO DE SOJA	-226	-65764	-353233	-967326	-1250590	-1980346	-2171113	-2105334	-2231464	-2625558
ÓLEO DE PALMA	-510	-2431	-3821	-2728	-5209	-3201	-1748	-5230	-9990	-1026
ÓLEO DE ALGODÃO	0	0	-1904	-24109	-70616	-57054	-98230	-116736	-64359	-76792
ÓLEO DE AMENDOIM	0	0	0	-2551	-2667	-406	-225	0	0	0
ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO	0	0	-159	0	-444	-1579	0	0	-672	0
ÓLEO DE GIRASSOL	0	0	0	-1125	-4127	-171	-420	0	0	0
ÓLEO DE MAMONA	0	0	-336	-115	-111	0	0	0	0	0
ÓLEO DE SÊSAMO	0	0	0	0	0	-144	0	0	0	0
ÓLEO DE CANOLA	0	0	0	0	0	0	0	-501	0	0
SEBO	0	-816	-34445	-153275	-253703	-297243	-348983	-444676	-563860	-644382
OUTROS MATERIAIS GRAXOS	0	0	-12197	-23975	-22939	-37181	-29182	-22361	-8383	-14119
GORDURA DE FRANGO	0	0	0	-150	-873	-2416	-670	-2653	-639	-15648
GORDURA DE PORCO	0	0	0	-1123	-1190	-2800	-9034	-10693	-13928	-15648
ÓLEO DE FRITURA USADO	0	0	-6	-1160	-2366	-5099	-13168	-11713	-27711	-22110
PRODUÇÃO DE BIODIESEL (B100) [m ³]	736	69002	404329	1167128	1608448	2386399	2672760	2717483	2917488	3419838

Fonte: Balanço Energético Nacional (2015)

Por fim, as gorduras animais, como sebo bovino, óleo de peixe, óleo de mocotó, banha de porco e outras, por possuírem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, também podem ser transformadas em biodiesel. Constituem matéria-prima também para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (PARENTE, 2003).

2.2.2 Processos de Produção

Óleos vegetais, por possuírem viscosidade em torno de 10 a 17 vezes maior que a do diesel de petróleo, não são adequados como combustível para motores a diesel, portanto devem ser modificados para terem suas propriedades alteradas. Estas modificações, que visam reduzir a viscosidade, podem eliminar problemas relacionados a fluidez e atomização. O biodiesel obtido por meio da conversão de óleos vegetais e gorduras animais tem propriedades físicas e químicas adjacentes às do diesel mineral, podendo, portanto, ser utilizado diretamente em motores a diesel com pouca ou nenhuma modificação. As três técnicas seguintes são as mais comumente aplicadas para a redução da viscosidade de óleos: pirólise, microemulsão e transesterificação (CHAUHAN *et al.*, 2010; AVHAD; MARCHETTI, 2015).

A pirólise, também conhecida como craqueamento térmico, é o processo de clivagem de uma molécula orgânica em outra por meio de calor, em deficiência de oxigênio e na presença ou na ausência de catalisador. O processo de craqueamento, que envolve uma reação de descarboxilação, é realizado a uma elevada temperatura (acima de 350 °C). A pirólise de triglicerídeos para a obtenção de combustíveis adequados para motores diesel tem sido pesquisada há mais de 100 anos, especialmente em países onde não há depósitos de petróleo, já que a decomposição térmica desses produtos produz alcanos, alcenos, alcadienos e compostos aromáticos. O craqueamento térmico de óleos vegetais ou gorduras animais é efetuado em duas etapas sucessivas e distintas: a primeira fase envolve a formação de uma espécie ácida por meio da decomposição das moléculas de triglicerídeos nas quais ocorre a quebra de ligações C-O, enquanto o segundo estágio é caracterizado pela degradação dos ácidos produzidos no primeiro estágio, conduzindo à formação de hidrocarbonetos. Geralmente, a pirólise é largamente utilizada para a produção de biodiesel a partir de gorduras animais e de óleos alimentares usados (AVHAD; MARCHETTI, 2015; RAMOS *et al.*, 2011; ATABANI *et al.*, 2012).

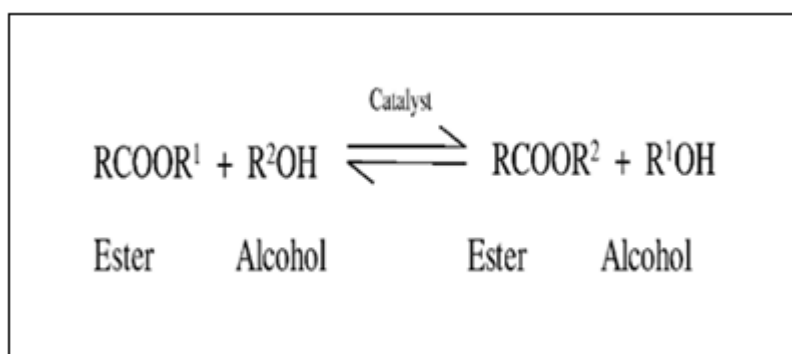
O produto da pirólise tem menor viscosidade, ponto de fulgor e ponto de fluidez que o diesel mineral e valores caloríficos equivalentes. O processo de pirólise, de acordo com as condições operacionais, pode ser dividido em três subclasses: pirólise convencional, pirólise rápida e pirólise flash (ATABANI *et al.*, 2013).

Microemulsões são misturas isotrópicas termodinamicamente estáveis com três fases: uma fase aquosa, um óleo e um surfactante. Com microestruturas coloidais com diâmetros variando de 100 a 1000 Å, sua fase aquosa pode conter sais ou outras substâncias, e sua fase

óleo irá, possivelmente, consistir em uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos. Esse sistema pode melhorar as características de pulverização por meio da vaporização explosiva dos constituintes de baixo ponto de ebulição nas micelas. Microemulsificação tem sido considerada uma abordagem confiável para resolver o problema da elevada viscosidade de óleos vegetais (AVHAD; MARCHETTI, 2015; ATABANI *et al.*, 2013; ATABANI *et al.*, 2012).

A transesterificação é uma reação química entre triglicéridos e álcool na presença de um catalisador. Consiste em uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, nas quais triglicéridos são convertidos em diglicéridos que são, então, convertidos em monoglicéridos, seguido pela conversão de monoglicéridos em glicerol. Em cada etapa, um éster é produzido e, assim, três moléculas de éster são produzidos a partir de uma molécula de triglicéridos. Além disso, o glicerol obtido como um subproduto apresenta valor comercial. Um catalisador é geralmente utilizado para melhorar a velocidade e o rendimento da reação. Por ser uma reação reversível, excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado do produto (AVHAD; MARCHETTI, 2015; DEMIRBAS, 2009).

Figura 2.1 – Equação geral da transesterificação

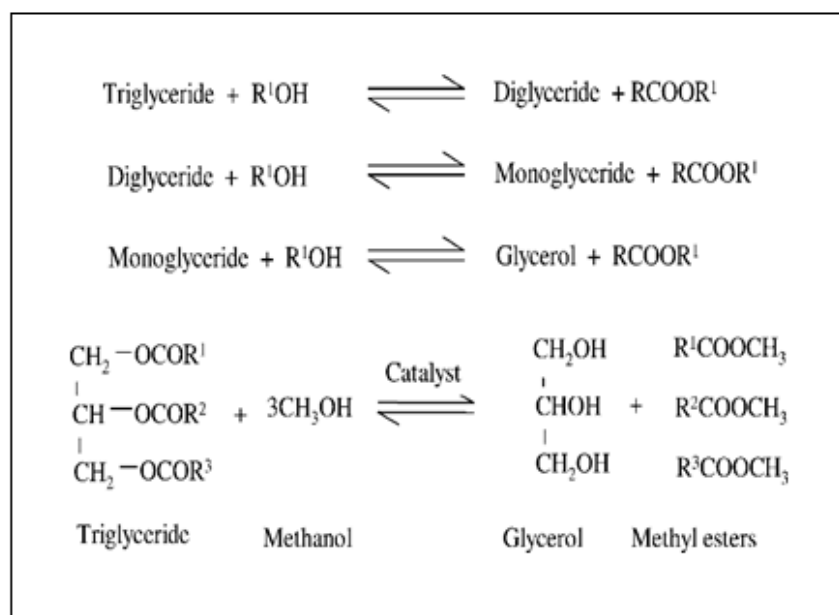


Fonte: Meher *et al.* (2006)

O processo de transesterificação de um óleo vegetal foi conduzido pela primeira vez em 1853 pelos cientistas E. Duffy e J. Patrick, muitos anos antes do primeiro motor a diesel se tornar funcional. A transesterificação, ao converter os óleos vegetais em ésteres alquílicos, reduz a viscosidade ao nível de diesel mineral, produzindo biodiesel com propriedades semelhantes às do petrodiesel. Desse modo, tornou-se o processo mais viável para transformar óleos vegetais para serem utilizados em motores diesel sem modificações (LIN *et al.*, 2011).

Geralmente, o metanol é utilizado para produzir o biodiesel devido à disponibilidade e baixo tempo de reação, e o produto final (biodiesel) é chamado de éster metílico do óleo utilizado. Às vezes, álcool etílico é também utilizado para a produção de biodiesel, que é chamado de éster etílico do óleo correspondente. De forma ideal, a transesterificação é potencialmente uma forma menos dispendiosa de transformar a grande estrutura molecular de um óleo em moléculas menores requeridas pelos motores de combustão a diesel regulares (DATTA; MANDAL, 2016).

