



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por
Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do
Licuri (*Syagrus coronata*)**

Pedro Henrique Moraes de Araujo

João Pessoa - PB - Brasil
Fevereiro/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por
Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do
Licuri (*Syagrus coronata*)**

Pedro Henrique Moraes de Araujo*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador (a): Nataly Albuquerque dos Santos

2º Orientador: Raul Rosenhaim

*Bolsista CNPq

João Pessoa - PB - Brasil

Fevereiro/2014

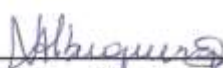
A663o Araujo, Pedro Henrique Moraes de.
Obtenção de bioquerosene de aviação "Drop in" por pirólise rápida e desoxigenação catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*) / Pedro Henrique Moraes de Araújo.-- João Pessoa, 2014.
99f. : il.
Orientadores: Nataly Albuquerque dos Santos, Raul Rosenhaim
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Biocombustíveis. 3. Licuri. 4. Bioquerosene. 5. Desoxigenação catalítica.

UFPB/BC

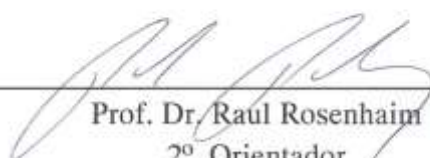
CDU: 54(043)

Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por pirólise rápida e desoxigenação catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*).

Dissertação de Mestrado de Pedro Henrique Moraes de Araújo aprovada pela banca examinadora em 28 de fevereiro de 2014:



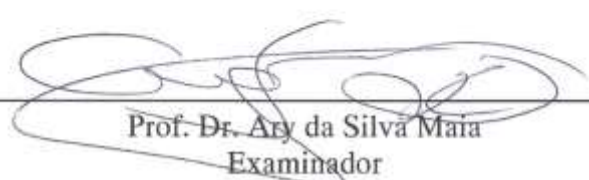
Prof. Dra. Nataly Albuquerque dos Santos
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Raul Rosenhaim
2º. Orientador



Prof. Dra. Renata Martins Braga
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

Dedicatória

Aos meus pais, Eilton José e Maria Teresa.

Ao meu irmão, Felipe Augusto.

Aos meus avôs (in memoriam) e avós.

A todos os meus tios e primos.

Agradecimentos

A Deus, por tudo.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo incentivo e dedicação.

Aos meus padrinhos, Maria Ângela e José Ribeiro, pelo carinho e suporte.

À minha família, pelo apoio.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Aos professores, Dra. Nataly Albuquerque dos Santos, Dr. Raul Rosenhaim e Dr. Ary da Silva Maia, por toda atenção, paciência e orientação sobre este trabalho.

Aos professores Dr. Antônio Gouveia de Souza e Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos, pelo apoio e suporte.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelas significativas contribuições.

Ao professor Dr. José Geraldo e a Camila, em nome da UFPE, pelas relevantes contribuições na parte experimental.

Aos amigos Augusto Dantas e Anderson Alcântara, pelas valiosas discussões e por todo o embasamento científico.

Às amigas Juliana Barreto e Séfora, pelas contribuições e dedicação à pesquisa.

Aos amigos do LACOM, Ielena, Rebeca, Tiago Veras, Zé Tiago, Artur, Hévila, Vidiane, Geilly, Iago, Jefferson, Andressa, Raphael, Allisson, Camyla, Maristela, Marco Aurélio, Debora, Hemmi, Bruna, Abraão, Dona Jô, Raquel, Laís, Kleber, Arnayra, Juliana Kelly, Gabi, Suellen, Andréa, João Jarllys, Ana Rosa, Márcia, Fátima, André, Alex, Guilherme, Jandilson, Alline, Ângela, Maristela, Teta, Verônica, Ana Flávia, Herbet, Jandilson, Adriana, Lane, Kiko,

Clediana, Luzia, Tiago, Mari, Jaque, Chico, Graycy, Líbia, Saloana, Diego, Jonas e Cândido, por tornarem a execução deste trabalho mais agradável.

Às técnicas Lúcia e Evaneide.

Aos secretários da Pós-graduação em Química, em nome de Marcos Pequeno.

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora.

Aos amigos Gilberto, Luísa, Fernando Júnior, Ronaldo, Glenni, André, Felipe Egypto, Phyllipe, Victor Chianca, Victor Mário, Eron, Alberto, Canísio, Bruna, Marcelle, Aline F., Nelson, Caio, Gabi Borges, Gabi Souza, Lari, Clara, Pri, Betinho, Aline Kelly, Sara, Matheus, Brunoca, Marcelo, Neto, Gisele, Mavi, Quel, Ana Natália e Renata, pelas palavras de apoio e carinho.

A tantos outros que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Título: Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*)

Autor: Pedro Henrique Moraes de Araujo

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Nataly Albuquerque dos Santos

Prof. Dr. Raul Rosenhaim

RESUMO

A cada ano, aumenta-se o incentivo para o uso de biocombustíveis, com objetivo de reduzir as emissões de gases que agravam o efeito estufa. A indústria da aviação investe cada vez mais no desenvolvimento dos biocombustíveis do tipo "drop in", na forma do bioquerosene, os quais mantêm a composição original, evitando modificações nos motores das aeronaves. Além disso, existe a meta de reduzir pela metade a emissão de CO₂ até 2050 em relação aos valores de 2005. No entanto, um problema recorrente da produção desses novos combustíveis, os quais derivam de óleos vegetais, é a concorrência com a indústria alimentícia. Logo, buscam-se matérias-primas que se encaixam nos parâmetros da sustentabilidade – benefícios sociais, ambientais e econômicos – e que não sejam utilizados na alimentação, gerando os biocombustíveis de segunda geração. Nesse sentido, o licuri (*Syagrus coronata*), cuja amêndoa é muito rica em óleo, com aproximadamente 38% em massa, apresenta-se com forte potencial para produção de biodiesel e bioquerosene, uma vez que o ácido láurico é majoritário em sua composição. Nesse trabalho, verificou-se a qualidade do perfil térmico e oxidativo do óleo e biodiesel metílico de licuri. Através das reações de pirólise rápida, na qual foram obtidos olefinas, cujos hidrocarbonetos se encaixam na faixa do querosene, constatou-se o potencial para produção de bioquerosene. Assim, a partir da reação de desoxigenação catalítica do biodiesel utilizando o catalisador Pd/C, obteve-se conversão de até 42,51%, com seletividade para hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação de 10,82%, na busca por uma rota alternativa e mais viável para produção do bioquerosene.

Palavras-chave: licuri, bioquerosene, desoxigenação catalítica.

Title: Obtainment of Aviation Kerosene "Drop-in" by Fast Pyrolysis and Catalytic Deoxygenation from Licuri (*Syagrus coronata*)

Author: Pedro Henrique Moraes de Araujo

Advisors: Prof^a. Dr^a. Nataly Albuquerque dos Santos

Prof. Dr. Raul Rosenhaim

ABSTRACT

Each year, increases the incentive for the use of biofuels, aiming to reduce greenhouse gas emissions that exacerbate global warming. The aviation industry increasingly invests in the development of biofuels such as "drop in", in the form of bio-kerosene, which maintain the original composition, avoiding modifications to aircraft engines. In addition, there's a goal to halve CO₂ emissions by 2050 compared to 2005 figures. However, a recurring problem in the production of these new fuels, which is derived from vegetable oils, is the competition with the food industry. Thereby, the search for raw materials that fit the parameters of sustainability - social benefits, environmental and economic - which are not used for food, generating the second-generation biofuels. In this sense, the licuri (*Syagrus coronata*), whose kernel is very rich in oil, with approximately 38 % by mass, presents with strong potential for biodiesel and bio-jet fuels, since lauric acid is majoritarian in its composition. In this work, was found the quality of thermal and oxidative profile of the oil and methyl biodiesel of licuri. Through the fast pyrolysis reactions in which olefins were obtained, which fit hydrocarbons in the range of kerosene, the potential was found to produce bio-kerosene. Thus, from the reaction of catalytic deoxygenation of biodiesel using Pd/C catalyst, was obtained up to 42,51% conversion, and selectivity for hydrocarbons in the range of jet fuel of 10,82%, in the search for an alternative and more viable route for the production of bio-kerosene.

Keywords: licuri, bio-kerosene, catalytic deoxygenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Emissão Global de CO ₂	11
Figura 3.2. Perspectiva de emissão de CO ₂ pela indústria de aviação.	12
Figura 3.3. Ciclo do carbono no para (a) Combustível fóssil e (b) Biocombustível utilizado na aviação.	13
Figura 3.4. Biocombustível sustentável.	16
Figura 3.5. Processo de produção de bioquerosene por BtL.	20
Figura 3.6. Processo de produção de bioquerosene por HEFA.	23
Figura 3.7. Esquema da desoxigenação catalítica do estearato de etila	26
Figura 3.8. Esquema da desoxigenação catalítica do laurato de metila.	27
Figura 3.9. Licurizeiro.	29
Figura 3.10. Fruto da palmeira de licuri.	30
Figura 4.1. Curvas de TG e DTA do óleo de licuri.	41
Figura 4.2. Curvas de TG e DTA do biodiesel de licuri.	42
Figura 4.3. Estabilidade Oxidativa do óleo e biodiesel de licuri.....	43
Figura 4.4. Curvas isotermas do P-DSC para o óleo e biodiesel de licuri.	44
Figura 4.5. Curvas dinâmicas do P-DSC para óleo e biodiesel de licuri.	45
Figura 4.6. Cromatograma do produto da pirólise rápida do ácido láurico.	45
Figura 4.7. Cromatograma do produto da pirólise rápida do ácido mirístico. .	46
Figura 4.8. Cromatograma do produto da pirólise rápida do óleo de licuri.	46
Figura 4.9. Cromatograma do produto da pirólise rápida do biodiesel de licuri.	47
Figura 5.1. Taxa de (a) conversão do ác. láurico e (b) seletividade ao longo da reação.	59
Figura 5.2. Pico de formação de undecano na reação de desoxigenação do ácido láurico.	60
Figura 5.3. Cromatograma da reação de desoxigenação do biodiesel em (a) tempo zero e (b) após 12h de reação.	61
Figura 5.4. Cromatograma do biodiesel de licuri.	62
Figura 5.5. Taxa de (a) conversão do biodiesel e (b) seletividade ao longo da reação.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Caracterizações Físico-Químicas do óleo de licuri.	38
Tabela 4.2. Composição de ácidos graxos do óleo de licuri.	39
Tabela 4.3. Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel.	40
Tabela 4.4. Etapas de decomposição das amostras por TG.	42
Tabela 4.5. Seletividade do processo de pirólise rápida a hidrocarbonetos.	48
Tabela 4.6. Olefinas terminais em percentual (%) na pirólise rápida.	49
Tabela 4.7. Hidrocarbonetos parafínicos em percentual (%) na pirólise rápida.	49
Tabela 5.1. Conversão do ácido láurico e a seletividade do catalisador.	58
Tabela 5.2. Conversão do ácido láurico e a seletividade do catalisador.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QAV - Querosene de Aviação

ASTM - American Society for Testing and Materials

BtL - Processo de Biomassa para Líquido

HEFA - Processo de Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos

Pd/C - Catalisador de Paládio Suportado em Carvão Ativado

JET A-1 - Querosene de Aviação Internacional

JP-8 - Querosene de Aviação militar

OTAN - Organização do Tratado do Atlântico Norte

OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

SPK - Synthetic Paraffinic Kerosene

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

FT - Fischer Tropsch

HRJ - Hydroprocessed Renewable

B100 - Biodiesel Puro

GC/MS - Gas Chromatography-Mass Spectrometry

NBR - Norma Brasileira

AOCS - American Oil Chemists' Society

ABNT - Associação Brasileira de Normas e Técnicas

EN - European Norm

TG - Análise Termogravimétrica

DTA - Análise Térmica Diferencial

P-DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

OOT - Oxidation Onset Time

OT - Oxidation Temperature

HPOIT - High Pressure Oxidative Induction Time

BSTFA - N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide

SUMÁRIO

Capítulo I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	2
Capítulo II.....	5
2. OBJETIVOS.....	6
2.1 OBJETIVO GERAL.....	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
Capítulo III.....	7
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
3.1 QUEROSENE.....	8
3.1.1 Querosene de Aviação.....	8
3.1.2 Exigências de qualidade do QAV.....	10
3.1.3 Problemas ambientais.....	11
3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS PARA AVIAÇÃO.....	12
3.2.1 Bioquerosene.....	13
3.2.2 Biocombustível de segunda geração.....	14
3.2.3 Cenário Brasileiro.....	17
3.2.4 Biocombustível “Drop in”.....	18
3.3 MÉTODOS CERTIFICADOS PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE.....	19
3.3.1 Biomassa para Líquido.....	19
3.3.2 Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados.....	22
3.4 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA.....	23
3.4.1 Desoxigenação catalítica do biodiesel.....	25
3.5 PIRÓLISE RÁPIDA.....	27
3.6 MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIOQUEROSENE.....	28
3.6.1 Licuri (<i>Syagrus coronata</i>).....	29
Capítulo IV.....	31
RESUMO.....	32
1. INTRODUÇÃO.....	32
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LICURI.....	35

2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO DE LICURI.....	35
2.3 ANÁLISE TÉRMICA.....	36
2.4 PIRÓLISE RÁPIDA.....	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1 PROPRIEDADES DO ÓLEO DE LICURI.....	37
3.2 BIODIESEL DE LICURI.....	39
3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.....	40
3.4 PIRÓLISE RÁPIDA.....	45
4. CONCLUSÃO.....	49
Capítulo V.....	51
RESUMO.....	52
1. INTRODUÇÃO.....	52
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
2.1 REDUÇÃO DO CATALISADOR DE PD/C.....	55
2.2 REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA.....	55
2.3 ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA.....	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1 DETERMINAÇÃO DO SOLVENTE.....	57
3.2 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO ÁCIDO LÁURICO.....	58
3.3 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIODIESEL DE LICURI.....	60
4. CONCLUSÃO.....	64
Capítulo VI.....	66
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE.....	80

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

Devido aos problemas ambientais, gerados pelo acelerado consumo de combustíveis fósseis, há uma busca crescente por alternativas sustentáveis (CHEN *et al.*, 2014; THEGARID *et al.*, 2014). Nesse sentido, destacam-se os biocombustíveis de segunda geração, definidos como não concorrentes com a produção de alimentos, além de não contribuírem com o desmatamento (THEGARID *et al.*, 2014).

Aliada aos riscos ambientais, deve ser levada em consideração, também, a crise do petróleo que se instaurou na década de 1970 e o aumento da demanda por combustíveis (SUAREZ *et al.*, 2009). Com as reservas de petróleo em declínio, há um grande esforço para se explorar matérias primas renováveis, que causam menos danos ambientais (ROZMYSLOWICZ *et al.*, 2010). Dessa forma, a busca por um biocombustível substituto para o querosene de aviação (QAV) - principal combustível utilizado no setor - se torna mais intensa na indústria da aviação, responsável por 2% da emissão mundial de CO₂ (BETIOLO *et al.*, 2010; ENVIRO.AERO, 2011).