Figura 2.2 – Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo



Fonte: Meher *et al.* (2006)

A transesterificação, contudo, apresenta alguns problemas, como a necessidade de separação da mistura de óleo vegetal / álcool / catalisador / impurezas do biodiesel. Além disso, a água residual gerada durante a purificação do biodiesel não é favorável ao meio ambiente (CHAUHAN *et al.*, 2010; ATABANI *et al.*, 2013; ATABANI *et al.*, 2012).

Por fim, sabendo que a matéria-prima é a variável que mais onera o processo de produção de biodiesel, processos que possibilitem o uso de materiais graxos alternativos, como óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras, são de grande interesse científico e industrial. Desse modo, alguns processos híbridos têm sido propostos: (a) a esterificação seguida da transesterificação, (b) a esterificação simultaneamente à transesterificação e (c) a hidrólise seguida de esterificação (ou hidroesterificação) (RAMOS *et al.*, 2011).

2.2.3 *Qualidade do Biodiesel*

Para a existência de confiança dos consumidores e do sucesso na comercialização de biodiesel, é importante que avanços nas suas características sejam desenvolvidos a nível mundial. Uma vez que o biodiesel é produzido a partir de matérias primas de diferentes origens e características, é necessário instituir uma padronização da sua qualidade a fim de garantir o desempenho de um motor sem quaisquer dificuldades (ATABANI *et al.*, 2012).

Um dos principais meios de tornar padrão e de assegurar a qualidade satisfatória do biodiesel é o estabelecimento de um rigoroso conjunto de especificações para este combustível, tais como ASTM D6751, norma da American Society for Testing and Materials (ASTM), e EN 14214, norma do European Committee for Standardization (CEN). Vários outros países definiram as suas próprias normas que, em muitos casos, são derivados a partir da ASTM D6751 ou EN 14214. No Brasil, este biocombustível deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em seu Regulamento Técnico ANP nº 3/2014. Entre os parâmetros instituídos nas principais normas, encontram-se os que provêm da normatização do diesel mineral e os que foram originados de análises de óleos vegetais comumente utilizados na indústria óleoquímica (HOEKMAN *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2011; LÔBO *et al.*, 2009).

As características de desempenho, de combustão e de emissão de qualquer motor alimentado com biodiesel dependem das propriedades termofísicas desse combustível. Portanto, antes de usar o biodiesel como combustível em motores de ignição por compressão, é essencial a determinação das suas propriedades. Viscosidade, densidade, índice de cetano, poder calorífico, ponto de fulgor e ponto de fluidez são umas das principais propriedades do biodiesel a serem consideradas. Mesmo quando usado em misturas com petrodiesel, é esperado que o biodiesel cumpra as normas antes de ser misturado (KNOTHE *et al.*, 2007; DATTA; MANDAL, 2016).

A qualidade do biodiesel pode sofrer mudanças de acordo com as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes provenientes da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica quanto na quantidade e posição de insaturações, ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do éster alquílico derivado do ácido ricinoléico

proveniente da mamona. Contaminantes oriundos da matéria prima, como fósforo, enxofre, cálcio, magnésio e outros, também podem ser encontrados no biodiesel. De acordo com a eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar também presentes, em maior ou menor quantidade, glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. Durante o armazenamento do biodiesel, a absorção de umidade e os processos de degradação na presença de oxigênio contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Devido a seu considerável teor de oxigênio (em torno de 11%), o biodiesel tem menor quantidade de carbono e de hidrogênio em comparação ao diesel mineral, resultando em um valor energético cerca de 10% mais baixo. Entretanto, devido a sua maior densidade, o biodiesel possui uma densidade energética apenas 5-6% menor que a do petrodiesel. Além disso, a quantidade de oxigênio no biodiesel melhora seu processo de combustão e reduz seu potencial oxidativo. O oxigênio estrutural de um combustível melhora a eficiência da sua combustão devido a um aumento na homogeneidade do oxigênio com o combustível durante a queima. Por isso, a eficiência de combustão do biodiesel é maior que a do diesel mineral (HOEKMAN et al., 2012; DEMIRBAS, 2009).

A viscosidade é a propriedade física mais importante do biodiesel, uma vez que afeta o funcionamento do equipamento de injeção de combustível, particularmente a baixas temperaturas, quando um aumento na viscosidade afeta a sua fluidez. Alta viscosidade leva à pobre atomização do combustível vaporizado e à operação menos precisa dos injetores de combustível. A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos ou etílicos através do processo de transesterificação reduz o peso molecular em um terço e reduz a viscosidade em cerca de um oitavo (DEMIRBAS, 2009; PARENTE, 2003).

A viscosidade cinemática do biodiesel, devido a sua grande massa molecular e a sua estrutura química geral, é 10-15 vezes maior do que a do diesel fóssil. Em alguns casos, a baixas temperaturas o biodiesel pode se tornar muito viscoso ou mesmo solidificar-se (ATABANI *et al.*, 2012).

O ponto de fulgor de um combustível é a temperatura na qual ele se inflama quando exposto a uma chama ou faísca, variando inversamente com a sua volatilidade. Embora os valores de ponto de fulgor de ésteres metílicos ou etílicos de óleos vegetais sejam muito mais baixos do que os dos óleos vegetais, o ponto de fulgor do biodiesel é superior ao limite

determinado para o diesel fóssil, sendo ele, portanto, seguro para transporte, manuseio e armazenamento (ATABANI *et al.*, 2012; DEMIRBAS, 2009).

O número de cetano (NC) é a indicação da característica de ignição ou capacidade do combustível de auto-inflamar rapidamente após ser injetado. Uma melhor qualidade de ignição de um combustível está sempre associada a um maior número de cetano, por isso ele é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado durante o processo de seleção de matérias primas para a produção de biodiesel. O NC do biodiesel é geralmente maior que o do diesel mineral. Quanto maiores as cadeias carbônicas dos ácidos graxos e quanto mais saturadas forem as moléculas, maiores serão os NC's (ATABANI *et al.*, 2012; DEMIRBAS, 2009).

A oxidação do biodiesel é um dos principais fatores que ajudam a avaliar sua qualidade. A estabilidade oxidativa é uma indicação do grau de oxidação, potencial de reatividade com o ar, e pode determinar a necessidade de antioxidantes. A oxidação ocorre devido à presença de cadeias de ácidos graxos insaturados e à dupla ligação na molécula precursora, a qual reage imediatamente com o oxigênio assim que exposta ao ar (ATABANI *et al.*, 2012).

Dois parâmetros importantes para aplicações a baixas temperaturas de um combustível são ponto de névoa (CP) e ponto de fluidez (PP). O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoava livremente. Tanto a matéria prima quanto o álcool utilizado na reação de transesterificação influenciam no ponto de fluidez e no ponto de névoa do biodiesel. Embora sejam consideradas importantes do que diz respeito à temperatura do ambiente no qual o combustível será armazenado e utilizado, no Brasil, de norte a sul, sendo as temperaturas amenas, não há preocupação em relação ao congelamento do biodiesel, sobretudo, caso haja a intenção de usá-lo em mistura com o óleo diesel mineral. Biodiesel tem um CP e um PP superior ao do diesel convencional (PARENTE, 2003; DEMIRBAS, 2009).

O teor de água do biodiesel reduz seu calor de combustão, significando mais fumaça, partida mais difícil e menos energia. Além disso, a presença de água, em métodos catalizados, tem efeitos negativos no rendimento da reação. A água provoca a corrosão de componentes da bomba de combustível e, quando a temperatura se aproxima de 273 K, começa a formar cristais de gelo que podem formar sítios de nucleação e acelerar a gelificação do combustível residual. A presença de água também acelera o crescimento de colônias de micróbios que podem obstruir seriamente o sistema de combustão (DEMIRBAS, 2009).

2.2.4 Efeitos de Diferentes Parâmetros na Produção de Biodiesel via Transesterificação

O processo de transesterificação é afetado por vários fatores dependendo das condições reacionais adotadas. A seguir, estão descritos os efeitos de alguns dos principais fatores.

O catalisador é elemento de considerável importância no processo de obtenção de biodiesel. A maior parte do biodiesel comercial é produzida a partir de óleos vegetais utilizando catalisadores homogêneos básicos muito eficazes, tais como hidróxidos de sódio ou de potássio, carbonatos ou alcóxidos. A velocidade da reação quando se utiliza um catalisador alcalino é maior do que quando se utiliza um catalisador ácido. Isto, juntamente com as boas propriedades de resistência à corrosão, faz com que os catalisadores básicos sejam amplamente utilizados na indústria. Entretanto, eles apresentam uma alta sensibilidade à presença de água e de ácidos graxos livres. O catalisador pode reagir com os ácidos graxos livres e formar sabão, enquanto a água pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar mais ácidos graxos livres, reduzindo o rendimento da reação. Além disso, há a formação de glicerol de pureza relativamente baixa e de água residual proveniente do processo de neutralização do catalisador (DEMIRBAS, 2009; LIN *et al.*, 2011; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; RAMOS *et al.*, 2011).

Estes problemas podem ser atenuados com o uso de catalisadores heterogêneos, que apresentam separação fácil e rápida do produto obtido na transesterificação sem requererem uma etapa de neutralização. Ademais, este tipo de catalisador pode ser regenerado e reutilizado e apresenta um caráter menos corrosivo, permitindo reações mais baratas e mais ambientalmente amigáveis (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; VIOMAR, 2013).

O álcool também é um elemento essencial para que ocorra a reação de transesterificação. O tipo de álcool escolhido para a reação determinará a composição do produto final, sendo o etanol e o metanol, devido ao tamanho de suas cadeias, que proporcionam menor impedimento estérico, os mais utilizados. Graças ao menor impedimento estérico, as reações se processam com maior rendimento e em menor tempo. Por apresentar, quando comparado ao etanol, mais baixo custo e por ser mais polar, favorecendo uma melhor separação do biodiesel e da glicerina, o metanol ganha a predileção dos produtores. Entretanto, o etanol, podendo ser produzido a partir de fontes renováveis e sendo menos tóxico que o metanol, apresenta vantagens ambientais. No Brasil, a produção de etanol é uma prática consolidada e contempla grande parte do território nacional, ajudando a minimizar os custos de transporte (VIOMAR, 2013).