As companhias aéreas, fabricantes de aeronaves, empresas químicas e os governos estão agindo para buscar atender às necessidades de abastecimento. O combustível assumiu, a partir de 2006, o patamar de componente de maior custo operacional para as companhias aéreas. Além dos elevados preços do petróleo, os limites às emissões de carbono, introduzidos em janeiro de 2012, levaram o setor a investir centenas de milhões de dólares para o desenvolvimento de uma fonte de energia mais segura e acessível (JANSEN *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013).

Entretanto, ao contrário do uso de combustíveis alternativos em outros setores, a aviação apresenta uma restrição muito maior para qualquer que seja o combustível candidato, devido a vários fatores. Em primeiro lugar, as condições extremas em que a combustão é submetida devem ser confiáveis e seguras, e demandam um limitado leque de combustíveis líquidos potenciais. Em segundo lugar, qualquer produto proposto deve ser totalmente substituível pelo combustível de aviação, para evitar problemas de logística de aeroportos com vários combustíveis de diferentes qualidades e eventuais limitações comerciais que isso possa gerar. Finalmente, a longa vida útil das aeronaves

comerciais implica que qualquer combustível candidato precisa ser compatível e adequado para utilização em motores com tecnologia já existentes (BLAKEY *et al.*, 2011).

Aliado a esses fatores, a taxa relativa de crescimento do setor, somada às preocupações ambientais e em torno do futuro do abastecimento, acelerou a busca por combustíveis alternativos. Por estas razões, o principal foco das pesquisas têm sido em torno do desenvolvimento de combustíveis "drop in", termo utilizado para combustíveis alternativos que podem ser usados na frota existente, sem necessidade de alterações nos motores das aeronaves (BLAKEY *et al.*, 2011). Nesse sentido, o bioquerosene surge como alternativa para o mercado, por ser ambientalmente correto e apresentar composição química semelhante ao querosene.

A Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) publicou, recentemente, os métodos aprovados para a produção alternativa de combustíveis de aviação. São eles, basicamente, o método de Biomassa para Líquido (BtL), o qual inclui o processo de Fischer-Tropsch; e o de Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA), os quais podem ser usados numa proporção de até 50% com o QAV (ASTM D7566, 2011).

Llamas *et al.* (2012A) descobriu que as emissões de partículas de um avião pode cair quase 40%, quando os mistura-se combustível de aviação de origem fóssil com bioquerosene. As emissões de aeronaves em grandes aeroportos são importantes fontes de poluição do ar local, a qual inclui partículas em suspensão. Esse problema pode acarretar no aumento do risco para as pessoas com asma ou problemas cardíacos (LLAMAS *et al.*, 2012B).

Dentre as diversas rotas alternativas de produção de biocombustíveis, destaca-se a desoxigenação de ácidos graxos, óleos e gorduras, com o emprego de catalisadores de paládio suportado em carvão ativado (Pd/C) (MADSEN *et al.*, 2011). As reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos têm sido realizadas com sucesso nos últimos anos para obtenção de diesel, sob um gás inerte ou hidrogênio, com temperatura e pressão elevada (MAKI-ARVELA *et al.*, 2008, LESTARI *et al.*, 2009, MAKI-ARVELA *et al.*, 2011; FERNANDES, 2011; DANTAS FILHO, 2012).

O método de desoxigenação possui grandes vantagens, pois os hidrocarbonetos obtidos são semelhantes à fração parafínica do petróleo,

porém praticamente isento de enxofre. Quando comparado ao biodiesel da transesterificação, possui produtos ausentes de oxigênio, aumentando o potencial energético e dificultando processo de oxidação (LESTARI *et al.*, 2009).

Nesse sentido, o óleo de licuri, cujo ácido graxo de maior concentração é o ácido láurico (C12:0), apresentando composição, quase na totalidade, dentro da faixa do querosene, se apresenta como possível fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene. Dentre outras vantagens, a amêndoa do licuri é muito rica em óleo, com aproximadamente 38% em massa (CREPALDI *et al.*, 2001; SALLES *et al.*, 2010).

Simakova *et al.* (2009), Ford *et al.* (2012) e Kubicka *et al.* (2010) reportam que diversos catalisadores metálicos e bimetálicos foram usados nas reações de desoxigenação de ácidos graxos, variando-se tanto a fase metálica (Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, Os, Mo, NiMo e PdPt) como o suporte catalítico (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MgO e C).

Snare *et al.* (2006A), Snare *et al.* (2008) e Bernas *et al.* (2010) observaram que os catalisadores Pd ou Pt suportados em carvão ativado são mais ativos e seletivos para esta reação, sendo o primeiro ainda superior. O catalisador Pd/C apresentou melhores resultados para a reação de desoxigenação do ácido esteárico, alcançando conversão de 100% com seletividade de 98% para hidrocarbonetos C17.

A rota termoquímica por pirólise rápida também forma produtos desoxigenados totalmente compatíveis com combustíveis líquidos de origem fóssil. Esse processo consiste basicamente na decomposição térmica na ausência de oxigênio (BRIDGWATER, 2003; ALMEIDA, 2008).

Neste trabalho, buscou-se utilizar o licuri (*Syagrus coronata*) na produção de bioquerosene “drop in”, através da desoxigenação catalítica, a partir do catalisador Pd/C comercial, além da pirólise rápida, na ausência do catalisador.

Capítulo II

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é obter bioquerosene de segunda geração do tipo “drop in” por pirólise rápida e a partir da desoxigenação catalítica do biodiesel metílico de licuri.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o biodiesel metílico de licuri pela rota de transesterificação alcalina;
- Avaliar o potencial do biodiesel e óleo de licuri e seus ácidos graxos majoritários para síntese do bioquerosene por pirólise rápida;
- Utilizar o catalisador Pd/C na reação modelo da desoxigenação catalítica do ácido láurico puro para produção de bioquerosene;
- Obter bioquerosene através da desoxigenação catalítica do biodiesel de licuri, empregando Pd/C.

Capítulo III

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 QUEROSENE

O querosene é um combustível fóssil, produzido a partir da destilação do petróleo. Compreendido na faixa de 150 a 300 °C, líquido sob temperatura ambiente, sua composição tem predominância de hidrocarbonetos parafínicos entre 9 e 15 carbonos. Apresenta algumas propriedades, como forte poder de solvência, taxa lenta de evaporação, baixo ponto de congelamento, além de ser insolúvel em água (BRASIL *et al.*, 2011).

Historicamente, o querosene foi obtido em meados do século XVIII, e rapidamente passou a ser produzido em maior escala para fins de iluminação, devido à forte luz de sua chama quando em combustão. No início do século XIX, passou a ser utilizado como combustível para motores (MAURICE *et al.*, 2001).

Atualmente, seu principal uso se dá em aeronaves com motores a turbina, seja jato-puro, turboélices ou turbofans. O querosene de aviação (QAV ou JET A-1) diferencia-se do querosene comum apenas na qualidade, superior, devido ao maior controle de suas propriedades. Há, ainda, algumas variações do combustível, utilizado principalmente na aviação militar, cuja qualidade é ainda maior em relação ao QAV (FARAH, 2012).

3.1.1 Querosene de Aviação

O combustível de aviação internacional, chamado de Jet A-1, apresenta energia específica por volta de 43,15 MJ/kg e uma densidade de energia equivalente a 34,7 MJ/L. Apresenta baixo ponto de congelamento, elevado ponto de fulgor e relativa baixa viscosidade, tornando-o ideal para voo de longa distância. Existem, pelo menos, quatro padrões para combustível de jato (JANSEN *et al.*, 2013):

- Jet-A: é o combustível padrão para a aviação comercial e privada dos Estados Unidos, e tem um ponto de congelamento abaixo de -40 °C;
- Jet A-1: é o combustível padrão da aviação comercial e privado na Europa e no Brasil, e tem um ponto de congelamento abaixo de -47 °C;

- Jet propellant 8 (JP-8): é utilizado pelo serviço militar dos EUA, e é o padrão da OTAN para combustível usado em aviões militares. Apresenta o mesmo ponto de congelação do Jet A-1;
- Querosene parafínico sintético (SPK, em inglês): combustível de aviação contendo hidrocarbonetos (isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas) sintetizados a partir de fontes renováveis (BRASIL, 2013).

A opção do querosene pela aviação é facilmente explicada devido à sua baixa demanda em relação a outros derivados do petróleo. Diferentemente da nafta, que chegou a ser utilizada como fração básica para a produção de combustíveis para turbinas aeronáuticas, não concorre com outros setores industriais, sendo assim melhor aproveitado pela aviação. Ainda, devem ser consideradas algumas propriedades químicas, pois a nafta apresenta maior pressão de vapor e menor densidade, exigindo maiores volumes para o mesmo fornecimento de energia (FARAH, 2012). Aliado a isso, somam-se as poucas alternativas do transporte aéreo em relação aos combustíveis convencionais, devido à sua dependência de combustíveis líquidos com alta densidade energética e que permitam longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser transportado (NYGREN *et al.*, 2009). Com faixa de ebulição entre a gasolina e o diesel, o querosene se faz o combustível ideal para jatos (MAURICE *et al.*, 2001).

O reflexo da importância do QAV pode ser ratificado pela demanda global, a qual representa um valor próximo a 5,5 milhões de barris por dia, significando cerca de 6% da produção das refinarias. Considera-se, ainda, que 68% desse total (3,76 milhões de barris) ocorrem nos países da OCDE (organização internacional que representa os países de maior poder industrial). Esse consumo representou 11% da demanda energética no setor de transporte em 2006, contribuindo com 2% das emissões globais de gases de efeito estufa. Logo, o querosene classifica-se como o maior emissor desses gases por unidade de transporte realizado (SHAFIEE *et al.*, 2009).

3.1.2 Exigências de qualidade do QAV

As exigências de qualidade do QAV para uso em turbinas aeronáuticas são as seguintes (BRASIL *et al*, 2011; FARAH, 2012):

- Proporcionar máxima autonomia de voo;
- Vaporizar-se adequadamente no interior da câmara de combustão da turbina, proporcionando “chama limpa”, minimizando assim a formação de fuligem;
- Proporcionar partidas fáceis e seguras, e ter facilidade de reacendimento;
- Minimizar a formação de resíduos e cinzas por combustão;
- Escoar facilmente em baixa temperatura;
- Ser estável química e termicamente;
- Não ser corrosivo aos materiais da turbina;
- Minimizar a tendência à solubilização de água;
- Ter aspecto límpido, indicando ausência de sedimentos e de alteração de cor;
- Não apresentar água livre, evitando o desenvolvimento de microrganismos e a obstrução de filtros;
- Oferecer segurança no manuseio e na estocagem.

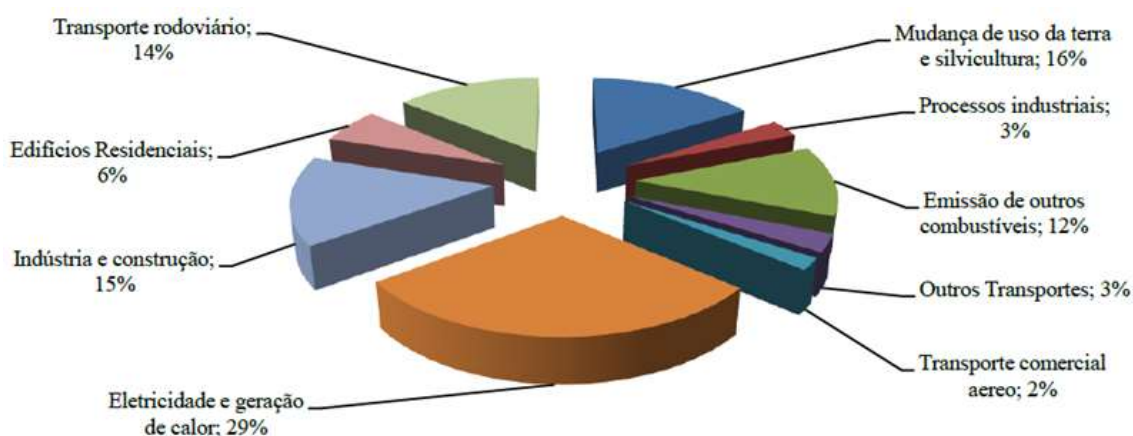
A especificação brasileira do QAV-1 é determinada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), resolução 37 de 2009 (BRASIL, 2009), sendo totalmente compatível com o JET A-1 (FARAH, 2012). Resumidamente, as principais características físico-químicas dos querosenes de aviação, particularmente para os combustíveis de aviação comercial envolvem os seguintes aspectos (GONÇALVES, 2011; BRASIL, 2009):

- Composição e caracterização química (teor de aromáticos, teor de enxofre, índice de acidez);
- Propriedades de escoamento, como viscosidade cinemática, densidade, pressão de vapor e ponto de congelamento;
- Propriedades térmicas, como conteúdo energético do combustível em relação a sua massa específica, ponto de fulgor e estabilidade térmica (formação de goma).

3.1.3 Problemas ambientais

O transporte aéreo tem crescido a cada ano, e apresenta-se como um dos principais contribuintes para a emissão de CO₂ para a atmosfera. Atualmente, esse mercado produz 2% de todo o gás carbônico liberado (Figura 3.1), podendo vir a atingir os 3% em 2050, caso mantenha o ritmo de crescimento (IATA, 2008).

Figura 3.1. Emissão Global de CO₂



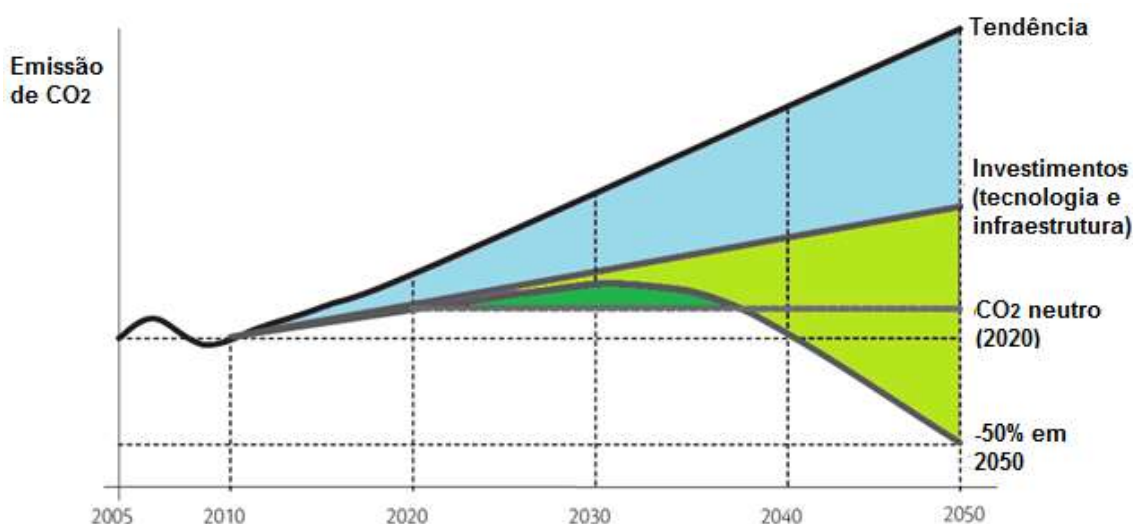
Fonte: ENVIRO.AERO, 2011 (adaptado).