A quantidade de ácidos graxos livres é outro parâmetro decisivo para determinar a viabilidade do processo de transesterificação de um óleo vegetal. Quanto mais elevada for a acidez do óleo, menor será a eficiência do processo. Caso sejam utilizados catalisadores básicos, a adição de mais catalisador poderá compensar a elevada acidez, entretanto, poderá causar a formação de sabão, aumentando a viscosidade do produto obtido e dificultando a separação do glicerol (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

A agitação, bem como os outros fatores descritos, possui função igualmente importante no processo de obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação, uma vez que, na maior parte dos casos, óleos e gorduras são imiscíveis com a solução catalisador-álcool. Em baixas velocidades de agitação, a taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres monoalquílicos é baixa e, em altas velocidades de agitação, a formação de sabões é favorecida. Desse modo, é importante determinar, por meio de experimentos, uma agitação ótima. Para reações de transesterificação, é possível utilizar agitação mecânica, magnética, por microondas, ultrassom, entre outras (VIOMAR, 2013; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

A razão molar entre álcool e triglicerídeo também influencia consideravelmente no rendimento da reação de transesterificação, que requer, por estequiometria, três moles de álcool e um mol de triglicerídeo para que sejam obtidos três moles ésteres alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerol. Entretanto, por ser uma reação reversível, uma quantidade excessiva de álcool é necessária para conduzir a reação para a direita. Em geral, para obter uma máxima formação de ésteres, uma razão molar de 6:1 deve ser utilizada. Contudo, uma maior quantidade de álcool, por aumentar a solubilidade da glicerina, interfere na sua separação e, quando a glicerina permanece em solução, o equilíbrio é conduzido para a esquerda, baixando o rendimento da reação (DEMIRBAS, 2009; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; RAMOS *et al.*, 2011; FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).

2.2.5 Biodiesel de Babaçu

Predominando em 17 milhões de hectares de florestas, estando a maior parte delas concentradas no Maranhão (30% da área territorial do estado), e podendo ser integralmente aproveitado, o coco babaçu é considerado uma extraordinária matéria prima para a produção de óleo. Apesar de não ser classificado como uma espécie oleaginosa, uma vez que possui somente 4% de óleo, o coco babaçu, com toda sua potencialidade, ainda tem uma exploração de caráter artesanal (PARENTE, 2003; PINHEIRO; FRAZÃO, 1995).

Em relação à produção de óleo combustível, devido a sua composição ser predominantemente láurica, o óleo de babaçu possui características excelentes. Isto torna a reação de transesterificação mais fácil, pois os ésteres láuricos são compostos de curta cadeia e, por isso, interagem de forma mais eficaz e efetiva com o agente transesterificante e com o catalisador. Desse modo, é possível obter um produto, biodiesel, de ótimas características físico-químicas, inclusive quando são utilizados catalisadores de diferentes naturezas (LIMA *et al.*, 2007; SANTOS, 2008).

Tabela 2.3 – Composição química do óleo de babaçu

Ácido Graxo	Contribuição Percentual
Ácido caprílico (C8:0)	5,0%
Ácido cáprico (C10:0)	6,0%
Ácido láurico (C12:0)	44,0%
Ácido mirístico (C14:0)	17,0%
Ácido palmítico (C16:0)	8,0%
Ácido esteárico (C18:0)	4,5%
Ácido oleico (C18:1)	14,0%
Ácido linoleico (C18:2)	2,0%

Fonte: LIMA *et al.* (2007)

2.3. Bioquerosene de Aviação

2.3.1 Processos de Produção

Os processos de produção têm elevada importância na determinação das características de um combustível, influenciando não somente na composição, mas também no custo e nos impactos ambientais. Em geral, existem dois principais métodos de produção de biocombustível de aviação, os processos termoquímicos e os processos bioquímicos.

Combustíveis de aviação hidroprocessados são produzidos pela hidroxigenação de óleos vegetais, gorduras animais, gorduras residuais e óleo de alga e são combustíveis altamente energéticos que podem ser utilizados sozinhos ou em misturas com outros combustíveis. O método de hidroprocessamento trata a matéria prima na presença de hidrogênio para a remoção

de oxigênio e é seguido de uma etapa de isomerização e craqueamento para que o combustível atinja as especificações desejadas. Nesse método, o oxigênio é preferencialmente removido com água, e propano é um dos subprodutos. O combustível obtido é livre de enxofre e aromáticos, possui alto número de cetano, alta estabilidade térmica, é estável para armazenamento e resistente ao crescimento microbiano. Além disso, apresenta baixa formação de depósitos no motor e baixa corrosividade. Entretanto, sua viscosidade é relativamente alta e sua ignição no motor é menos efetiva que a dos combustíveis convencionais. Por possuir boas propriedades de fluxo a frio, os combustíveis hidrocessados são aplicáveis em vôos de altas altitudes (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; CHIARAMONTI et al., 2014).

Combustíveis Fischer-Tropsch (FT) são produzidos pela conversão catalítica do gás de síntese (H_2 e CO), que é obtido a partir da gaseificação de carvão ou de biomassa. Uma grande variedade de matérias primas renováveis pode ser utilizada para a geração de gás de síntese e a faixa de hidrocarbonetos produzida depende do catalisador e das condições de pressão e temperatura do processo. Os combustíveis FT são caracterizados pela não-toxicidade, alto número de cetano, reduzida emissão de particulados e baixo teor de enxofre e aromáticos. Diferentemente de muitos outros combustíveis alternativos, os combustíveis FT não requerem uma infraestrutura de distribuição especial e, por conta disso e de sua qualidade, eles apresentam elevado volume diário de produção. Apesar de terem inúmeras vantagens, o processo de FT é caro, sua eficiência está entre 25% e 50% e o combustível produzido tem baixa densidade energética quando comparado ao querosene fóssil (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; CHIARAMONTI et al., 2014).

O combustível de aviação obtido a partir do biodiesel é derivado do processo de transesterificação, é biodegradável e possui excelente lubrificidade. Além disso, têm baixo teor de enxofre e aromáticos, boa miscibilidade com o querosene fóssil e não precisa de mudanças na infraestrutura de distribuição convencional e nos motores. Contudo, sua densidade energética é baixa, a presença de insaturações reduz sua estabilidade à oxidação e suas propriedades de fluidez a frio são pobres. Desse modo, para que sejam utilizados como biocombustível de aviação, deve haver o uso de aditivos ou mistura com querosene mineral, ou ainda processamentos adicionais (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; BLAKEY; RYE; WILSON, 2011; CHIARAMONTI et al., 2014).

Atualmente, os processos de obtenção de bioquerosene mais utilizados são: a gaseificação de biomassa e posterior síntese de querosene parafínico pelo processo Fischer-

Tropsch, e o hidrocessamento e refino de triglicerídeos e ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais (CREMONEZ et al., 2015).

2.3.2 Qualidade do Bioquerosene

A especificação de um produto é um mecanismo pelo qual produtores e usuários podem identificar e controlar as propriedades necessárias para uma performance satisfatória e confiável do produto (CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2010). As primeiras especificações para combustíveis de aviação surgiram em 1943 no Reino Unido e em 1944 nos Estados Unidos. Elas foram desenvolvidas baseadas nos combustíveis derivados do petróleo e, por isso, apresentam premissas com base nas propriedades e no comportamento do querosene fóssil. Conseqüentemente, combustíveis derivados de fontes diferentes devem se adequar a essas premissas. Ao longo do tempo, as especificações passaram por muitas mudanças, principalmente relacionadas à segurança, até chegarem nos parâmetros de qualidade exigidos atualmente. A norma ASTM 1655 (The Standard Specification for Aviation Turbine Fuels) é utilizada em quase todos os voos de aviação comercial (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

As principais exigências de qualidade do querosene de aviação e, conseqüentemente, do bioquerosene de aviação para uso em turbinas aeronáuticas são (PETROBRAS, 2014):

- Proporcionar máxima autonomia de voo;
- Proporcionar queima limpa e completa com mínimo de formação de resíduos;
- Proporcionar partidas fáceis, seguras e com facilidade de reacendimento;
- Escoar em baixas temperaturas;
- Ser estável química e termicamente;
- Não ser corrosivo aos materiais da turbina;
- Apresentar mínima tendência a solubilização de água;
- Ter aspecto límpido indicando ausência de sedimentos;
- Não apresentar água livre para evitar o desenvolvimento de microrganismos e formação de depósitos que possam obstruir filtros;
- Oferecer segurança no manuseio e estocagem.