A indústria aeronáutica tem enfrentado esse problema, investindo no desenvolvimento de aeronaves mais eficientes e com menor impacto sobre o meio ambiente, mas não é o suficiente (GUPTA *et al.*, 2010). Dados do setor constataam que apesar dos avanços tecnológicos que resultaram numa melhoria de eficiência de 70% nos últimos 40 anos, o crescimento previsto para o transporte aéreo para as próximas décadas fará com que a proporção das emissões cresça em 50% até 2050 (EMBRAER; IATA, 2008; BRASIL, 2013).

O objetivo da indústria é desenvolver uma solução eficaz para seu impacto ambiental e garantir a sustentabilidade do crescimento deste meio de transporte indutor de crescimento econômico. O desafio é reduzir pela metade a emissão de CO₂ em 2050 em relação aos valores de 2005, conforme ilustrado na Figura 3.2. Dessa forma, tornar-se-ia carbono neutro até 2020,

mantendo os níveis de emissão, conforme estabeleceu a Associação de Transporte Aéreo Internacional (AIAB, 2011).

Figura 3.2. Perspectiva de emissão de CO₂ pela indústria de aviação



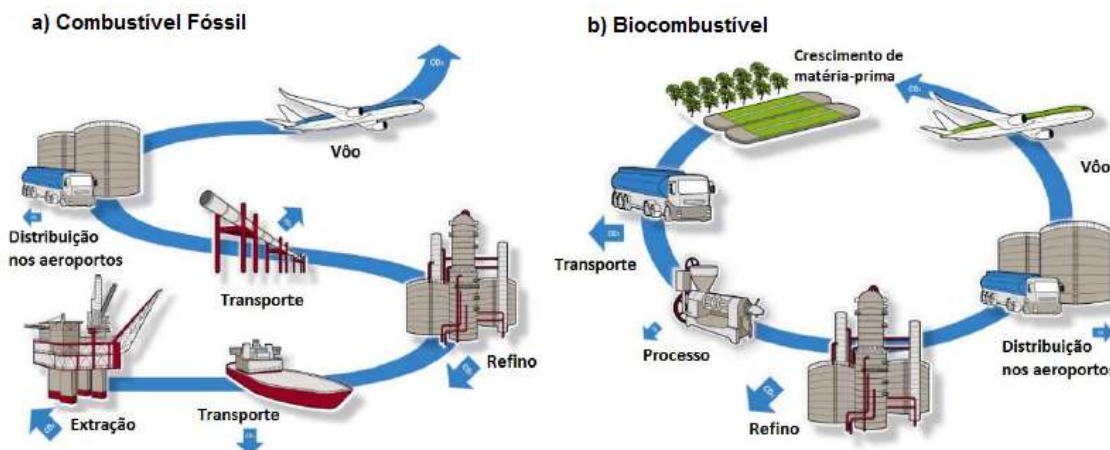
Fonte: AIAB, 2011 (adaptado).

Uma alternativa viável para a indústria do transporte aéreo pode ser o uso de biocombustíveis sustentáveis, como solução em curto prazo para fornecer um combustível com menor impacto ambiental do que o atualmente utilizado (GUPTA *et al.*, 2011).

3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS PARA AVIAÇÃO

Os biocombustíveis produzidos de forma sustentável reduzem as emissões de CO₂ em todo o seu ciclo de vida, em relação aos combustíveis fósseis. O dióxido de carbono absorvido pelas plantas durante o crescimento da biomassa é equivalente à quantidade produzida quando o combustível é queimado num motor de combustão, quando será devolvido para a atmosfera (Figura 3.3). Esse processo permite que o biocombustível receba a condição de carbono neutro durante o seu ciclo de vida (LLAMAS *et al.*, 2012A).

Figura 3.3. Ciclo do carbono no para (a) Combustível fóssil e (b) Biocombustível utilizado na aviação



Fonte: ENVIRO.AERO, 2011 (adaptado).

No entanto, as emissões de gases produzidos durante a produção dos biocombustíveis, a partir do equipamento necessário para cultivar a colheita, o transporte de matérias-primas, refino do combustível, dentre outros, devem ser considerados. Quando estes elementos são contabilizados, espera-se, ainda, uma redução das emissões globais de CO₂ de até 80% em relação aos combustíveis fósseis. Além disso, os biocombustíveis possuem quantidades menores de impurezas (tais como enxofre), o que permite ainda uma maior redução na emissão de dióxido de enxofre e de fuligem (ENVIRO.AERO, 2011).

Embora se apresente como opção, a aplicação do biodiesel no segmento de aviação não tem obtido respaldo. Por apresentar oxigênio em sua composição, este biocombustível não atende aos principais requisitos para substituição do querosene de aviação (ARKOUDEAS *et al.*, 2003; KORRES, *et al.*, 2008; WARDLE, 2003). Por esta razão, a obtenção de moléculas com características físico-químicas similares às frações representativas de querosene de aviação tem sido exaustivamente estudada (WARDLE, 2003).

3.2.1 Bioquerosene

O bioquerosene de aviação é definido pela Lei nº 12.490/2011 e pela resolução ANP nº 20 de 2013, como combustível derivado de biomassa

renovável destinado ao consumo em turbinas de aeronaves, produzido pelos processos que atendam ao Regulamento Técnico ANP nº 01/2013 (BRASIL, 2013). Esta resolução também menciona que o bioquerosene poderá ser adicionado ao Querosene de Aviação até o limite máximo de 50% em volume para o consumo em turbinas de aeronaves. E no Regulamento Técnico são estabelecidas as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos SPK e suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1).

Uma vantagem relevante do bioquerosene SPK é o fato de ser totalmente compatível com as tecnologias atuais e que, misturados em proporções adequadas com o querosene de aviação de origem fóssil, não requerem alterações nos motores, se encaixando na modalidade “drop in” (ÅKERMAN, 2005; FILOMENA *et al.*, 2014).

De acordo com Reynol (2007), entre inúmeras vantagens da utilização do bioquerosene, uma das principais é que este é menos poluente em relação aos de origem fóssil. Apesar de sua combustão também produzir dióxido de carbono, um dos gases do efeito estufa, os biocombustíveis acabam reduzindo esse dano ambiental em seu ciclo produtivo. Isso porque vêm de plantas que absorvem CO₂ e, portanto, compensam o carbono que será emitido na atmosfera durante a combustão.

Algumas empresas como a Air New Zealand, Continental Airlines, Japan Airlines e Virgin Atlantic, realizaram voos experimentais com a utilização da mistura do habitual Jet A-1 com bioquerosene. Os resultados das análises pós-voo demonstraram que o emprego desse combustível foi bem sucedido. Em termos de emissões de CO₂, essas fontes, de fato, demonstraram ser, em alguns casos, até 80% mais eficientes do que o Jet A-1 (ATAG, 2009).

3.2.2 Biocombustível de segunda geração

A produção de biocombustíveis de primeira geração, os quais utilizam tecnologias convencionais, e derivam de culturas como a soja, cana-de-açúcar e milho, que também são utilizados como fonte de alimentação para seres humanos e animais, tem levantado uma série de importantes questionamentos. Estes incluem mudanças no uso de terras agrícolas, o efeito sobre os preços

dos alimentos e o impacto da irrigação, pesticidas e fertilizantes em ambientes locais (ENVIRO.AERO, 2011).

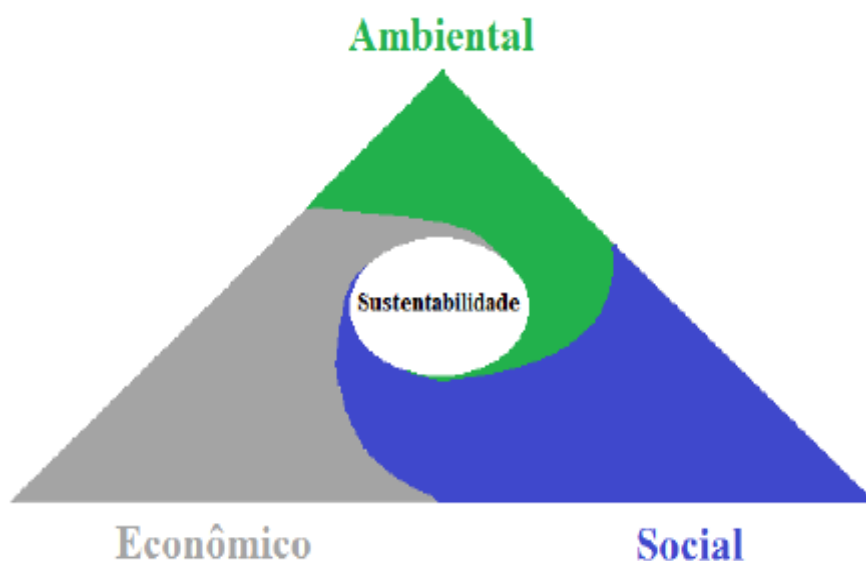
Além disso, alguns biocombustíveis, como biodiesel e etanol não são adequados para o uso como combustíveis em aeronaves comerciais. Muitos desses combustíveis não atendem as altas especificações de desempenho ou segurança para combustível de aviação. O foco da indústria da aviação é o biocombustível de segunda geração. Esta nova geração de biocombustíveis deve ser produzida a partir de tecnologias alternativas, aumentando rendimento e diminuindo custos e impactos ambientais, e de fontes de matéria-prima não alimentar (MIKULEC *et al.*, 2010).

Dessa forma, a literatura tem destacado como potenciais matérias-primas para produção de biocombustível de segunda geração a camelina, o pinhão-manso e algas, por serem culturas que não competem com a alimentação. Além dessas matérias-primas citadas, destaca-se o licuri que não concorre com indústria alimentícia. (EMBRAPA, 2007; BRUM *et al.*, 2009).

As principais vantagens de biocombustíveis sustentáveis para a aviação, observadas na Figura 3.4, são (ENVIRO.AERO, 2011):

- Benefícios ambientais: a produção sustentável de biocombustíveis resulta em uma redução das emissões de CO₂ em todo seu ciclo de vida;
- Oferta diversificada: biocombustíveis de segunda geração oferecem uma alternativa viável aos combustíveis fósseis e podem substituir o combustível tradicional de jatos, com uma fonte de combustível mais diversificada geograficamente, através de fontes de matérias-primas não alimentares;
- Os benefícios econômicos e sociais: os biocombustíveis podem trazer benefícios econômicos para várias regiões, especialmente os países em desenvolvimento que possui terras inviáveis para a produção de alimentos, mas que podem ser usadas para o cultivo de matérias-primas para a produção de biocombustíveis de segunda geração.

Figura 3.4. Biocombustível sustentável



Fonte: EMBRAER

Em consequência do crescente interesse pelo tema, surgiram, nos últimos anos, diversas iniciativas internacionais que, além de incentivar a utilização dos biocombustíveis na aviação, buscam a identificação das biomassas, dos processos de transformação e estudos da sustentabilidade (DEMIRBAS, 2006; HEMIGHAUS *et al.*, 2006; MIKULEC *et al.*, 2010):

- Europa: SWAFEA (Sustainable Way for Alternative Fuels and Energy for Aviation) – Consórcio formado por institutos de pesquisa, universidades e indústrias com o objetivo de estudar os impactos do uso de combustíveis alternativos;
- Estados Unidos: CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) – Programa que tem como objetivo estudar e propor alternativas para o desenvolvimento de combustíveis alternativos, focando o apoio em iniciativas que tenham resultado econômico no curto prazo;
- Japão e Nova Zelândia: Adotaram políticas voluntárias para a redução de emissão de dióxido de carbono no transporte aéreo e incentivam o uso dos biocombustíveis;

- Canadá e Índia: Trabalham em conjunto em um projeto de desenvolvimento de biocombustíveis, incluindo pesquisas com etanol e butanol.

3.2.3 Cenário Brasileiro

A busca por combustíveis de aviação renováveis no Brasil teve início nos anos 80. A princípio, testou-se o uso de biodiesel de coco, dendê e babaçu, formulados com querosene de aviação, em uma composição de 10% em volume. A mistura resultante, denominada PROSENE, foi o resultado de iniciativas de anos de pesquisa de um grupo da Universidade Federal do Ceará, coordenadas pelo cientista Expedito Parente, que resultaram em uma parceria com o Ministério da Aeronáutica, e proporcionou a concessão da patente PI 8007957-1 (GONÇALVES *et al.*, 2011).

Exaustivos testes de motor com o combustível proporcionaram, em meados de 1984, o primeiro voo com prosene que se têm ciência no Brasil, envolvendo uma aeronave modelo Bandeirante EMB10, entre as cidades de São José dos Campos (SP) e Brasília (GONÇALVES *et al.*, 2011, SIMÕES, 2003).

Como forma de incentivo, e em resposta às tendências de substituição e mitigação de emissões provenientes de combustíveis de aviação fósseis, o governo brasileiro adotou diretrizes, a partir da PL 6231/2009 de autoria do Deputado Federal Marcelo Ortiz. A lei assim proposta estabelece os seguintes aspectos para o segmento de combustíveis renováveis de aviação (GONÇALVES *et al.*, 2011; BRASIL, 2013):

- P&D em combustíveis renováveis a partir de biomassas, do tipo bioquerosene drop-in;
- Biocombustível de 2ª geração para aviação e compatível sem que haja alterações nas tecnologias estabelecidas nos motores de turbinas;
- Composição de bioquerosene que não comprometa a segurança do sistema de aviação;
- Dotações da CIDE estabelecidas no artigo 4º da lei 10636 de 30/12/2002;

- Recursos de agências e bancos de fomento federais em condições especiais para P&D na área;
- Incentivos fiscais por parte do governo federal à pesquisa, fomento, produção, comercialização e uso de bioquerosene produzido a partir de biomassas.

Recentemente, no dia 23/10/2013, foi realizado o primeiro voo comercial do Brasil abastecido por SPK, respeitando a Resolução ANP Nº 20 de 2013. O voo G3 1408 saiu de São Paulo (SP), e desembarcou em Brasília. Foram utilizados, para produção desse biocombustível, óleos vegetais e gordura animal como matéria prima (BIODIESELBR, 2013).

3.2.4 Biocombustível “Drop in”

Atualmente o foco da indústria está no desenvolvimento de biocombustíveis do tipo "drop in". Totalmente compatíveis com as tecnologias atuais, podem ser misturados em proporções adequadas com o querosene de aviação de origem fóssil, sem necessidade de alterações nos motores, aeronaves e infraestrutura de distribuições já existentes. Uma de suas vantagens é seu uso sem comprometer a segurança do sistema de aviação (LLAMAS *et al.*, 2012A; NAIK *et al.*, 2010; MIKULEC *et al.*, 2010).

Esses combustíveis, a exemplo do SPK, são muito semelhantes em desempenho para combustível de jato convencional, mas são praticamente isentos de enxofre e de aromáticos. Isso pode resultar em menores emissões de partículas do exaustor. Além disso, combustíveis alternativos apresentam excelentes propriedades para baixa temperatura, mantendo baixa viscosidade em ambientes mais frios. Suas propriedades térmicas também são melhoradas, resultando no aumento do tempo de vida útil do sistema de combustível, uma vez que não vai haver corrosão/contaminação (MABEE *et al.*, 2005; BENDER, 2000).

Como os biocombustíveis SPK são certificados, já vêm sendo utilizados em alguns países. Um exemplo é o aeroporto de Joanesburgo (combustível Sasol), que já vem sendo usado há alguns anos numa fração de 50% com combustível fóssil. Dessa forma, será fácil complementar o atual fornecimento de combustível de aviação, uma vez que sua linha de produção pode ser mais

bem espalhada em relação aos combustíveis fósseis (HEMIGHAUS *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2013). Se o CO₂ adicional que é produzido durante o processo de fabricação estiver sendo capturado, e permanentemente tratado, o combustível sintético pode ser uma boa opção em curto prazo (LLAMAS *et al.*, 2012A; NAIK *et al.*, 2010).

3.3 MÉTODOS CERTIFICADOS PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE

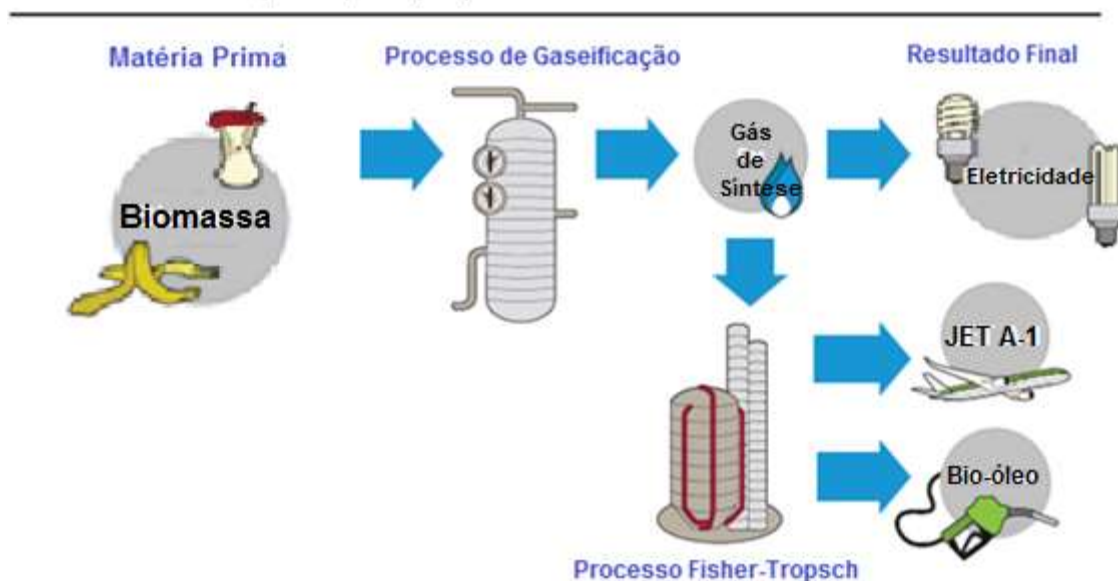
Existem vários métodos para transformar matéria-prima em bioquerosene. Dentre eles, dois se destacam por receberem certificação e serem normatizados pela ASTM, numa mistura de até 50% para uso em combustível de aviação: Biomassa para líquido (BtL) e Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA) (JANSEN *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013).

3.3.1 Biomassa para Líquido

No processo BtL, a matéria-prima é decomposta através da gaseificação, um processo pelo qual a biomassa é aquecida a uma temperatura extremamente elevada, promovendo a quebra das moléculas, produzindo o gás de síntese. Este, então, é convertido em combustível líquido através do processo de Fischer-Tropsch, de acordo com a Figura 3.5 (GUPTA, *et al.* 2011). O querosene parafínico sintético produzido nesse processo recebe o nome de Fischer-Tropsch synthetic paraffinic kerosene (FT-SPK) (ICAO, 2010; KINDER *et al.*, 2009; BRASIL, 2013).

Figura 3.5. Processo de produção de bioquerosene por BtL

Processo Biomassa por Líquido (BtL)



Fonte: ENVIRO.AERO, 2011 (adaptado)

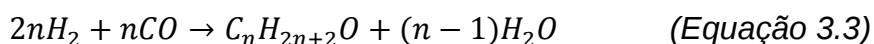
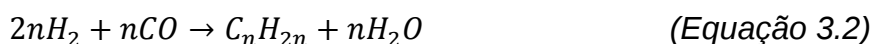
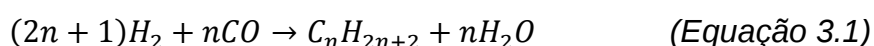
Existem alguns diferentes processos por BtL. Mas um, a ser implementado em Londres, na Califórnia, Austrália e Itália, irá processar resíduos sólidos urbanos para a produção de cerca de 16 milhões galões de combustível de aviação por ano a partir de cada unidade industrial. Esse processo também produzirá eletricidade (que deverá ser usada para executar o projeto e também, com o excesso, alimentará a rede nacional) e bio-óleo, para uso em carros (ENVIRO.AERO, 2011).

O processo de Fischer-Tropsch (F-T) é usualmente considerado como o componente fundamental, no sentido tecnológico, para converter gás de síntese (syngas) em combustível para sistema de transporte e em outros produtos orgânicos líquidos (JALAMA *et al.*, 2011). Os pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram este método, o qual recebeu seus nomes em 1922, como um método para síntese de combustíveis líquidos a partir do carvão com malhas de ferro alcalinizadas a 400 °C, sob alta pressão (>100 bar) (KHODAKOV *et al.*, 2007).

O processo BtL tem quatro principais passos. O primeiro passo é a produção de gás de síntese, que é uma mistura de hidrogénio e monóxido de carbono. O segundo passo é a remoção de compostos indesejados, tais como CO₂, além de impurezas da corrente do gás de síntese. O terceiro passo é o

processo de síntese. Neste, o processo F-T produz, principalmente, hidrocarbonetos de cadeia linear. A composição do produto irá variar de acordo com a razão entre hidrogénio e monóxido de carbono; do catalisador e das condições do processo. Este produto bruto da síntese (hidrocarbonetos de cadeia linear), por fim, deve ser processado, para obtenção de um combustível aceitável (LIU *et al.*, 2013). Após o processo F-T, o produto é finalmente convertido a combustível líquido, usando métodos bem estabelecidos nas refinarias. Esse processo inclui o craqueamento das longas cadeias produzidas em unidades menores, e reorganização de alguns dos átomos (isomerização), de acordo com as propriedades desejadas. Os produtos do processo podem, ainda, ser reduzidos a destilados médios e nafta, os quais apresentarão um nível de enxofre praticamente nulo (LECKEL, 2011).

A cinética da reação pode ser expressa pelas Equações 3.1 à 3.6 (LIU *et al.*, 2013). As Equações 3.1 e 3.2 são as principais reações para a produção de alcanos de cadeia linear e olefinas. A Equação 3.3 é a reação colateral para a produção de álcoois, aldeídos e outros compostos orgânicos oxigenados, classificados como produtos secundários. A Equação 3.4 representa a reação de deslocamento de água a gás (WGS - Water Gas Shift) no sistema de síntese de Fischer-Tropsch, o qual apresenta algumas funções reguladoras para essa reação. A Equação 3.5 é a reação para gerar metano e a Equação 3.6 é a reação de produção do coque (KHODAKOV *et al.*, 2007; ATASHI *et al.*, 2010; RAFIQ *et al.*, 2011).



3.3.2 Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados

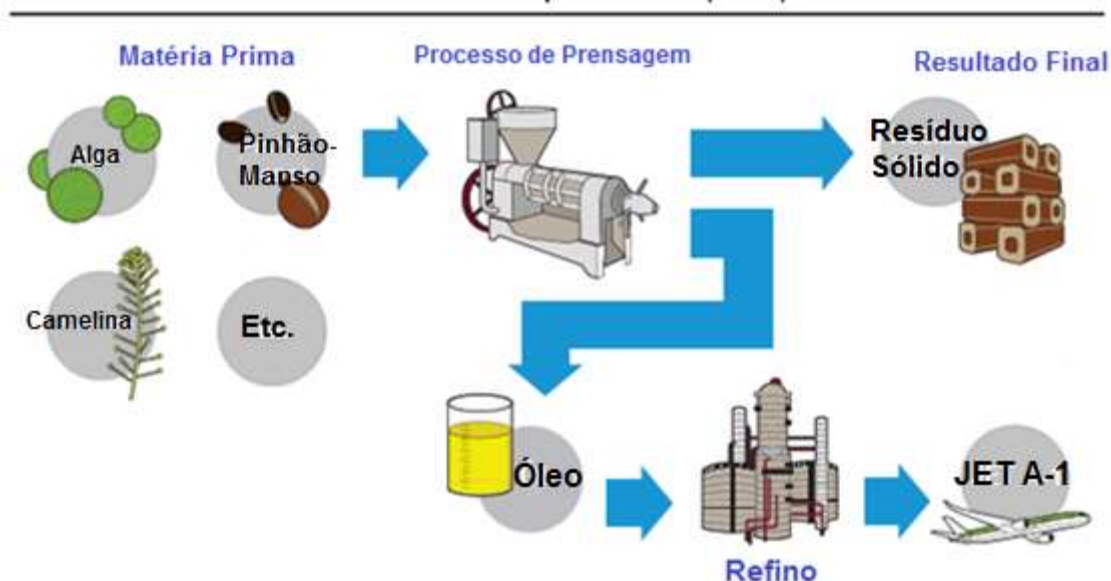
No processo HEFA, os óleos obtidos da biomassa como algas, pinhão manso ou camelina são refinados de maneira semelhante ao querosene fóssil, após passarem pelo processo de hidrotratamento. Neste, o óleo é submetido a altas temperaturas, pressão (de H_2), na presença de catalisador. (ENVIRO.AERO, 2011). O óleo hidroprocessado, conhecido também como Hydroprocessed Renewable Jet (HRJ), forma um combustível composto de parafinas, n-parafinas e cicloparafinas. Estas são produzidas através do refino de ácidos graxos presentes naturalmente em óleos vegetais e gorduras de origem animal, os quais sofrem processo de hidrogenação e desoxigenação catalítica (NAIK *et al.*, 2010). O HRJ também pode ser chamado de querosene sintético parafínico bioderivado, ou simplesmente SPK-HEFA (NAIK *et al.*, 2010; SWAFEA, 2011; BRASIL, 2013).

A Figura 3.6 representa o processo. A primeira fase da produção requer alta pressão mecânica para extrair o óleo da biomassa. Em uma segunda etapa, o óleo obtido é craqueado em altas temperaturas e é submetido ao hidroprocessamento, onde o hidrogênio introduzido reage com os compostos orgânicos, na presença de catalisador, removendo impurezas, como oxigênio e enxofre dos componentes. Por fim, a mistura é refinada, a fim de obter hidrocarbonetos na faixa semelhante ao JET-A1 e alcançar as propriedades do combustível, tais como os pontos de congelamento e fulgor. As entradas principais para o processo de produção de HRJ são semelhantes às de uma unidade de refino típico: vapor, gás natural, água de refrigeração e energia elétrica (BLAKEY *et al.*, 2011; ENVIRO.AERO, 2011; SWAFEA, 2011).

Um subproduto do processo de prensagem é uma substância sólida, composta basicamente por material orgânico e, em muitos casos, pode ser utilizada. Os resíduos sólidos deixados na extração do óleo de pinhão-manso, por exemplo, podem ser usados como combustível para caldeiras. A pasta oriunda da produção de óleo de algas pode ser utilizada como fertilizante, ração animal e outros fins, e a massa da camelina pode ser usada como ração animal (BLAKEY *et al.*; ENVIRO.AERO, 2011).

Figura 3.6. Processo de produção de bioquerosene por HEFA

Processo de Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA)

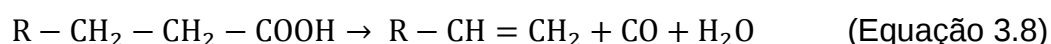
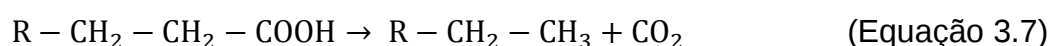


Fonte: ENVIRO.AERO, 2011 (adaptado)

3.4 DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA

A desoxigenação catalítica de ácidos graxos, comumente realizada em reatores semi-batelada, proporciona uma fonte renovável de hidrocarbonetos, os quais podem ser convertidos em combustíveis de transporte convencionais, tais como a gasolina, óleo diesel e QAV (KUBICKOVA *et al.*, 2005; SNARE *et al.*, 2006B; IMMER *et al.*, 2010; ROBERTS *et al.*, 2010).

Para o processo de desoxigenação, que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, existem duas possíveis rotas reacionais: a descarboxilação (Equação 3.7), gerando hidrocarbonetos parafínicos, e a descarbonilação (Equação 3.8), a qual produz olefinas (QUIRINO, 2006; FORD *et al.*, 2012). Snare e colaboradores, 2006B, observaram que, para o ácido esteárico, ambas as reações, são termodinamicamente favoráveis.



O princípio da reação de desoxigenação catalítica baseia-se no craqueamento do ácido graxo a partir das condições de altas temperaturas e pressão, com o auxílio do catalisador. Como resultado, de acordo com as Equações 3.7 e 3.8, são gerados, como produtos principais, hidrocarbonetos (FORD *et al.*, 2012). O monóxido de carbono, um dos principais produtos gasosos formados, pode contribuir com a atividade catalítica no reator, quando em sistema semi-batelada (LESTARI *et al.*, 2008; KUBICKA, *et al.*, 2014).

As reações de desoxigenação catalítica de ácidos graxos têm sido realizadas com sucesso, sob um gás inerte ou hidrogênio, com temperaturas entre 300 - 350°C, e com pressão de 6 a 40 bar. Os solventes utilizados podem ser o dodecano, decano ou 1,3,5-trimetilbenzeno (MAKI-ARVELA *et al.*, 2011; LESTARI *et al.*, 2009; MAKI-ARVELA *et al.*, 2008; FERNANDES, 2011; DANTAS FILHO, 2012). Para a produção de bioquerosene, cuja cadeia compreende a faixa entre 9 e 15 carbonos, os principais ácidos graxos estudados são o láurico (C₁₂), mirístico (C₁₄) e palmítico (C₁₆) (FU, *et al.*, 2010; MORGAN *et al.*, 2010).