Caso o combustível de aviação seja direcionado ao uso em aviação militar, algumas características adicionais são requeridas, especialmente relacionadas ao armazenamento (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

No Brasil, em 2009, foi estabelecido o Programa Nacional do Bioquerosene, como incentivo à sustentabilidade ambiental da aviação brasileira. Essa lei estabeleceu P&D em combustíveis renováveis a partir de biomassa do tipo bioquerosene que fossem compatíveis com as tecnologias dos motores de turbinas existentes e que não comprometessem a segurança do sistema de aviação. A resolução nº 63 de 5 de dezembro de 2014 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) define como bioquerosene de aviação os combustíveis derivados de biomassa renovável destinados ao consumo em turbinas de aeronaves. Esses combustíveis devem atender às especificações estabelecidas no Regulamento Técnico ANP nº 05/2014, resolução esta que tem como base as propriedades físicas e químicas do querosene de origem fóssil (MEDEIROS, 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

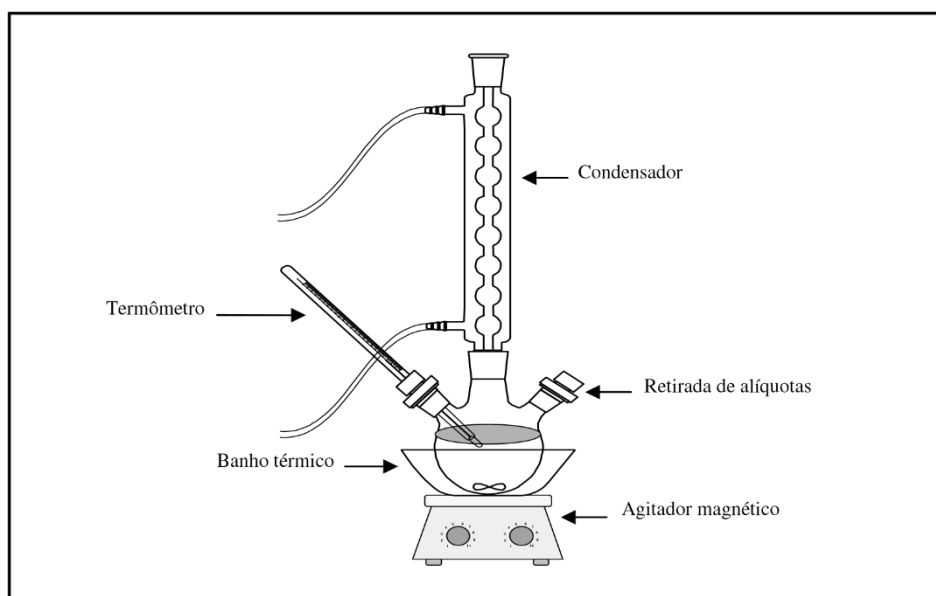
3.1 Obtenção do Biodiesel Via Transesterificação

Os reagentes utilizados para as reações de esterificação foram: óleo de babaçu produzido artesanalmente (São Luís, Brasil), metanol de pureza 99,8% da Synth (Diadema, Brasil) como álcool transesterificante e hidróxido de sódio da Vetec Química como catalisador básico homogêneo.

As reações de transesterificação realizadas para a obtenção do biodiesel de babaçu foram realizadas em um sistema reacional constituído por um balão de fundo redondo de 500 mL com três entradas, ao qual foram acoplados um termômetro e um condensador. O balão foi imerso num banho de glicerina. Com o uso de um agitador magnético com aquecimento, foram fornecidas ao sistema vigorosa agitação e temperatura controlada.

Antes do início da reação, foi preparada a solução catalisadora de concentração 12% dissolvendo-se hidróxido de sódio em metanol. Enquanto isso, 200 g de óleo de babaçu foram adicionados ao balão e aquecidos até que fosse atingida uma temperatura de 60 °C. Ao ser alcançada essa temperatura, foram adicionados o metanol, numa razão molar metanol:óleo de 6:1, e a solução catalisadora, numa concentração 1,5% m/m em relação à massa de óleo. O tempo de reação foi de uma hora.

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



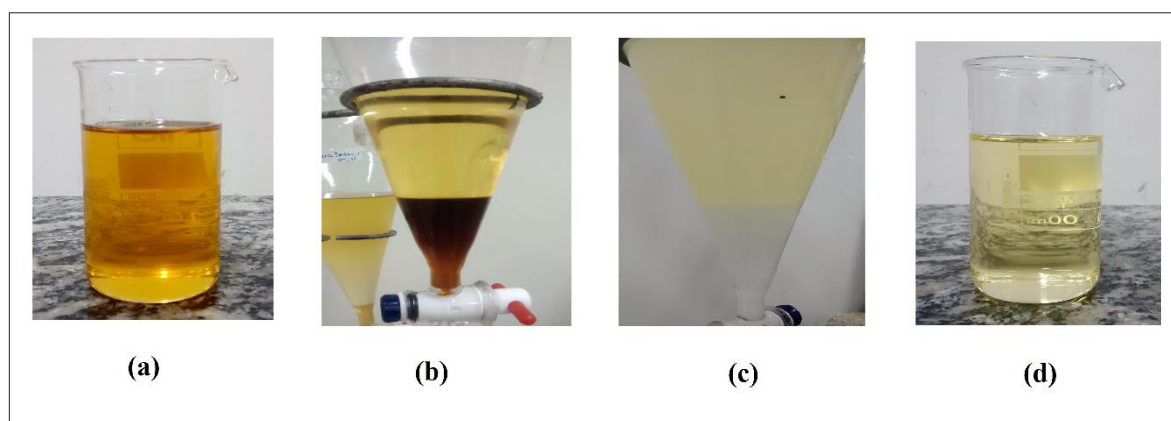
Fonte: Saboya (2012)

Após finalizada a reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação onde, durante 24 horas, por gravidade, ocorreu a separação do biodiesel obtido da glicerina formada. Em seguida, para a remoção do álcool que ainda pudesse existir no produto, o biodiesel foi submetido a um processo de evaporação em um evaporador rotativo.

Para a purificação do biodiesel de babaçu, foram realizadas três lavagens, sendo que as duas primeiras utilizaram somente água destilada a 40 °C. A mistura biodiesel/água foi agitada e transferida a um funil de separação para que as fases fossem separadas por 90 minutos. Na terceira lavagem, além da água, foi adicionado ácido sulfúrico (H₂SO₄) numa quantidade suficiente para neutralizar o catalisador básico utilizado. Novamente, a mistura foi adicionada a um funil de separação para separação das fases.

Por fim, para remoção da água residual, o biodiesel foi levado novamente a um destilador rotativo.

Figura 3.2 – Produção do biodiesel de babaçu – (a) Óleo de Babaçu; (b) Glicerina; (c) Lavagem c/ água; (d) Biodiesel



Fonte: Autora

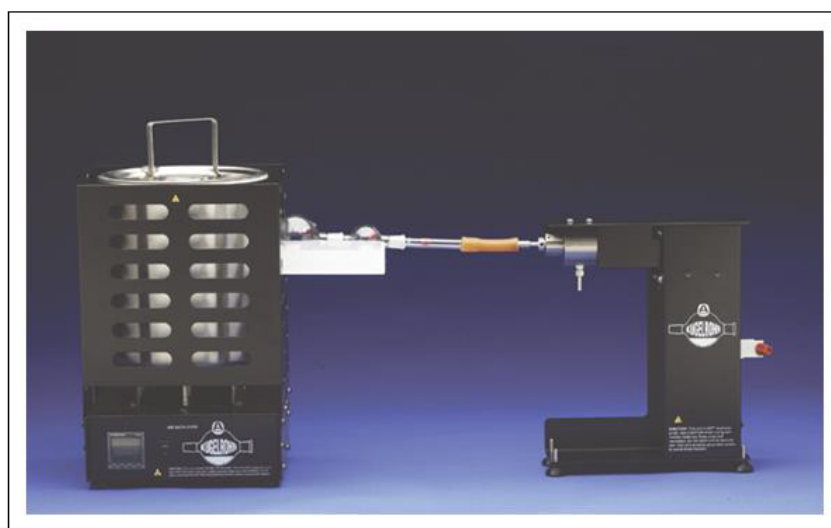
3.2 Separação por Destilação Molecular

Em muitos casos, a técnica de destilação convencional, por promover a degradação e oxidação de compostos devido às altas temperaturas, não é recomendada. Nessas situações, a destilação molecular é uma técnica mais apropriada, pois consiste em um processo para separar e purificar substâncias tecnicamente sensíveis. A destilação molecular é caracterizada por baixa pressão, relativamente baixa temperatura no espaço de evaporação, pequeno tempo de residência e pequena distância entre o evaporador e o condensador. Este método de separação não se trata de uma destilação propriamente dita, uma vez que nele a separação dos compostos

ocorre pela diferença das massas moleculares das substâncias, e não por meio do equilíbrio entre as fases. Desse modo, a destilação molecular é considerada um processo de não-equilíbrio. Por possibilitar uma separação altamente eficiente em baixas temperaturas, os produtos retêm suas propriedades originais (FREGOLENTE et al., 2009; WANG et al., 2015; YU; YUAN; ZENG, 2015).

Para a obtenção da fração de bioquerosene presente no biodiesel, o biodiesel de babaçu produzido foi destilado em um aparato de destilação molecular conhecido como Kugelrohr, da Sigma-Aldrich. Uma bomba de palheta rotativas do modelo RV12, da Edwards, forneceu a pressão de vácuo aplicada, que foi de 3×10^{-2} mbar (3 Pa). O processo de destilação foi realizado em seis temperaturas: 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C. As amostras foram coletadas em dois estágios de separação para cada temperatura adotada.

Figura 3.3 – Kugelrohr



Fonte: Sigma-Aldrich

3.3 Métodos Analíticos para a Caracterização das Matérias-Primas e do Biodiesel Produzido

Para caracterização da matéria-prima e do biodiesel produzido vários métodos analíticos foram utilizados, estando os principais descritos na norma da American Society for Testing and Materials (ASTM), na norma da American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) e no Manual de Metodologia Analítica utilizada pela empresa Tecnologias Bioenergéticas Ltda. (TECBIO).

3.3.1 Composição por Cromatografia Gasosa (CG)

Os perfis cromatográficos das amostras foram obtidos no cromatógrafo a gás Varian modelo 450 GC acoplado com um detector de ionização de chama e a um integrador. A coluna capilar utilizada foi a CP-Sil 5 CB, cujas dimensões foram: 25 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,36 mm de diâmetro externo. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas na Tabela 3.1.