Simakova *et al.* (2011) estudaram as taxas de descarboxilação de diferentes ácidos graxos, cujas cadeias variaram entre 18 e 22 carbonos. Os resultados foram praticamente semelhantes sobre o catalisador Pd/C, independente do tamanho da cadeia do ácido graxo. Ford *et al.* (2012) avaliaram as taxas de descarboxilação de ácidos graxos com cadeias menores, variando entre 10 e 18 carbonos, ainda sobre catalisadores de Pd/C. Como resultado, observou-se que, possivelmente, o efeito seja menos significativo para ácidos graxos com menos de 16 carbonos. O ácido láurico e mirístico, C₁₂ e C₁₄, respectivamente, tiveram suas taxas de descarboxilação baixas em relação aos de cadeia maior. Concluiu-se que ácidos graxos com cadeia podem ser favorecidos em Pd/C, para essa reação.

Fernandes (2011) verificou a elevada atividade catalítica e seletividade do catalisador de Pd/C para a o n-heptadecano a partir do ácido esteárico. Lestari *et al.* (2009) estudaram as taxas de descarboxilação para ácidos graxos de cadeias C₁₆ e C₁₈ sobre Pd/C, obtendo-se hidrocarbonetos como produtos de reação.

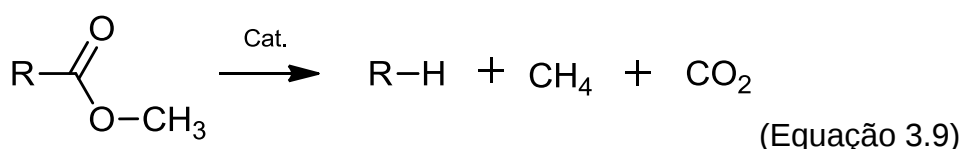
Maki-Arvelar *et al.* (2007) relataram investigações bastante abrangentes sobre a desoxigenação de ácidos graxos na fase líquida para a produção de

biocombustíveis. Foram examinadas as variedades de catalisadores para a desoxigenação catalítica a 300 °C, incluindo Ni, Ru, Ir, Pt e Rh em diversos suportes, Ni-Raney, Os/C, PdPt/C e 1; 5 e 10% em peso de Pd/C. O catalisador Pd/C 5% foi identificado como o mais ativo e mais seletivo para produção de n-heptadecano através da desoxigenação do ácido esteárico. Dantas Filho (2012) obteve êxito na avaliação da atividade do catalisador de $\text{SrSn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ para produção do bio-óleo a partir da desoxigenação do ácido esteárico.

3.4.1 Desoxigenação catalítica do biodiesel

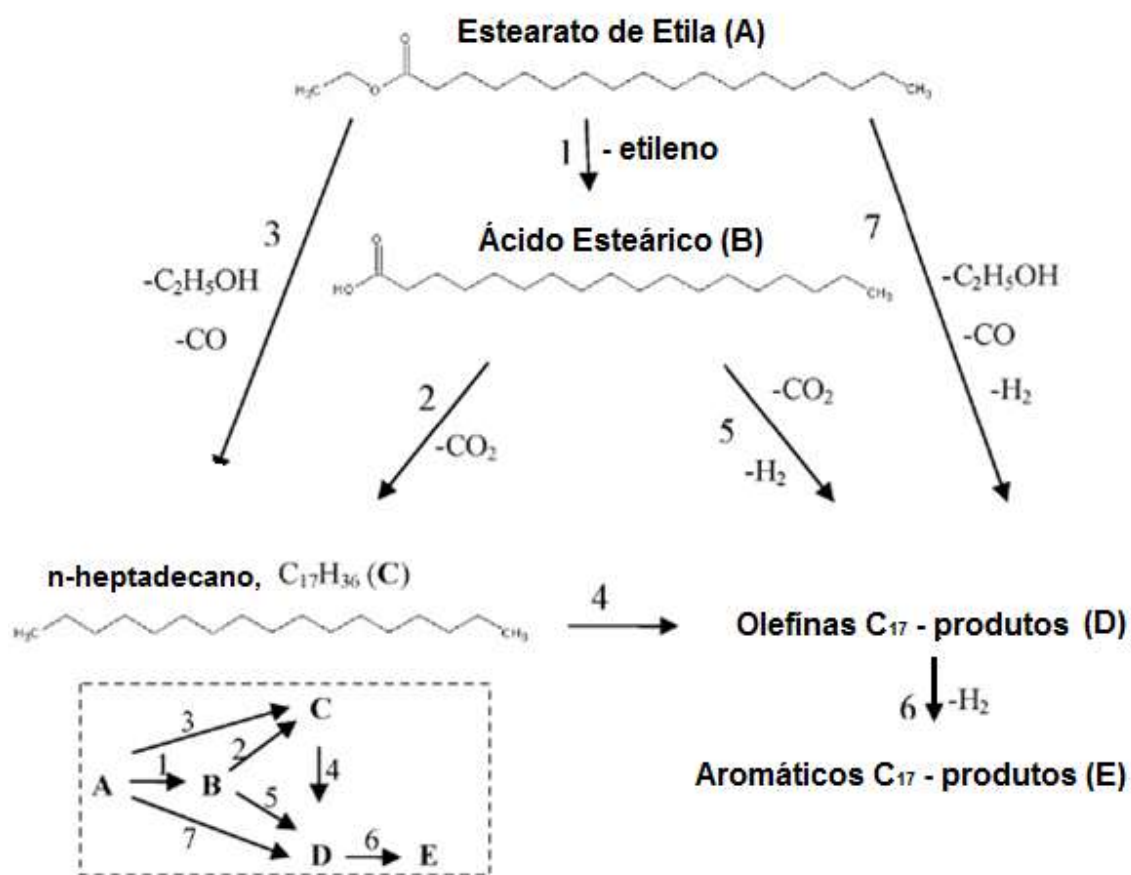
A reação de desoxigenação para ácidos orgânicos apresenta-se bem consolidada, de acordo com a literatura (DANTAS FILHO, 2012; FERNANDES, 2011). No entanto, há menos estudos em relação à desoxigenação do biodiesel, a qual envolve a remoção do grupo carboxila na estrutura do éster, por eliminação de dióxido de carbono e/ou monóxido de carbono. Por ser uma molécula de menor, é possível que esse processo ocorra de maneira mais simplificada.

Como produto dessa reação, a qual pode ser vista na Equação 3.9, admite-se um hidrocarboneto linear, gerado a partir do grupo alquil do éster graxo (entre C8-C22) (DEMIRBAS, 1998; SUAREZ *et al*, 2009).



Snare *et al.* (2007) avaliaram a semelhança no comportamento da desoxigenação catalítica, via Pd/C 5%, do estearato de etila, em relação ao ácido esteárico. A partir desta reação, foi projetado um esquema de produtos, o qual pode ser visto na Figura 3.7.

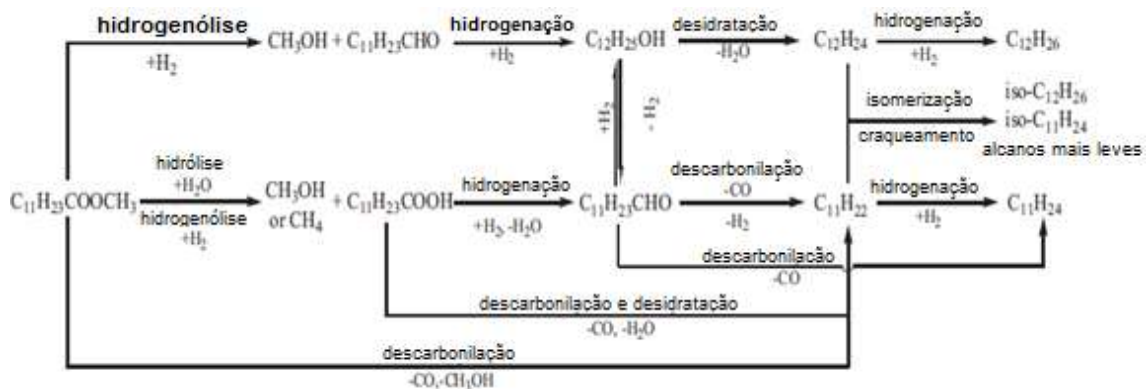
Figura 3.7. Esquema da desoxigenação catalítica do estearato de etila



Fonte: SNARE *et al.*, 2007 (adaptado)

Recentemente, Chen *et al.* (2014) estudaram a desoxigenação do laurato de metila. A desoxigenação desse composto também se encaixa nas condições do bioquerosene, uma vez que sua cadeia carbônica apresenta 12 carbonos. Os produtos principais formados foram o undecano e dodecano, com taxa de conversão de até 95,9%. No reator semi-batelada, a temperatura utilizada foi de 300 °C, além de alta pressão de H_2 . O esquema da reação pode ser observado na Figura 3.8.

Figura 3.8. Esquema da desoxigenação catalítica do laurato de metila



Fonte: CHEN *et al.*, 2014 (adaptado)

3.5 PIRÓLISE RÁPIDA

A pirólise é um processo de conversão termoquímica da biomassa. Esse processo consiste, basicamente, na decomposição térmica na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. As proporções dependem do método empregado, e o rendimento e qualidade do produto são influenciados pelas condições operacionais e o tipo da biomassa (BRIDGWATER, 2003; CZERNIK *et al.*, 2004).

A pirólise recebe diferentes denominações, dependendo de suas condições. A Pirólise Lenta, também chamada de Carbonização, utiliza baixas temperaturas (cerca de 400 °C) e longos tempos de aquecimento e residência dos vapores. Esse processo favorece a formação de sólidos, na forma de carvão vegetal. Temperaturas moderadas (450 - 650 °C) e curtos períodos de aquecimento e residência dos gases, por sua vez, favorecem a produção de produtos líquidos, na forma de bio-óleo. A esse processo, dá-se o nome de Pirólise Rápida. Altas temperaturas e longos períodos de tempo favorecem a formação de gases, motivo pelo qual esse processo é chamado de Gaseificação (BRAGA, 2012).

Por ser um processo bastante atrativo, a pirólise rápida destaca-se pela formação de produto de maior densidade energética, no sentido da redução de custo de transporte, além da melhoria para propriedades de combustão. Ainda,

possibilita a conversão dos produtos a outros compostos químicos de maior valor agregado (ALMEIDA, 2006). Os principais requerimentos do processo de pirólise rápida são:

- Elevadas taxas de aquecimento e de transferência de calor;
- Temperatura de reação controlada entre 500 e 600 °C;
- Baixo tempo de residência dos vapores (abaixo de 2 segundos);
- Rápida condensação dos vapores;
- Atmosfera inerte.

O processo de pirólise rápida é antecedido por duas etapas: primeiramente, a secagem da biomassa até um valor máximo de 10% de umidade, a fim de minimizar a proporção de água no produto líquido; em seguida, ocorre a etapa da moagem da biomassa, para obter tamanho ideal das partículas (em torno de 2 mm para leito fluidizado). Só então ocorre, de fato, a reação de pirólise, através da separação dos compostos formados dos gases e vapores e condensação rápida dos vapores, até que o produto esteja pronto para coleta (KILIÇ *et al.*, 2014; GOPAKUMAR *et al.*, 2011; ALMEIDA, 2006).

Muitas pesquisas na área de pirólise rápida tem se voltado para a produção de combustível, na forma de bio-óleo, por se tratar da faixa de obtenção de produtos líquidos (BRAGA, 2012). Vinhal (2011) estudou a pirólise rápida do óleo e amêndoa de babaçu, e conseguiu obter, em meio à grande quantidade de produtos oxigenados, hidrocarbonetos, principais componentes dos combustíveis fósseis.

3.6 MATÉRIAS-PRIMAS PARA BIOQUEROSENE

Os substratos precursores dos ésteres metílicos ou etílicos, cujo tamanho da cadeia parafínica se assemelha à faixa de destilados equivalentes ao querosene de aviação fóssil, compreendem as frações de óleos vegetais ou de gorduras animais com cadeia linear ou ramificada que contenham entre 12 e 16 carbonos (LLAMAS *et al.*, 2012A). Por esta razão, várias pesquisas e testes de voo têm sido realizados com bioquerosene obtido do babaçu e coco, os quais possuem composição majoritária de ácido láurico (C12:0), e dendê que

possui composição majoritária de ácido palmítico (C16:0) (BRASIL, 2013). Nesse sentido, outra oleaginosa que merece destaque é o licuri (*Syagrus coronata*).

3.6.1 Licuri (*Syagrus coronata*)

O licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira nativa da Mata Atlântica (Figura 3.9), frutifica em cachos com aproximadamente 1350 frutos. Bem adaptada às regiões mais secas, possui grande potencial energético, apresentando uma amêndoa rica em óleo, aproximadamente 38% em massa. (CREPALDI *et al.*, 2001; RAMALHO, 2008; SALLES *et al.*, 2010).

Figura 3.9. Licurizeiro



Fonte: TERRADIFIORI

Sua produção média anual por hectare é de 4 toneladas. A espécie é predominantemente encontrada nas regiões secas e áridas do bioma Caatinga, com uma área de distribuição que vai desde o norte de Minas Gerais, ocupando toda a porção oriental e central da Bahia, até o sul de Pernambuco, abrangendo ainda os Estados de Sergipe e Alagoas. Por ter uma grande importância social para o semiárido, o licuri é conhecido como o “ouro verde do semiárido nordestino” (BORJA *et al.*, 2009; KILL, 2002; RAMALHO, 2008).

A palmeira do licuri (Figura 3.10), pertence à família Arecaceae, subfamília Arecoideae, tribo Cocoeae, subtribo Butinae (NOBLICK, 1986), e pode ser conhecida, também, por Aricuri, Nicuri, Alicuri, Ouricuri dentre outros. Com altura média entre 8 e 11m, sua folha mede cerca de 3m, e seus frutos têm o diâmetro de 2cm, em média, como ilustra a Figura 3.10 (LORENZI, 1992; SANTOS, 2011; SALLES *et al.*, 2010). De acordo com Uhl *et al.* (1995), a subfamília reúne cerca de 115 gêneros e 1500 espécies, sendo a maior entre as Arecaceae.

Figura 3.10. Fruto da palmeira de licuri



Fonte: PANORAMIO

De acordo com Santos (2011), o ácido graxo de maior concentração no óleo de licuri é o ácido láurico (C12:0), com 37,4%. Nesse sentido, o licuri se apresenta como possível fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene.

Capítulo IV

AVALIAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DO ÓLEO E BIODIESEL DE LICURI E SEU POTENCIAL PARA OBTENÇÃO DE BIOQUERSENE POR PIRÓLISE RÁPIDA

RESUMO

Uma das principais adversidades do desenvolvimento sustentável é o excessivo uso de combustíveis fósseis. A cada ano, aumenta-se o investimento em biocombustíveis, com objetivo de reduzir as emissões de gases que agravam o efeito estufa. No entanto, um problema recorrente da produção desses novos combustíveis, a qual deriva de óleos vegetais, é a concorrência com a indústria alimentícia. Logo, buscam-se matérias-primas que se encaixam nos parâmetros da sustentabilidade – benefícios sociais, ambientais e econômicos – e que não sejam utilizados na alimentação. Nesse sentido, o licuri, cuja amêndoa é muito rica em óleo, com aproximadamente 38% em massa, apresenta-se com forte potencial para produção de biodiesel e bioquerosene, uma vez que o ácido láurico é majoritário em sua composição. Nesse trabalho, verificou-se a qualidade do perfil térmico e oxidativo do óleo e biodiesel metílico de licuri. Observou-se, ainda, que sua composição permite inseri-lo como potencial matéria-prima, precursor para produção de bioquerosene, aliada às reações de pirólise rápida, na qual foram obtidos olefinas, cujos hidrocarbonetos se encaixam na faixa do querosene.

1. INTRODUÇÃO

A cada ano tem aumentado a preocupação mundial com a emissão dos gases do efeito estufa. A principal solução em estudo para esse problema recorrente, proveniente do consumo dos combustíveis fósseis, é o desenvolvimento de pesquisas em biocombustíveis (ILIC *et al.* 2014; CHEN *et al.*, 2014).

O biodiesel tem assumido a posição de destaque nas linhas de pesquisa, tornando-se realidade para a sociedade. Na Europa, já é comum sua mistura numa proporção de 20% em relação ao óleo diesel. Alguns países, a exemplo da Alemanha e Itália, já comercializam o B100. No Brasil, apesar da

menor percentagem, existem frotas especiais de transporte coletivo que utilizam biodiesel puro.

Assim como a automobilística, a indústria da aviação também utiliza combustível fóssil, sendo o querosene o principal. No entanto, a busca por combustíveis alternativos se faz cada vez mais intensa (GRUPTA *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2013; LLAMAS *et al.*, 2012A). Contudo, é importante olhar para os problemas que podem ser gerados, decorrentes da produção dos novos biocombustíveis. O biodiesel e o bioquerosene podem ser originados a partir de gordura animal ou óleo vegetal. O segundo, por sua vez, também é comumente utilizado na indústria alimentícia (MIKULEC *et al.*, 2010). Dessa maneira, gera-se uma competição, ocasionando o surgimento de uma segunda geração de biocombustíveis, a qual deriva de óleos vegetais que se encaixam nos parâmetros da sustentabilidade – benefícios sociais, ambientais e econômicos – e que não sejam utilizados na alimentação (DEMIRBAS, 1998; THEGARID *et al.*, 2014).

Llamas *et al.* (2012B) estudaram o potencial do óleo de coco e palmiste para síntese de bioquerosene a partir de sua transesterificação e posterior destilação fracionada. Llamas *et al.* (2012A) produziram bioquerosene a partir de óleo de babaçu e camelina, e avaliou as propriedades de suas blendas com querosene fóssil. Huang *et al.* (2010) por sua vez, buscaram viabilidades técnicas e econômicas de converter óleos residuais, gerados em refinarias de óleo de soja, em biodiesel.

O licuri (*Syagrus coronata*), cuja amêndoa é rica em óleo, com aproximadamente 38% em massa, apresenta-se com forte potencial para produção de biodiesel. O licuri é o fruto de uma palmeira nativa da Mata Atlântica. Bem adaptada às regiões mais secas, possui grande potencial energético (CREPALDI *et al.*, 2001; SALLES *et al.*, 2010).

A espécie, a qual se adapta bem nas regiões secas e áridas do bioma Caatinga, pertence à família Arecaceae, subfamília Arecoideae, tribo Cocoeae, subtribo Butinae (NOBLICK, 1986). Por ter uma grande importância social para o semiárido, o licuri é conhecido como o “ouro verde do semiárido nordestino brasileiro” (BORJA *et al.*, 2009)

Ainda, de acordo com Salles *et al.* (2010), o ácido graxo de maior concentração no óleo de licuri é o ácido láurico (C12:0) com 37,4% em massa, apresentando composição, quase na totalidade, dentro da faixa do querosene. Nesse sentido, o licuri se apresenta, também, como possível fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene.

Por não competir com a indústria alimentícia, uma vez que seu óleo não faz parte da alimentação, o licuri destaca-se com grande potencial como matéria-prima para biocombustíveis de segunda geração. Além disso, tem uma produção média anual por hectare equivale a 4 toneladas. (BORJA *et al.*, 2009; BELVISO *et al.*, 2013).

Belviso *et al.* (2013) investigaram a composição fenólica, capacidade antioxidante e perfil volátil do fruto de licuri. Em outro estudo, Salles *et al.* (2010). investigaram as propriedades físico-químicas do óleo e do biodiesel metílico do licuri. Neste trabalho, observa-se a viabilidade para a síntese do biodiesel, além de algumas caracterizações que indicam qualidade do produto.

Atualmente, uma das grandes tendências da pesquisa nessa área está voltada ao processo de pirólise. A pirólise consiste basicamente na decomposição térmica na ausência de oxigênio. É a primeira etapa dos processos de combustão e gaseificação. A pirólise da biomassa produz gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (BRIDGWATER *et al.*, 2003; CZERNIK *et al.*, 2004).

Nesse trabalho, buscou-se avaliar o perfil térmico e oxidativo do óleo e biodiesel metílico de licuri. Avaliou-se ainda sua composição, a fim de inseri-lo como potencial matéria-prima, precursor para produção de bioquerosene. Foram realizadas reações de pirólise rápida, na intenção de obter o produto final, ratificando sua capacidade como matéria-prima para hidrocarbonetos na faixa do querosene.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do óleo de licuri

Para avaliar a composição do óleo foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipada com injetor split = 1:50, da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010. A coluna capilar utilizada foi uma Durabond - DB-23 (Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de $3\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume de injeção de amostra foi de $1\mu\text{L}$. A temperatura do detector MS é de 250°C . O óleo foi esterificado seguindo a metodologia descrita por Hartman e Lago (1973).

Em seguida, o óleo foi submetido a uma caracterização físico-química. Foram realizadas as análises de Índice de Acidez, utilizado o método NBR 11115 da ABNT (1998); Índice de Iodo, de acordo com o método Cd 1-25 da AOCS (2009) e Massa Específica, num Densímetro Digital Portátil, modelo DA 130N, marca KEM, seguindo a norma ASTM D 4052. As propriedades de fluxo verificadas foram a Viscosidade Cinemática, realizada de acordo com a norma ASTM D 445 num banho viscosimétrico da marca Julabo, modelo V18; Ponto de Névoa e Fluidez, realizadas em equipamento de marca TANAKA, modelo MPC-102L, de acordo com as normas D7683-11 e ASTM D 6749-02, respectivamente, e Ponto de Entupimento Filtro a Frio, realizada em equipamento da marca TANAKA, modelo AFP-102, de acordo com a norma ASTM D 6371. A análise da estabilidade oxidativa foi realizada utilizando o equipamento Rancimat, modelo 743 (Metrohm), de acordo com a norma AOCS Cd 12B-92.

2.2 Síntese e caracterização do biodiesel metílico de licuri

A transesterificação foi realizada por rota metílica, com catálise básica, seguindo a metodologia descrita por Santos *et al.* (2011), numa proporção molar 1:6 (óleo:metanol). O catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio, da marca Vetec, assim como o metanol utilizado. O óleo de licuri puro, extraído artesanalmente por prensagem na cidade de Caldeirão Grande-BA, foi

adicionado ao alcoóxido, e então a mistura foi agitada durante 40 minutos, em temperatura ambiente. A glicerina foi removida por decantação. O biodiesel foi lavado com água aquecida a 60 ° C até o catalisador ser totalmente removido. Em seguida, foi realizada uma secagem a vácuo, a 80 ° C, onde foi avaliado seu teor de água, num equipamento Karl Fischer Titration, modelo MKC-501, da marca KEM. Este ensaio foi determinado de acordo com a norma ASTM D6304. O teor de éster foi determinado por cromatografia gasosa, seguindo a Norma Europeia EN 14103.

Os parâmetros analisados para o biodiesel foram: análises de Índice de Ácidez e Índice de Iodo, em um titulador potenciométrico, da marca Metrohm, de acordo com a norma ASTM D 664-11 e a Norma Europeia EN 14111 respectivamente; Massa Específica, nas mesmas condições do óleo, e Ponto de Fulgor, de acordo com a norma ASTM D93, no equipamento Pensky-Martens Closed Cup Tester, modelo APM-7, da marca TANAKA. As propriedades de fluxo avaliadas seguiram as mesmas condições do óleo, sendo elas Viscosidade Cinemática, Ponto de Névoa e Fluidade e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método Rancimat, a partir da Norma Europeia EN 14112.

2.3 Análise Térmica

Para a avaliação do perfil térmico, foram obtidas as curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), utilizando um analisador térmico simultâneo TG-DTA (Shimadzu, modelo DTG-60H) em atmosfera de ar sintético, utilizando fluxo de 50 mL.min⁻¹, e aquecimento gradativo de 10 ° C.min⁻¹ até 600 ° C.

O teste de oxidação acelerada pelo método de calorimetria exploratória diferencial pressurizada foi determinado utilizando um calorímetro exploratório diferencial acoplado a uma célula de pressão, marca TA-Instruments, modelo DSC 2920. Na determinação da OOT (Oxidation Onset Time), modo dinâmico, o ensaio foi realizado na razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, pressão inicial de 700 kPa, sob atmosfera de oxigênio, na faixa de temperatura ambiente até 500 °C. Na determinação do HPOIT (High Pressure Oxidative Induction Time),

modo isotérmico, o ensaio foi realizado em atmosfera de oxigênio, na temperatura de 110 °C e pressão inicial de 700 kPa.

2.4 Pirólise rápida

As reações por pirólise rápida ocorreram em um micropirolisador Pyroprobe CDS-5200, conectado *on-line* a um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massa GC-MS QP 2010 Plus, da marca Shimadzu. Por serem diretamente conectados, não foi possível analisar o reagente, motivo pelo qual não foi estudada a taxa de conversão (investigou-se apenas a seletividade do processo à formação de hidrocarbonetos). No método de análise do GC-MS, utilizou-se a coluna DB-5MS; a qual foi submetida a uma temperatura inicial de 45 °C durante 5 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 4°C min⁻¹ até 280 °C, na qual permaneceu por 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 280 °C, a interface a 290 °C e foi usado o modo *scan*, que adquiriu massas no intervalo de 40-400 m/z. A pirólise foi realizada a 650°C por 40 segundos, a uma taxa de aquecimento estimada em 1000 °C min⁻¹, seguindo as condições descritas por Salles *et al.* (2013). Os picos dos produtos obtidos após separação foram identificados através de um Banco de Dados NIST. A probabilidade da identificação foi igual ou superior a 80 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades do óleo de licuri

Através do estudo das caracterizações físico-químicas, observou-se que o óleo de licuri apresenta qualidade, com baixo Índice de Acidez e o baixo Índice de Iodo ratifica sua baixa instauração. A viscosidade cinemática apresentou-se ligeiramente acima do resultado obtido por Salles *et al.* (2010), porém bem abaixo em relação a outros óleos, como o de soja e algodão, e semelhante ao óleo de babaçu. Na Tabela 4.1, encontram-se as propriedades físico-químicas do óleo, comparadas ao estudo realizado por Salles *et al.* (2010).

Tabela 4.1. Caracterizações Físico-Químicas do óleo de licuri

Propriedade	Óleo	
	Licuri	Licuri ^a
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,77	1,4
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	12,2	18,5
Ponto de Névoa (°C)	13	-
Ponto de Fluidez (°C)	12	-
Ponto de Entupimento - Filtro a Frio (°C)	8	-
Estabilidade Oxidativa (h)	71,3	-
Massa Específica (kg/m ³)	924,0	920,0
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	27,9	23,4

^a Salles *et al.* (2010)

A Tabela 4.2 apresenta a composição de ácidos graxos do óleo de licuri a partir da cromatografia gasosa. Os resultados implicam em 80,6% da sua composição formada por ácidos graxos saturados, e 19,4% de ácidos graxos insaturados.

Ainda, pode-se afirmar que seus compostos majoritários são o ácido láurico e mirístico, representando mais de 50% da composição do óleo. Dessa maneira, somando ainda os outros componentes com cadeias de 8 a 16 carbonos (excluindo os ácidos graxos C18 saturados e insaturados), o óleo de licuri apresenta 75% de sua composição dentro da faixa do querosene, apresentando-se como um potencial precursor para produção de bioquerosene.

Tabela 4.2. Composição de ácidos graxos do óleo de licuri

ÁCIDO GRAXO	%	% ^a
ÁCIDO OCTANÓICO (C8:0)	8,9	9,0
ÁCIDO DECANÓICO (C10:0)	6,5	6,0
ÁCIDO LÁURICO (C12:0)	34,2	42,0
ÁCIDO MIRÍSTICO (C14:0)	16,3	16,0
ÁCIDO PALMÍTICO (C16:0)	9,2	8,0
ACIDO ESTEÁRICO (C18:0)	5,6	4,0
ÁCIDO OLEICO (C18:1)	15,5	12,0
ÁCIDO LINOLEICO (C18:2)	3,8	3,0

^a Salles *et al.* (2010)

3.2 Biodiesel de licuri

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de qualidade do biodiesel de licuri. O teor de éster presente no biodiesel foi de 99,5% em massa. O biodiesel de licuri apresentou as propriedades dentro dos limites especificados pela norma internacional ASTM D 6751-12. Em relação aos limites especificados pela Resolução 14/2012 da ANP, apenas o parâmetro de estabilidade oxidativa está em não conformidade, embora o biodiesel geralmente ser comercializado aditivado com antioxidantes. Destacam-se ainda suas propriedades de fluxo, que mesmo com grande percentual de ésteres de cadeia saturadas, apresentou baixa temperatura de congelamento.