Figura 3.4 - Cromatógrafo a gás Varian 450-GC



Fonte: Autora

Tabela 3.1 – Parâmetros de operação do cromatógrafo.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Hidrogênio
Pressão na entrada da coluna	5 psig
Split	150 mL/min
Programação da temperatura do forno	40 °C (0,5 min) 195 °C – 25 °C/min 205 °C – 3 °C/min 230 °C – 8 °C/min (1,0 min)
Temperatura do Injetor	250 °C
Detector	Detector de Ionização de Chama (250 °C)
Vazões do detector (mL/min)	H ₂ (30); N ₂ (30); Ar sintético (300)

3.3.2 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez (IA) das amostras foi realizada utilizando-se a metodologia da American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) descrita no método oficial Cd 3d-63.

O índice de acidez corresponde à massa de KOH, em miligramas, necessária para que haja a neutralização da acidez de 1 grama de amostra, sendo, desse modo, expresso em termos do número de miligramas de hidróxido de potássio por grama (mg KOH/g) (SABOYA, 2012).

O procedimento constituiu-se na pesagem de 5 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, 50 mL de álcool etílico 95% foram neutralizados com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, usando, como indicador, 2 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína a 1%. O álcool neutralizado foi, então, adicionado à amostra, que foi agitada para que houvesse sua total dissolução. Posteriormente, foi realizada a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L até o surgimento de uma coloração levemente rosada (persistindo por, pelo menos, 15 segundos).

O índice de acidez foi calculado de acordo com a equação 3.1.

$$IA \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{V \times f \times C \times 56,11}{m} \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, IA corresponde ao índice de acidez da amostra, expresso em mg KOH/g; V corresponde ao volume de hidróxido de sódio, em mL, utilizado na titulação da amostra; f é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio; 56,11 corresponde à massa molar do hidróxido de potássio e m corresponde à massa da amostra em gramas.

3.3.3 Massa Específica e Viscosidade Cinemática

A massa específica e a viscosidade cinemática das amostras foram determinadas utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar modelo SVM 3000-Stabinger. A determinação da massa específica das amostras a 20 °C seguiu a norma ASTM D-445 e a determinação da viscosidade cinemática a 20 °C seguiu a norma ASTM D-7042.

Figura 3.5 - Viscodensímetro digital Anton Paar SVM 3000-Stabinger



Fonte: Autora

O procedimento consistiu na injeção de 5 mL de amostra na célula do equipamento. A leitura pôde ser realizada diretamente no leitor do equipamento.

3.3.4 Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez das amostras foi determinado utilizando o equipamento CPP 5Gs da Grabner Instruments. A determinação foi feita segundo a norma ASTM D97.

O procedimento consistiu no preenchimento de um reservatório próprio com 50 mL da amostra que foi, em seguida, inserido na célula do equipamento. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento.

Figura 3.6 - Equipamento CPP 5Gs



Fonte: Pac Instruments

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Biodiesel

Os resultados da caracterização físico-química do biodiesel de babaçu produzido estão dispostos na tabela 4.1, na qual é possível constatar que, dentre as análises realizadas, a única em desacordo com as exigências do Regulamento Técnico ANP n° 3/2014 foi a viscosidade cinemática a 40 °C.

Tabela 4.1 – Parâmetros físico-químicos do biodiesel de babaçu produzido

Parâmetros físico-químicos	Biodiesel de Babaçu	Limite ANP
Ponto de Fluidez (°C)	-3	-
Massa Específica 20 °C (g/cm ³)	0,8731	0,850 a 0,900
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	2,9846	3,0 a 6,0
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,24	Máx. 0,5
Teor de Éster (%)	97,0	Mín. 96,5

A baixa viscosidade de um combustível pode levar ao desgaste excessivo das partes autolubrificantes do motor, bem como a diminuição no trabalho da bomba de combustível e outros problemas. De um modo geral, a viscosidade de ésteres, principais compostos orgânicos presentes no biodiesel, aumenta com o aumento do comprimento de suas cadeias carbônicas e com o aumento do grau de saturação (REOLON *et al.*, 2012; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). No caso do biodiesel metílico de babaçu, devido à composição da sua matéria-prima, diferentemente de outros óleos, mais rica em ácidos graxos de curta cadeia, o resultado obtido para viscosidade, pouco abaixo do limite exigido pela especificação brasileira, não é um resultado que deve gerar grandes preocupações, dada sua previsibilidade e seu insignificante afastamento da faixa estabelecida. Além disso, é possível encontrar diesel vendido comercialmente com viscosidades ainda menores que 2,5 mm²/s.

4.2 Análise dos Produtos Obtidos por Destilação Molecular em Diferentes Temperaturas

A destilação molecular do biodiesel de babaçu para a obtenção de bioquerosene foi realizada nas temperaturas de 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C. Para cada temperatura, foram coletados produtos nos dois estágios do destilador, sendo o segundo estágio o mais próximo do evaporador e o primeiro o mais distante. Os perfis de ésteres presentes em

cada amostra foram obtidos por cromatografia gasosa e encontram-se descritos nas tabelas a seguir.

Tabela 4.2 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 100 °C

Temperatura: 100 °C				
1° Estágio (Topo)			2° Estágio (Topo)	
Componente	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	-	-	1,61	0,60
Éster C8	-	-	4,87	10,67
Éster C10	-	-	6,03	11,59
Éster C12	-	-	7,20	68,84
Éster C14	-	-	8,45	7,51
Éster C16	-	-	10,35	0,79
Éster C18	-	-	-	0,00
Éster C20	-	-	-	0,00
Total		-		100,00

Tabela 4.3 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 120 °C

Temperatura: 120 °C				
1° Estágio (Topo)			2° Estágio (Topo)	
Componente	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	1,61	0,57	1,60	0,48
Éster C8	4,88	11,37	4,86	5,75
Éster C10	6,02	9,38	6,02	6,68
Éster C12	7,21	65,78	7,21	65,03
Éster C14	8,47	10,49	8,51	17,06
Éster C16	10,37	1,60	10,40	3,15
Éster C18	12,31	0,82	12,33	1,58
Éster C20	-	0,00	12,62	0,27
Total		100,01		100,00

Tabela 4.4 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 140 °C

Temperatura: 140 °C				
1° Estágio (Topo)			2° Estágio (Topo)	
Componente	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	1,61	0,54	1,61	0,53
Éster C8	4,88	10,02	4,85	2,58
Éster C10	6,02	8,03	6,01	4,08
Éster C12	7,21	63,14	7,19	44,09
Éster C14	8,49	12,13	8,53	20,77
Éster C16	10,4	2,49	10,5	11,08
Éster C18	12,36	3,07	12,49	14,37
Éster C20	12,64	0,58	12,72	2,48
Total		100		99,98

Tabela 4.5 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 160 °C

Temperatura: 160 °C				
Componente	1° Estágio (Topo)		2° Estágio (Topo)	
	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	1,61	0,50	1,61	0,82
Éster C8	4,87	7,47	4,85	4,46
Éster C10	6,01	5,37	6	5,84
Éster C12	7,2	55,99	7,15	50,37
Éster C14	8,51	17,40	8,47	16,45
Éster C16	10,44	5,53	10,43	7,66
Éster C18	12,41	6,57	12,42	12,13
Éster C20	12,66	1,16	12,67	2,27
Total		100,00		100

Tabela 4.6 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 180 °C

Temperatura: 180 °C				
Componente	1° Estágio (Topo)		2° Estágio (Topo)	
	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	1,61	0,50	1,61	0,9
Éster C8	4,87	5,54	4,85	5,15
Éster C10	6,01	4,52	6	6,47
Éster C12	7,21	52,16	7,16	53,06
Éster C14	8,53	19,33	8,47	16,14
Éster C16	10,47	7,60	10,42	6,6
Éster C18	12,44	8,82	12,4	9,85
Éster C20	12,69	1,53	12,66	1,83
Total		100,00		100

Tabela 4.7 – Perfil de FAME do biodiesel de babaçu obtido a 200 °C

Temperatura: 200 °C				
Componente	1° Estágio (Topo)		2° Estágio (Topo)	
	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)	Tempo de Retenção (min)	Quantidade (%)
Éster C6	1,61	0,52	1,61	0,74
Éster C8	4,87	7,14	4,85	3,33
Éster C10	6	4,01	6,01	5,54
Éster C12	7,18	41,58	7,17	49,93
Éster C14	8,52	19,05	8,49	16,02
Éster C16	10,49	10,28	10,44	7,64
Éster C18	12,48	14,70	12,45	13,97
Éster C20	12,72	2,71	12,69	2,81
Total		100,00		99,98

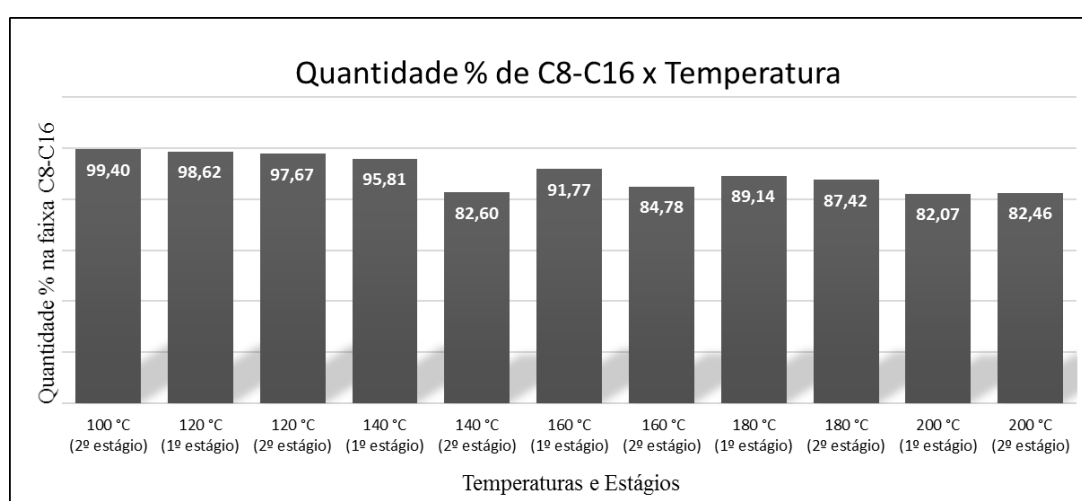
Em todas as amostras, o laurato de metila (éster C12), conforme o esperado, considerando que o óleo de babaçu tem como principal ácido graxo o ácido láurico, é o éster de maior participação na composição total do produto. Além disso, a quantidade de ésteres de maior cadeia aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que eles possuem maior ponto de ebulição. Tal fato justifica o aumento do rendimento mássico com a elevação da temperatura (Tabela 4.8), visto que uma menor quantidade de componentes fica no produto de fundo.

Tabela 4.8 – Rendimento mássico percentual de cada estágio

Temperatura (°C)	Rendimento Mássico %				
	Biodiesel	Topo (1º estágio)	Topo (2º estágio)	Topo (Total)	Fundo
100	100,00	0,00	38,01	38,01	58,50
120	100,00	6,84	55,76	62,59	33,72
140	100,00	19,58	67,03	86,61	11,71
160	100,00	18,86	73,32	92,19	7,69
180	100,00	21,94	73,03	94,97	4,42
200	100,00	26,93	68,35	95,28	1,49

A análise da quantidade percentual de ésteres na faixa do bioquerosene obtidos em cada estágio e temperatura (Figura 4.1) mostra que, em todos os casos, mais de 80% da composição dos produtos encontra-se na faixa desejada. Desse modo, embora essa quantidade varie com a temperatura adotada, todas elas são adequadas ao processo de obtenção de bioquerosene.

Figura 4.1 – Quantidade percentual da faixa de interesse x Temperatura

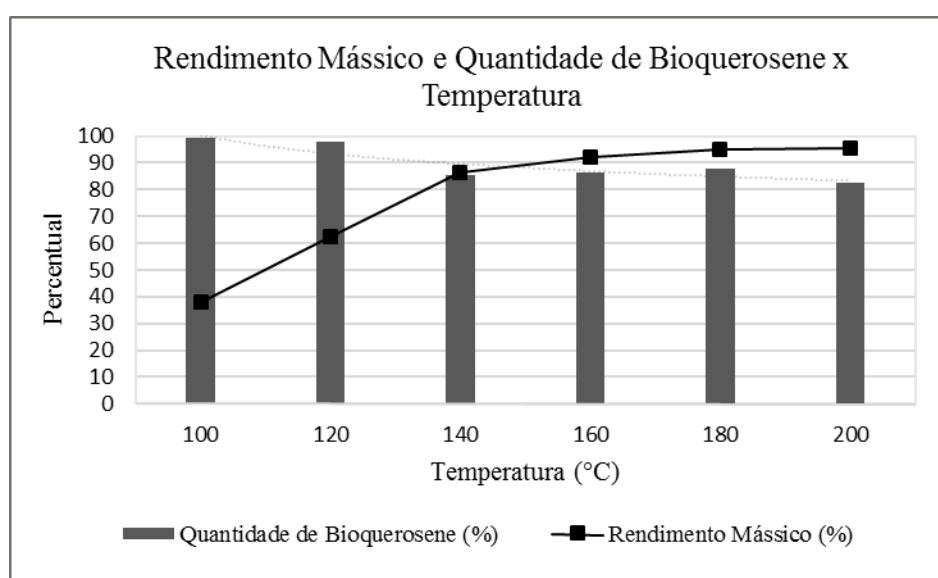


4.3 Determinação de Temperatura Ótima e Caracterização do Produto

A partir dos primeiros resultados de análises dos produtos de topo obtidos, tanto no primeiro estágio como no segundo estágio do destilador, foi observada uma tendência de aumento do rendimento mássico com o aumento da temperatura de operação adotada. Entretanto, é notável que a quantidade de ésteres dentro da faixa de interesse para o bioquerosene, C8-C16, é reduzida conforme a temperatura do processo de destilação é aumentada. Desse modo, considerando os benefícios econômicos e a conveniência operacional, foi selecionada, dentre as temperaturas estudadas, uma em que fosse possível obter um elevado rendimento sem, em contrapartida, perdas nas quantidades das frações de ésteres almejada.

A figura 4.2 mostra, de forma gráfica, a distribuição das duas variáveis de acordo com cada temperatura estudada. Sabendo, ainda, que elevadas temperaturas podem ser responsáveis pela degradação dos produtos ésteres desejados, é facilmente constatável que a escolha da temperatura de 140 °C seria a mais adequada dentre as demais, uma vez que, nesse ponto do gráfico, há um rendimento mássico maior se comparado com os obtidos a temperaturas mais baixas e similar aos obtidos em temperaturas superiores. Além disso, embora seja inferior àquela encontrada em menores temperaturas, a quantidade de ésteres C8-C16 recuperada ainda apresenta valores satisfatórios.

Figura 4.2 – Rendimento Mássico e Quantidade de Bioquerosene x Temperatura

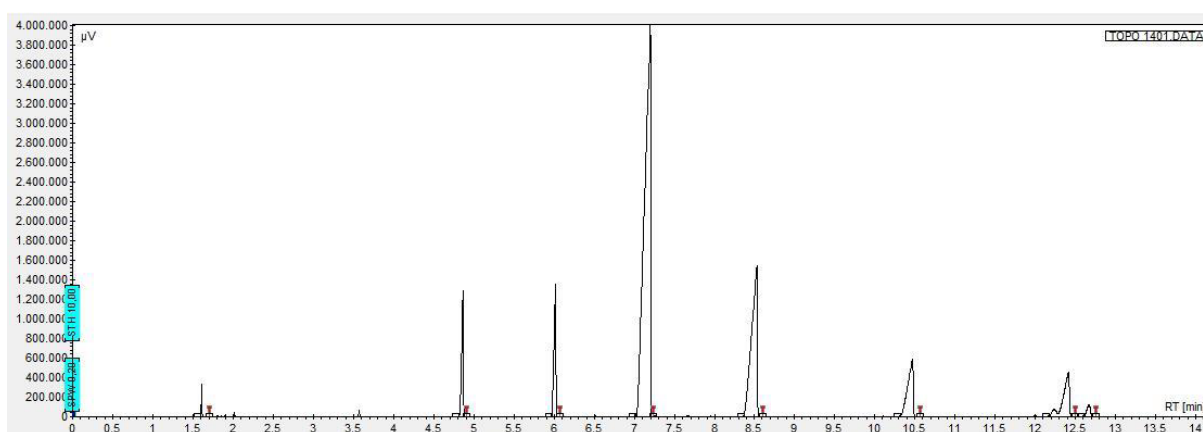


Na tabela 4.9 são apresentados os resultados de quantificação das frações de ésteres evidenciados a partir da cromatografia gasosa do produto de topo obtido pelo processo de destilação a 140 °C após a escolha dessa temperatura como condição operacional ótima. Conforme o propósito do estudo, é possível observar, tomando como base resultados da literatura, um aumento de percentual mássico das frações C8 a C16. Segundo o trabalho publicado por Llamas *et al.* (2012), o biodiesel de babaçu tem 77,39% de sua composição dentro desta faixa enquanto o bioquerosene produzido durante este estudo apresenta 92,44% de sua composição na mesma faixa de interesse.

Tabela 4.9 – Perfil de FAME do Bioquerosene de Babaçu

FAME (wt.%)	Bioquerosene de Babaçu
C6	0,48
C8	5,24
C10	5,66
C12	54,16
C14	20,13
C16	7,24
C18	6,13
C20	0,97

Figura 4.3 – Cromatograma do bioquerosene de babaçu em condição operacional ótima



Os resultados da caracterização físico-química do bioquerosene de babaçu obtido por destilação molecular a 140 °C estão dispostos na tabela 4.10. É possível constatar que, devido à diminuição na quantidade percentual de ésteres de cadeia longa, há uma redução na massa específica, viscosidade e ponto de fluidez quando comparadas essas propriedades àquelas do biodiesel de babaçu. A redução no ponto de fluidez é um resultado significativo considerando a aplicação do bioquerosene como combustível de aviação.

Tabela 4.10 – Parâmetros físico-químicos do biodiesel de babaçu produzido

Parâmetros físico-químicos	Bioquerosene
Ponto de Fluidez (°C)	-6
Massa Específica 20 °C (g/cm ³)	0,8710
Viscosidade Cinemática 20 °C (mm ² /s)	3,8840
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	2,5654
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,20

5. CONCLUSÃO

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de diversificação da matriz energética para redução da dependência de combustíveis de origem fóssil vêm motivando variados estudos ao longo das últimas décadas. Considerando as previsões de crescimento do setor aeronáutico em âmbito mundial, torna-se de extrema importância a criação de combustíveis alternativos capazes de suprir a demanda do setor e de se adequar às mais diversas condições climáticas as quais estão submetidos voos em altas altitudes.

O óleo de babaçu, devido a sua composição com alto teor de ácidos graxos de curta cadeia, demonstrou ser uma excelente matéria prima para a síntese de biodiesel, servindo este como substrato para os estudos realizados. Todas as análises de caracterização físico-química realizadas apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, exceto a viscosidade cinemática a 40 °C.