Tabela 4.3. Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel

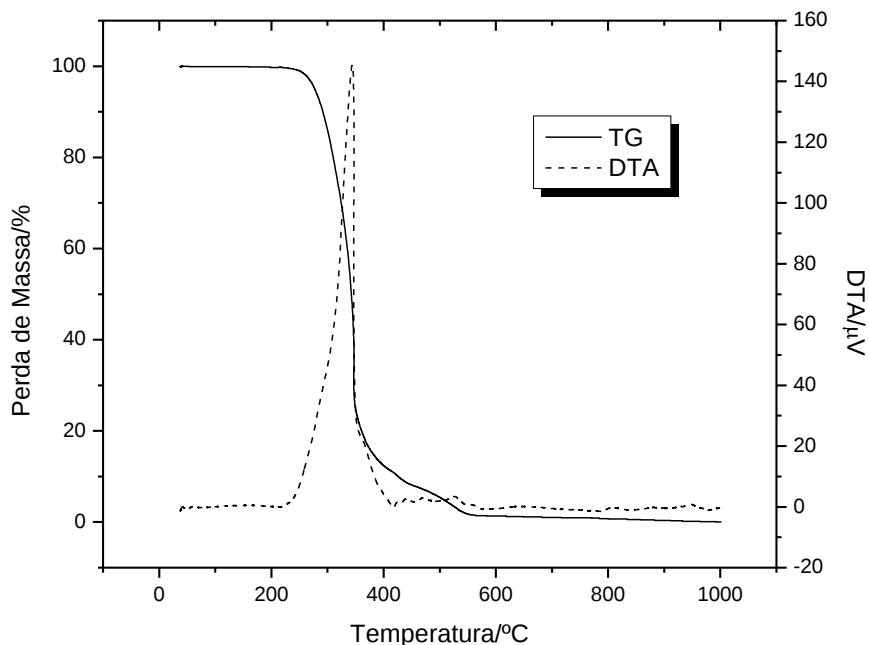
Propriedade (unidade)	Resultados	Método	Limite		
			ANP Res. 14/2012	ASTM D 6751-12	EM 14214
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,23	ASTM D-664-11	0,50	0,50	0,50
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	15,3	EN 14111	Reportar	-	120
Ponto de Névoa (°C)	-1	ATSM D 7683-11	-	Reportar	-
Ponto de Fluidez (°C)	-6	ASTM D 6749-02	-	-	-
Ponto de Entupimento - Filtro a Frio (°C)	-5	ASTM D 6371	máx. 19	-	-
Estabilidade Oxidativa (h)	5,7	EN 14112	min. 6	min. 3	min. 6
Massa Específica (kg/m ³)	873,3	ASTM D 4052	850-900	-	860-900
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	3,0	ASTM D 445	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-6,0
Teor de Água (mg/Kg)	4	EN ISO 12937	max. 200	-	max. 500
Ponto de Fulgor (°C)	100	ASTM D 93	min. 100	min.93	min. 101
Teor de Ésteres (%)	99,5	EN 14103	min. 96,5	-	96,5

3.3 Estabilidade térmica e oxidativa

A Figura 4.1 indica a alta estabilidade térmica do óleo, com resistência térmica até 219,3 °C (Tabela 4.4). A primeira etapa de perda de massa pode ser relacionada à combustão da amostra, como mostra o pico exotérmico na curva de DTA, ainda na Figura 4.1, e representa 90% do total. É possível observar ainda duas etapas seguintes de perda de massa. Possivelmente, essas etapas também estão relacionadas ao processo de combustão, e correspondem a 3,4% e 6,6%, como mostra a Tabela 4.4. Essas etapas, também exotérmicas, podem ser atribuídas à combustão de compostos mais

pesados formados devido ao processo de oxidação, quando submetidos às altas temperaturas da análise.

Figura 4.1. Curvas de TG e DTA do óleo de licuri



A decomposição térmica do biodiesel (Figura 4.2), por sua vez, se dá em apenas duas etapas. A primeira, de maior perda de massa, 95,1% do total, referente à volatilização da amostra, inicia-se em 35,8 °C. A segunda, em 225,5 °C, corresponde a 4,9% da massa, e pode estar relacionada à decomposição de compostos mais pesados, formados a partir das altas temperaturas de análise como visto na Tabela 4.4.

De acordo com as curvas de DTA, a primeira perda de massa, de fato, refere-se ao processo de volatilização e/ou decomposição da amostra. A segunda, por sua vez, indica a decomposição do material mais pesado.

Figura 4.2. Curvas de TG e DTA do biodiesel de licuri

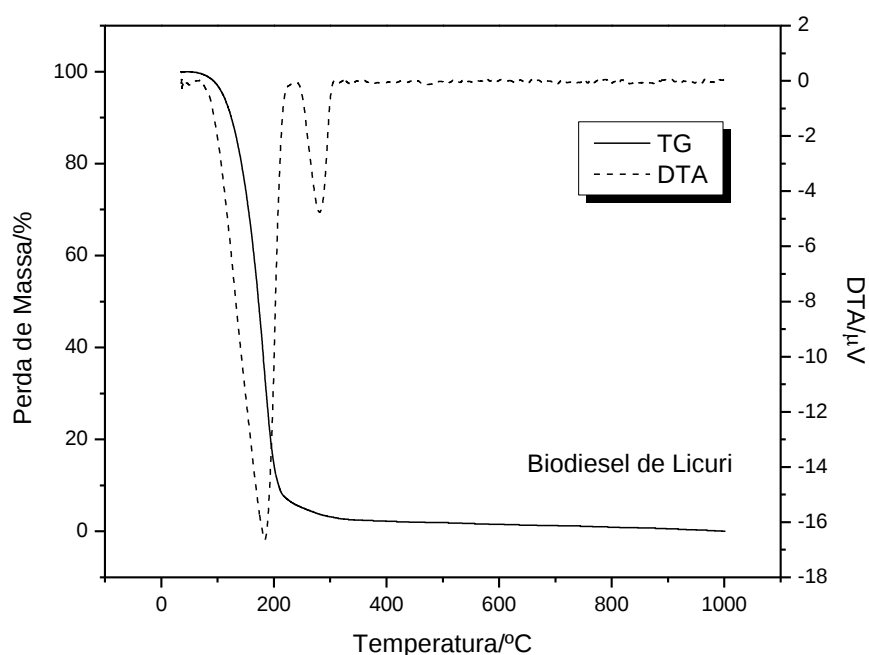
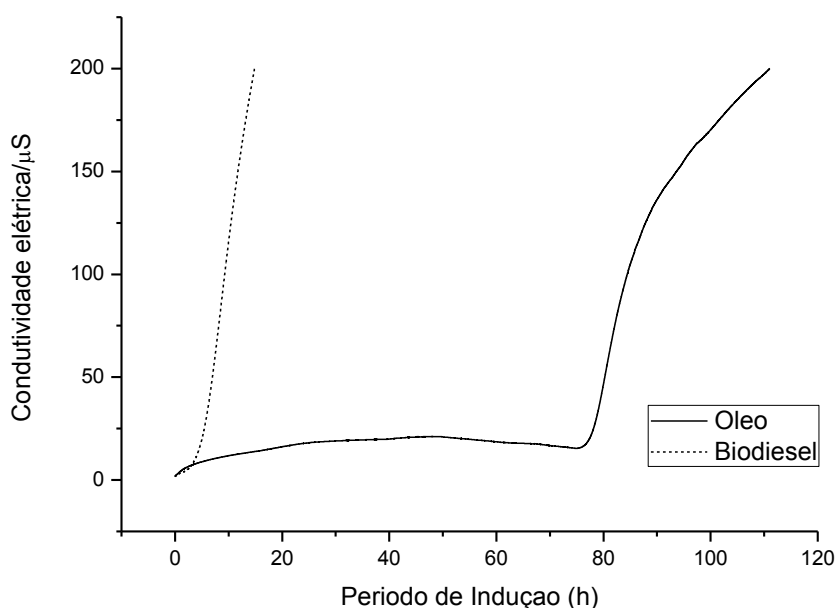


Tabela 4.4. Etapas de decomposição das amostras por TG

Amostra	TG				DTA			
	Etapas	Int. de Temp. (°C)	Δ massa (%)	T _{Pico} DTG (°C)	Etapas	T _{Pico} DTA (°C)	Trans.	Atribuição
Óleo de Licuri	1	219,3-409,6	90,0	340,2	1	344,4	Exo	Combustão
	2	409,6-449,7	3,4	422,4	2	439,2	Exo	Combustão
	3	449,7-582,4	6,6	519,8	3	526,5	Exo	Combustão
Biodiesel de Licuri	1	35,8-225,5	95,1	183,5	1	188,9	Endo	Volatilização
	2	225,5-344,2	4,9	-	2	280,3	Endo	Decomposição

O óleo de licuri apresentou elevada estabilidade oxidativa (Figura 4.3), inerente à sua alta composição de ácidos graxos saturados, com Período de Indução equivalente a 71,3h.

Figura 4.3. Estabilidade Oxidativa do óleo e biodiesel de licuri



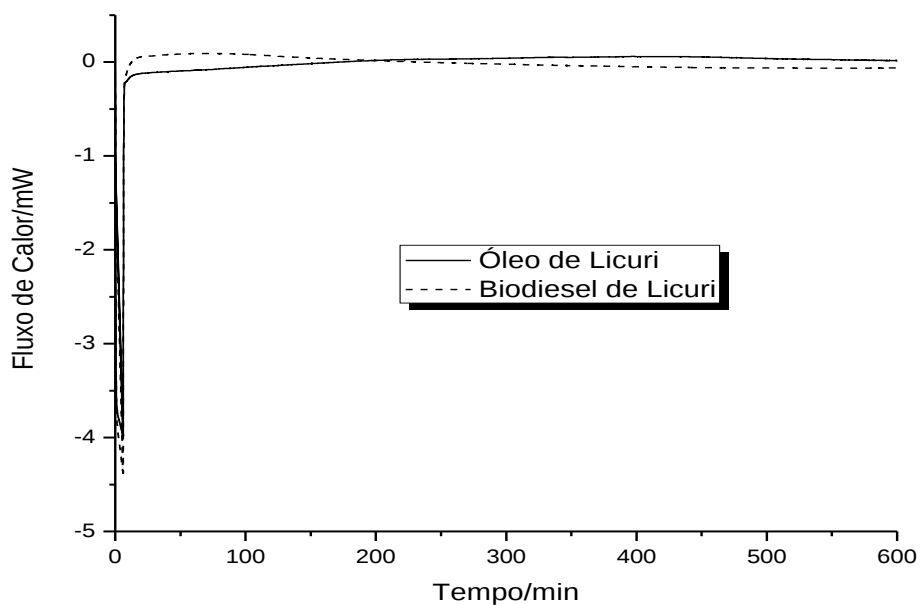
O biodiesel, apesar de apresentar baixa concentração de ésteres insaturados, não se apresentou dentro dos limites estabelecidos para a estabilidade à oxidação (Figura 4.3). Esse fato pode ser explicado devido à volatilização dos ésteres de cadeia curta, componentes do biodiesel. Dessa maneira, é possível relacionar a volatilização da amostra à análise de estabilidade oxidativa, a qual ocorre numa temperatura de 110 °C. Uma vez que o biodiesel inicia seu processo de volatilização em 35,8 °C (Tabela 4.4), é possível que os voláteis sejam carregados para a célula de condutividade, mascarando o resultado final.

Por outro lado, é possível verificar a alta estabilidade oxidativa do biodiesel, além do óleo, a partir das curvas isotermas do P-DSC (Figura 4.4). As isotermas do P-DSC orientam as amostras quanto à resistência à oxidação a partir do fluxo de calor liberado em função do tempo, sob alta temperatura e pressão.

A Figura 4.4 ilustra que o biodiesel e óleo de licuri apresentaram resistência à oxidação até 10 horas de análise, sem apresentar liberação de calor com o tempo de análise. Os resultados obtidos por P-DSC ratificam sua alta estabilidade devido à presença de compostos saturados e indicando que a

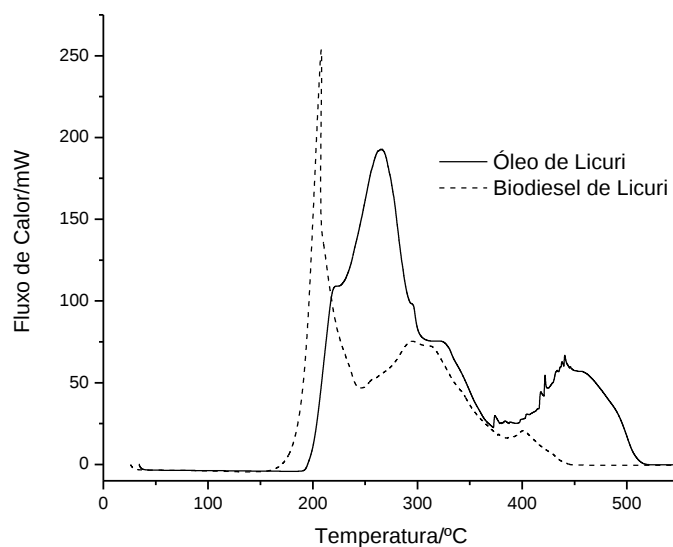
Norma Europeia 14112 pelo método Rancimat não é indicado para avaliar a estabilidade oxidativa de biodiesel que apresenta em sua composição ésteres de cadeia curta.

Figura 4.4. Curvas isotermas do P-DSC para o óleo e biodiesel de licuri



De acordo com as curvas do P-DSC dinâmica (Figura 4.5) é possível inferir a temperatura em que o óleo e o biodiesel iniciam seu processo de oxidação. A OT (Oxidation Temperature) de 189,3 °C para o biodiesel e 199,3 °C para o óleo sugerem que ambos apresentam alta resistência à oxidação térmica.

Figura 4.5. Curvas dinâmicas do P-DSC para óleo e biodiesel de licuri



3.4 Pirólise Rápida

Foram realizadas as reações de pirólise rápida para o óleo e biodiesel de licuri, além dos ácidos graxos majoritários em sua composição: o ácido láurico e mirístico (Figuras 4.6-9).

Figura 4.6. Cromatograma do produto da pirólise rápida do ácido láurico

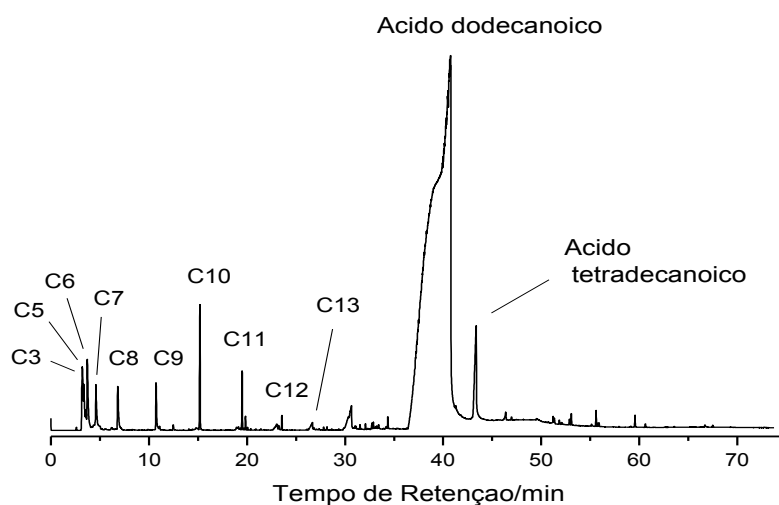
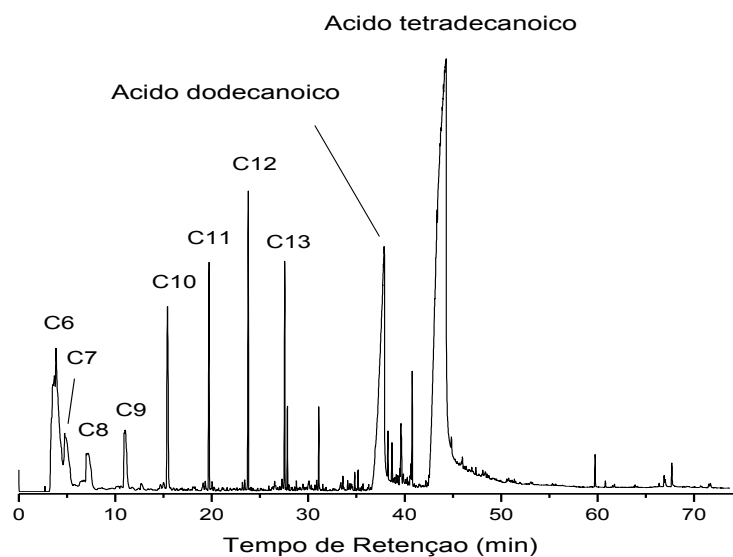
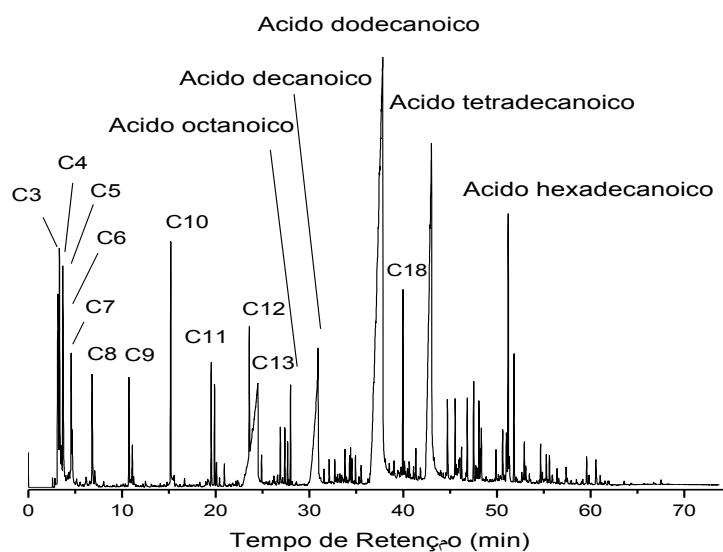