A avaliação da composição dos produtos obtidos a partir da destilação molecular do biodiesel de babaçu mostrou que essa técnica é bastante adequada ao processo de obtenção de bioquerosene. Além disso, se comparada à destilação convencional, apresenta as vantagens de não submeter os compostos orgânicos a elevadas temperaturas, evitando sua degradação e consequente perda de propriedades.

O ponto ótimo de 140 °C encontrado dentre as temperaturas estudadas no processo de destilação molecular conseguiu potencializar dois importantes parâmetros do estudo: rendimento mássico e percentual de ésteres na faixa de bioquerosene C8-C16. É importante salientar, ainda, que os produtos obtidos em todas as temperaturas adotadas possuíam maior parte da sua composição também dentro dessa faixa e em quantidades maiores que outras encontradas na literatura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anuar, M. R., Abdullah, A. Z.(2016).**Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58(5), 208-223.

Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012). **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(4), 2070-2093.

Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Fayaz, H. (2013). **Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 18, 211-245.

Avhad, M., Marchetti, J.; **“A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production”**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50 (2015), pp. 696-718.

Azeem, M., Hanif, M., Al-Sabahi, J., Naz, A., Ijaz, A.; **“Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil”**, Renewable Energy, 86 (2015), pp. 124-132.

Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O.S. Veljković, V.B.; **“Biodiesel production from non-edible plant oils”**, Renew Sust Energy Rev, 16 (6) (2012), pp. 3621–3647.

Bessa, A. M. M. **Produção De Biodiesel A Partir De Óleo Residual De Fritura Utilizando O Líquido iônico Hidróxido De Colina Como Catalisador**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

Blakey, S., Rye, L., Wilson, C.W.; **“Aviation gas turbine alternative fuels: a review”**, Proc Combust Inst, 33 (2011), pp. 2863–2885.

Borges, M. E., Díaz, L.; **“Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review”**, Renew. Sustain. Energy Rev., 16 (2012), pp. 2839–2849.

Cantarella, H., Nassar, A., Cortez, L., Baldassin Junior, R.; **“Potential feedstock for renewable aviation fuel in Brazil”**, Environmental Development, 15 (2015), pp. 52-63.

Chauhan, B. S., Kumar, N., Du Jun, Y., & Lee, K. B. (2010). **Performance and emission study of preheated Jatropha oil on medium capacity diesel engine**. Energy, 35(6), 2484-2492.

Chevron Global Aviation. (2010). **Aviation Fuels Technical Review**, FTR-3, Houston, Tex., 2006. As of January, 20.

Chiaramonti, D., Prussi, M., Buffi, M., Tacconi, D.; **“Sustainable bio kerosene: process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels”**, Appl Energy, 136 (2014), pp. 767–774.

Choi, I., Hwang, K., Han, J., Lee, K., Yun, J., Lee, J.; **“The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process”**, *Fuel*, 158 (2015), pp. 98-104.

Chuck C. J., Donnelly J.; **“The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene”**, *Appl. Energy*, 118 (2014), pp. 83–91.

Cremonese, P., Feroldi, M., Araújo, A., Borges, M., Meier, T., Feiden, A., Teleken, J.; **“Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects”**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015), pp. 1063-1072.

Datta, A., & Mandal, B. K. (2016). **A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 799-821.

Demirbas, A. (2009). **Progress and recent trends in biodiesel fuels**. *Energy conversion and management*, 50(1), 14-34.

EMBRAPA. **Biodiesel pode tornar diesel mais barato**. 2015. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2945806/biodiesel-pode-tornar-diesel-mais-barato>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

Freedman, B. E. H. P., Pryde, E. H., & Mounts, T. L. (1984). **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils**. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1638-1643.

Fregolente, P., Pinto, G. M. F., Wolf-Maciel, M. R., Maciel Filho, R., & Batistella, C. B. (2009). **Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular**. *Química Nova*, 32(6), 1539-1543.

Freitas, L., Santos, J. C., Castro, H. F.; **“An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (Orbinya sp)”**, *Process Biochem*, 44 (2009), pp. 1068–1074.

Fu, J., Yang, C., Wua, J., Zhuang, J., Hou, Z., Lu, X.; **“Direct production of aviation fuels from microalgae lipids in water”**, *Fuel*, 139 (2015), pp. 678–683.

Gegg, P., Budd, L., Ison, S.; **“The market development of aviation biofuel: drivers and constraints”**, *Journal of Air Transport Management*, 39 (2014), pp. 34-40.

Guo, M., Song, W., Buhain, J.; **“Bioenergy and biofuel: history, status and perspective”**, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 42 (2015), pp. 712–725.

Gutiérrez-Antonio C., Gómez-Castro F., Hernández S., Briones-Ramírez A.; **“Intensification of a hydrotreating process to produce biojet fuel using thermally coupled distillation”**, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 88 (2015), pp. 29-36.

Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F., Segovia-Hernández, J., Briones-Ramírez A.; **“Simulation and optimization of a biojet fuel production process”**, Computer Aided Chemical Engineering, 32 (2013), pp. 13-18.

Hari, T.K., Yaakob, Z., Binitha, N.N.; **“Aviation biofuel from renewable resources: routes, opportunities and challenges”**, Renew Sust Energy Rev, 42 (2015), pp. 1234–1244.

Hileman, J.I., Stratton, R.W.; **“Alternative jet fuel feasibility”**, Transport Policy, 34 (2014), pp. 52–62.

Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(1), 143-169.

Kallio, P., Paesztor, A., Akhtar, M.K., Jones, P.P.; **“Renewable jet fuels”**, Curr Opin Biotechnol, 26 (2014), pp. 50–55.

Knothe, G., Krahl, J., & Van Gerpen, J. (2007). **The biodiesel handbook**. 2005. Champaign, IL, USA.

Lam, J., Carpenter, M., Williams, C., Hetherington, J.; **“Water solubility characteristics of current aviation fuels”**, Fuel, 133 (2014), pp. 26-33.

Lima, J. R. O. et al. **Biodiesel de babaçu (Orbignya sp.) obtido por via etanólica**. Quím. Nova [online]. 2007, vol.30, n.3, pp. 600-603. ISSN 1678-7064.

Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). **Opportunities and challenges for biodiesel fuel**. Applied Energy, 88(4), 1020-1031.

Llamas, A., García-Martínez, M., Al-Lal, A., Canoira, L., Lapuerta, M.; **“Biokerosene from coconut and palm kernel oils: production and properties of their blends with fossil kerosene”**, Fuel, 102 (2012), pp. 483–490.

Lôbo, I. P., Ferreira, S. L. C., & CRUZ, R. S. (2009). **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, 32(6), 1596-1608.

Marsh, G.; **“Biofuels: aviation alternative?”**, Renewable Energy Focus, 9 (4) (2008), pp. 48-51.

Medeiros, V. M. A. **Avaliação de desempenho ambiental e social da produção de bioquerosene de Macaúba: uma proposta metodológica**. 2015. 61 f., il. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

Meher, L. C., Sagar, D. V., & Naik, S. N. (2006). **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**. Renewable and sustainable energy reviews, 10(3), 248-268

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **O Biodiesel**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html>. Acesso em: 22 jan. 2016.

Moraes, M.A.F.D., Nassar, A.M., Moura, P., Leal, R.L.V., Cortez, L.A.B.; **“Jet biofuels in Brazil: sustainability challenges”**, *Renew Sustain Energy Rev*, 40 (2014), pp. 716–726.

Moser, B. **“Fuel property enhancement of biodiesel fuels from common and alternative feedstocks via complementary blending”**, *Renewable Energy*, 85 (2016), pp. 819-825.

Nygren, E., Aleklett, K., Höök, M.; **“Aviation fuel and future oil production scenarios”**, *Energy Policy*, 37 (10) (2009), pp. 4003–4010.

Paiva, E.J.M., Silva, M.L.C.P., Barboza, J.C.S., Oliveira, P.C., Castro, H.F.; **“Non-edible babassu oil as a new source for energy production – a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound”**, *Ultrason. Sonochem.*, 20 (2013), pp. 833–838.

Parente, E. J. S. (2003). **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio

PETROBRAS (Org.). **Querosene de aviação**. 2014. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/QAV-Informações-Técnicas-v.1.3-29.pdf>>. Acesso em: 27 jan. 2016.

Pinheiro, C. U. B., & Frazão, J. M. F. (1995). **Integral processing of babassu palm (*Orbignya phalerata*, arecaceae) fruits: Village level production in maranhão, Brazil**. *Economic Botany*, 49(1), 31-39.

Rabaev, M., Landau, M., Vidruk-Nehemya, R., Koukoliev, V., Zarchin, R., Herskowitz, M.; **“Conversion of vegetable oils on Pt/Al₂O₃/SAPO-11 to diesel and jet fuels containing aromatics”**, *Fuel*, 161 (2015), pp. 287-294.

Ramos, L. P., da Silva, F. R., Mangrich, A. S., & Cordeiro, C. S. (2011). **Tecnologias de produção de biodiesel**. *Revista virtual de química*, 3(5), 385-405.

Saboya, R. M. A. (2012). **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**.

Sajjad, H., Masjuki, H., Varman, M., Kalam, M., Arbab, M., Imtenan S., et al.; **“Engine combustion, performance and emission characteristics of gas to liquid (GTL) fuels and its blends with diesel and bio-diesel”**, *Renewable Sustainable Energy Rev*, 30 (2014), pp. 961–986.

Santos, N. A. (2008). **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 129f (Doctoral dissertation, Dissertação de Mestrado)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil).

Teixeira, M.A.; **“Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass”**, *Biomass Bioenergy*, 32 (9) (2008), pp. 857–864.

Van Gerpen, J. (2005). **Biodiesel processing and production**. *Fuel processing technology*, 86(10), 1097-1107.

Viomar, A. **Estudo das variáveis da produção de biodiesel**. 2013. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava –PR. 2013

Wang, J., Bi, P., Zhang, Y., Xue, H., Jiang, P., Wu, X., Liu, J., Wang, T., Li, Q.; “**Preparation of jet fuel range hydrocarbons by catalytic transformation of bio-oil derived from fast pyrolysis of straw stalk**”, *Energy*, 86 (2015), pp. 488-499.

Wang, T., Li, K., Liu, Q., Zhang, Q., Qiu S., Long J., et al.; “**Aviation fuel synthesis by catalytic conversion of biomass hydrolysate in aqueous phase**”, *Appl Energy*, 136 (2014), pp. 775–780.

Wang, Y., Wang, S., Leng, F., Chen, J., Zhu, L., & Luo, Z. (2015). **Separation and characterization of pyrolytic lignins from the heavy fraction of bio-oil by molecular distillation**. *Separation and Purification Technology*, 152, 123-132.

Wardle, D. A. (2003). **Global sale of green air travel supported using biodiesel**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7(1), 1-64.

Yu, J., Yuan, X., & Zeng, A. (2015). **A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation**. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(3), 499-504.

Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). **Overview on the current trends in biodiesel production**. *Energy conversion and management*, 52(7), 2741-2751.

Zarska, M., Bartoszek, K., Dzida, M.; “**High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil**”, *Fuel*, 125 (2014), pp. 144–151.

Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, J., Chen, S.; “**Production of renewable jet fuel range alkanes and aromatics via integrated catalytic processes of intact biomass**”, *Fuel*, 160 (2015), pp. 375-385.

ANEXO - A

Especificação do biodiesel de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 3/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
					EN ISO 20846
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20884
					EN ISO 14108 (5)
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14109 (5)
			15555		EN 14538 (5)
			15553		
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538 (5)
			15556		
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5)
					EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890 (8)	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (5)
			-	-	
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)	-	EN 14106 (5)
			-		
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)	-	
			15342 (5)		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15344	6584 (5)	EN 14105 (5)
			15908 (5)		

Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (11)	h	6 (12)	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)

Nota:

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110 °C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008)

ANEXO – B

Especificação do bioquerosene de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 5/2014

Tabela I - Especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos SPK - FT e SPK - HEFA (1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	IP	ASTM
COMPOSIÇÃO					
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	354	D3242
VOLATILIDADE					
Destilação Física (2)	°C		9619	123	D86
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		Anotar			
10% vol. recuperados, máx.		205,0			
50% vol. recuperados		Anotar			
90% vol. recuperados		Anotar			
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0			
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín		22,0			
Resíduo, máx.		% volume			
Perda, máx.					
Destilação Simulada					
10% vol. Recuperados (T10)	°C	Anotar	-	406 (3)	D2887
50% vol. Recuperados (T50)					
90% vol. Recuperados (T90)					
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.					
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	7974	170 (4) 523 (4)	D56 D3828 (4)
Massa específica a 15°C	kg/m ³	730 a 770	7148	160	D1298
			14065		
FLUIDEZ					
Ponto de congelamento, máx.	°C	- 40,0	7975 (5)	16 (5)	D2386 (5)
			-	435	D5972
			-	529	D7153
			-	528	D7154
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica a 325°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	323 (6)	4D3241
Depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de			

		cor anormal ou de pavão)			
CONTAMINANTE					
Goma atual, máx. (7) (8)	mg/100 mL	7,0	14525	540	D381
Teor de biodiesel, máx. (8)	ppm	<5		585 590	-
ADITIVOS					
Antioxidante (9) (10)	mg/L	17,0 a 24,0		-	-
<p>(1) O produtor de Querosene de Aviação Alternativo, o Produtor de Querosene de Aviação (QAV-1), o Distribuidor de Combustíveis de Aviação e o Importador deverão assegurar que durante o transporte do Querosene de Aviação Alternativo não ocorrerá contaminação com Biodiesel ou produtos contendo Biodiesel.</p> <p>(2) Embora o combustível esteja classificado como produto do Grupo 4 no ensaio de Destilação, deverá ser utilizada a temperatura do condensador estabelecida para o Grupo 3.</p> <p>(3) Metodologia aplicável apenas para determinação do limite do SPK-FT.</p> <p>(4) O limite mínimo será de 36°C para esses métodos. Em caso de conflito entre os resultados oriundos de diferentes métodos, prevalecerá o resultado pelo método ASTM D56.</p> <p>(5) Em caso de conflito entre os resultados oriundos de diferentes métodos, prevalecerá o resultado pelo método ABNT NBR 7975/ASTM D2386.</p> <p>(6) Metodologia aplicável apenas para determinação do limite do SPK-HEFA.</p> <p>(7) Poderá ser empregado na distribuição o método IP 540, aplicando-se o mesmo limite de especificação. A análise de consistência só se aplica à Goma Atual, quando utilizada, na produção e na distribuição, a mesma metodologia.</p> <p>(8) Os limites das características goma atual e teor de Biodiesel devem ser atendidos apenas para o querosene de aviação Alternativo SPK-HEFA.</p> <p>(9) A adição do antioxidante deverá ser realizada logo após o hidrocessamento e antes do produto ser enviado aos tanques de estocagem.</p> <p>(10) O Certificado da Qualidade deve indicar o tipo e a concentração de aditivo utilizado. São permitidos apenas os tipos de aditivos antioxidantes, qualificados e quantificados na edição mais atualizada da ASTM D7566 - Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons.</p>					

Tabela II - Outros requisitos detalhados dos Querosenes de Aviação Alternativos SPK - FT e SPK - HEFA (1)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO	
			IP	ASTM
COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS				
Cicloparafinas, máx.	% (m/m)	15		D2425
Aromáticos, máx.	% (m/m)	0,5		D2425
Parafinas	%(m/m)	Anotar		D2425
Carbono e hidrogênio, mín.	%(m/m)	99,5		D5291
COMPOSIÇÃO DE NÃO-HIDROCARBONETOS				
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	379	D4629
Água, máx.	mg/kg	75	438	D6304
Enxofre, máx.	mg/kg	15		D5453 D2622

Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), máx.	mg/kg	0,1 por metal		UOP 389
Halogênios, máx.	mg/kg	1		D7359

Tabela III - Especificações do Querosene Alternativo SIP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO			
			ABNT NBR	IP	ASTM	
COMPOSIÇÃO						
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	354	D3242	
Hidrocarbonetos saturados, mín.	% (m/m)	98	-		X001	
Farnesano, mín.	% (m/m)	97	-		X001	
Hexahidroxifarnesol, máx.	% (m/m)	1,5	-		X001	
Olefinas, máx.	mgBr2/100 g	300	-	299	D2710	
Aromáticos, máx.	% (m/m)	0,5	-		D2425	
Carbono e hidrogênio, mín.	% (m/m)	99,5	-		D5291	
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	379	D4629	
Água, máx.	mg/kg	75	-	438	D6304	
Enxofre, máx.	mg/kg	2	-		D5453	
			-		D2622	
Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V e Zn), máx.	ppm	0,1 por metal	-		UOP389	
Halogênios, máx.	mg/kg	1 por halogênio	-		D7359	
VOLATILIDADE						
Destilação Física (2)	°C		9619	123	D86	
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		Anotar				
10% vol. recuperados, máx.		250,0				
50% vol. recuperados		Anotar				
90% vol. recuperados		Anotar				
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		255,0				
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín		5,0				
Resíduo, máx.		% volume				1,5
Perda, máx.						
Destilação Simulada						
10% vol. Recuperados (T10)	°C	Anotar	-	406 (3)	D2887	
50% vol. Recuperados (T50)						
90% vol. Recuperados (T90)						
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.						
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	-	34	D93	
			-	523	D3828	
Massa específica a 15°C	kg/m³	765 a 780	7148	160	D1298	
			14065	365	D4052	

FLUIDEZ					
Ponto de congelamento, máx.	°C	- 60,0	7975	435	D2386 (5)
			-	529	D5972
			-	528	D7153
			-	16	D7154
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica a 355°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	323 (6)	D3241
Depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de cor anormal ou de pavão)			
CONTAMINANTE					
Goma atual, máx. (7) (8)	mg/100 mL	7,0	14525	540	D381
Índice de separação de água, MSEP (13)		85	-		D3948
sem dissipador de cargas estáticas, mín					
COMBUSTÃO					
Entalpia de combustão, mín	MJ/kg	43,5	-		D3338 D4809
ADITIVOS					
Antioxidante (9) (10)	mg/L	17,0 a 24,0	-	-	-

Tabela IV - Requisitos adicionais para certificação do Querosene de Aviação B-X (QAV BX)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO ASTM
COMPOSIÇÃO			
Aromáticos, mín. (1)	% volume	8,0	D1319
		8,4	D6379
VOLATILIDADE			
Destilação			D86 (2)
T50 (50% vol. Recuperados) - T10 (10% vol. Recuperados), °C, mín.	°C	15,0	
T90 (90% vol. Recuperados) - T10 (10% vol. Recuperados), °C, mín.		40,0	
LUBRICIDADE			
Lubricidade, BOCLE, máx	mm	0,85	D5001
FLUIDEZ			
Viscosidade a -40 °C, máx (3)	mm ² /s	12	D445/IP 71, Seção 1
(1) Atender um dos dois limites vinculado ao método indicado.			
(2) Embora o combustível esteja classificado como produto do Grupo 4 no ensaio de Destilação, deverá ser utilizada a temperatura do condensador estabelecida para o Grupo 3.			
(3) Aplicável ao Querosene de Aviação Alternativo SIP.			