Figura 4.7. Cromatograma do produto da pirólise rápida do ácido mirístico



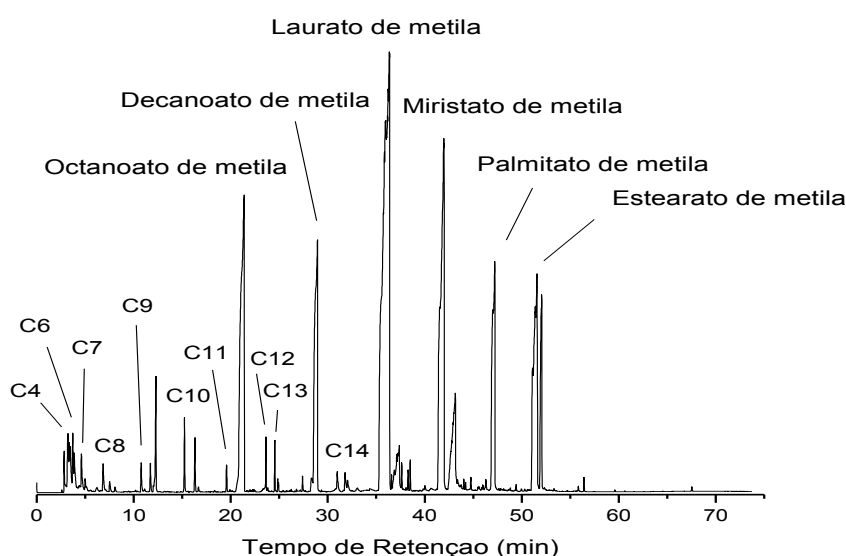
É possível observar, nas Figuras 4.6 e 4.7, a presença de picos de hidrocarbonetos. A formação desses produtos a partir da pirólise de moléculas padrões sugere a possibilidade de sua obtenção a partir do biodiesel, ou até mesmo do óleo. Verifica-se, ainda, no cromatograma, a presença de picos referentes aos ácidos graxos, os quais não foram convertidos.

Figura 4.8. Cromatograma do produto da pirólise rápida do óleo de licuri



Os cromatogramas da pirólise rápida do óleo e biodiesel, Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, sugerem a formação de hidrocarbonetos como produto de reação. Apesar da presença de outros produtos, é possível indicar um potencial precursor para produção de bioquerosene, uma vez que os hidrocarbonetos gerados, em sua maioria, se encaixam nessa faixa.

Figura 4.9. Cromatograma do produto da pirólise rápida do biodiesel de licuri



A grande variedade de produtos formados na pirólise rápida pode ser explicada pela degradação química envolvida, a partir da formação e rearranjo de radicais. Tal formação pode ocorrer via três processos distintos: Eliminação de pequenas moléculas; cisão da cadeia (despolimerização) ou clivagem aleatória (VINHAL, 2011).

A Tabela 4.5 expressa os cromatogramas avaliados, indicando a formação de hidrocarbonetos como produto da reação. Observa-se o ácido mirístico como potencial formador de hidrocarbonetos, seguido do óleo. No entanto, é possível verificar que, em todos, ocorre a formação dos produtos em questão.

É importante frisar que o processo de pirólise rápida estudado não fez uso de catalisadores. Estes podem aumentar significativamente a formação de hidrocarbonetos, como indicado por Bridgwater (2012).

Tabela 4.5. Seletividade do processo de pirólise rápida a hidrocarbonetos

Amostras	% área NI	% área CO	% área HC
Ácido Láurico	1,0	91,9	7,1
Acido Mirístico	0,8	54,0	45,2
Óleo de Licuri	4,5	77,7	17,8
Biodiesel de Licuri	3,0	93,7	3,3

Legenda: NI = não identificados, CO = compostos oxigenados, HC = hidrocarbonetos

Dentre os hidrocarbonetos formados, observa-se a quantificação de cada um deles (Tabela 4.6). A maior formação do C6 pode ser explicada pela possibilidade de craqueamento dos ácidos graxos próximo ao centro de suas estruturas (LI *et al.*, 2014). A formação de C11 na pirólise do ácido láurico sugere a ocorrência das reações de descarboxilação (Equação 4.1) e descarbonilação (Equação 4.2) como principais, uma vez que está ocorrendo a perda de um carbono na cadeia. O ácido mirístico, por sua vez, apresenta maior concentração de C6.

Para o óleo e biodiesel de licuri, a grande variação em suas composições impossibilita a sugestão de rota para formação dos hidrocarbonetos. No entanto, é possível observar, no mesmo sentido, a formação dos hidrocarbonetos.

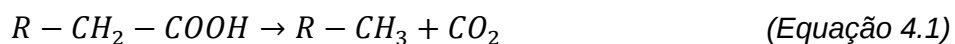


Tabela 4.6. Olefinas terminais em percentual (%) na pirólise rápida

Amostra	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C18	Total (%)
Ácido Láurico	0,2	-	0,6	2,1	0,5	0,6	0,5	0,9	1,5	0,1	0,1	-	-	7,1
Acido Mirístico	-	-	-	16,8	5,1	3,5	3,5	5,1	3,5	5,0	2,7	-	-	45,2
Óleo de Licuri	1,0	1,8	1,7	2,0	1,3	1,4	0,8	1,9	1,1	1,7	0,4	-	0,7	15,8
Biodiesel de Licuri	-	0,7	-	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,2	0,3	0,1	0,2	-	3,3

Tabela 4.7. Hidrocarbonetos parafínicos em percentual (%) na pirólise rápida

Amostra	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C18	Total (%)
Óleo de Licuri	-	-	-	-	-	-	1,1	-	0,9	-	-	-	-	2,0

As Tabelas 4.6 e 4.7 destacam os hidrocarbonetos formados durante o processo de pirólise rápida. Dentre os produtos, encontram-se hidrocarbonetos insaturados, principalmente olefinas terminais e apenas para o óleo, foram obtidos hidrocarbonetos saturados.

A predominância de olefinas terminais intensifica a ideia de uma possível rota de descarbonilação, como reação do processo. Embora tenha se formado hidrocarbonetos saturados a partir do óleo, o valor de 2,0% foi bem inferior às olefinas (15,8%).

4. CONCLUSÃO

O óleo de licuri apresentou-se com elevado potencial como matéria prima para a produção de combustíveis. O biodiesel, por sua vez, demonstrou um comportamento satisfatório, apresentando propriedades termodinâmicas,

além de térmicas e oxidativas adequadas. Sua estabilidade oxidativa apresentou-se adequada pelo método P-DSC, embora o método Rancimat, normatizado, não tenha atingido o limite mínimo. Sugere-se, pois, que o método aceito pela norma não seja adequado ao biodiesel de licuri, uma vez que este apresenta ácidos graxos de cadeia curta, os quais podem estar mascarando o resultado.

Os resultados das reações de pirólise rápida sugerem uma satisfatória seletividade a hidrocarbonetos, embora não se tenha avaliado a taxa de conversão (devido à limitação do equipamento). Sugere-se que ocorra a rota de descarbonilação para o processo, avaliando-se os produtos formados.

Dessa forma, o óleo e biodiesel de licuri apresentam-se como uma possível fonte de matéria prima para a síntese do bioquerosene, o qual é utilizado na indústria da aviação no modelo 'drop in'. Para tal, é necessário uma otimização do processo, no sentido de aumentar a conversão e seletividade.

Capítulo V

OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE “DROP IN” A PARTIR DA DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO BIODIESEL DE LICURI

RESUMO

A indústria da aviação investe cada vez mais no desenvolvimento de biocombustíveis do tipo "drop in", na forma do bioquerosene, os quais mantêm a composição original, evitando modificações nos motores das aeronaves. Além disso, por derivarem de fontes alternativas, contribuem para a diminuição das emissões de CO₂. Existem vários métodos para refinar matéria-prima em bioquerosene, dentre os quais, os processos de Biomassa para líquido (BtL) e Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA) já são normatizados, possibilitando uma mistura de até 50% com o querosene de aviação de origem fóssil. Nesse sentido, buscou-se viabilizar a produção do bioquerosene por hidroprocessamento, uma vez que ambos os processos são caros. Num Reator Parr, por batelada, o biodiesel metílico de licuri foi submetido à reação de desoxigenação catalítica. Utilizou-se o catalisador de Pd/C 5%, obtendo-se, ao fim do processo, conversão de até 42,51%, com seletividade de 10,82% para hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das principais metas da indústria da aviação é desenvolver uma solução eficaz para seu impacto ambiental e garantir a sustentabilidade do crescimento deste meio de transporte, indutor de crescimento econômico. O desafio é reduzir pela metade a emissão de CO₂ em 2050 em relação aos valores de 2005. Dessa forma, tornar-se-ia carbono neutro até 2020, conforme estabeleceu a Associação de Transporte Aéreo Internacional (AIAB).

Uma das soluções está no desenvolvimento do bioquerosene, um biocombustível "drop in". Assim, além de ser totalmente compatível com as tecnologias atuais, evitando modificações em toda a frota de aeronaves, por

ser de fontes alternativas, ocorreria a redução das emissões de gás carbônico (LLAMAS *et al.*, 2012A; MIKULEC *et al.*, 2010).

Esses combustíveis são muito semelhantes em desempenho como combustível de jato convencional, mas são praticamente isentos de enxofre e de aromáticos. Isso pode resultar em menores emissões de partículas do exaustor, podendo ser utilizado sem comprometer a segurança do sistema de aviação. Além disso, esse biocombustível apresenta excelentes propriedades para baixa temperatura, mantendo baixa viscosidade em ambientes mais frios. Suas propriedades térmicas também são melhoradas, resultando no aumento do tempo de vida útil do sistema de combustível, uma vez que não vai haver corrosão/contaminação (MABEE *et al.*, 2005; BENDER, 2000).

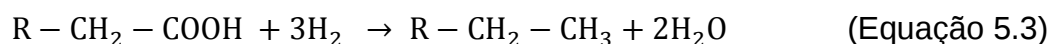
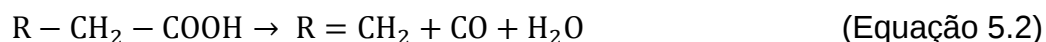
Por apresentarem qualidade, já vem sendo utilizados em alguns países. Um exemplo é o aeroporto de Joanesburgo (combustível Sasol), onde, há alguns anos, já é utilizado numa fração de 50% com combustível fóssil. Dessa maneira, ocorre a descentralização das grandes refinarias, uma vez que a fonte para esses biocombustíveis são oleaginosas ou biomassa (HEMIGHAUS *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2013).

Atualmente, dois métodos já são certificados pela ASTM para produzirem bioquerosene. São eles o biomassa para líquido (BtL) e Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA). O bioquerosene obtido nesses processos, que recebe o nome de SPK (Synthetic paraffinic kerosene), pode ser misturado numa proporção de até 50% em volume com o combustível de origem fóssil (LIU *et al.*, 2013).

A desoxigenação catalítica de ácidos graxos proporciona uma fonte renovável de hidrocarbonetos, os quais podem ser processados em combustíveis de transporte convencionais, tais como a gasolina, óleo diesel e QAV (KUBICKOVA *et al.*, 2005; SNARE *et al.*, 2006B; IMMER *et al.*, 2010).

Para o processo de desoxigenação, que conduz à formação de hidrocarbonetos lineares saturados e/ou insaturados, existem duas principais rotas reacionais: a descarboxilação (Equação 5.1), gerando hidrocarbonetos parafínicos, e a descarbonilação (Equação 5.2), a qual produz olefinas. Snare *et al.* (2006B) observaram que, para o ácido esteárico, ambas as reações, são termodinamicamente favoráveis. Ainda, é possível a ocorrência de uma

terceira, em menor escala: a hidrogenação, na qual não há perda de carbono na cadeia (Equação 5.3) (FORD *et al.*, 2012).



A reação de desoxigenação catalítica consiste na remoção de oxigênio, enxofre e outros componentes de compostos orgânicos através de catalisadores, quando submetidos a altas temperaturas e pressões de hidrogênio. A esse processo, dá-se o nome de hidroprocessamento. Como resultado, de acordo com as Equações 5.1, 5.2 e 5.3, são gerados, como produto principal, hidrocarbonetos, na forma de parafinas e olefinas (FORD *et al.*, 2012).

Simakova *et al.* (2011) estudaram as taxas de descarboxilação de diferentes ácidos graxos, cujas cadeias variaram entre 18 e 22 carbonos. Os resultados foram praticamente semelhantes sobre o catalisador Pd/C, independente do tamanho da cadeia do ácido graxo. Fernandes (2011) e Dantas Filho (2012) estudaram a desoxigenação catalítica do ácido esteárico a partir de diferentes catalisadores, num sistema de batelada.

Maki-Arvelar *et al.* (2007) relataram investigações bastante abrangentes sobre a desoxigenação de ácidos graxos na fase líquida para a produção de biocombustíveis. Foram examinadas as variedades de catalisadores para a desoxigenação catalítica a 300 °C, incluindo Ni, Ru, Ir, Pt e Rh em diversos suportes, Ni-Raney, Os/C, PdPt/C e 1; 5 e 10% em peso de Pd/C. O catalisador Pd/C 5% foi identificado como o mais ativo e mais seletivo para produção de n-heptadecano através da desoxigenação do ácido esteárico (WANG *et al.*, 2012).

Os substratos precursores dos ésteres metílicos ou etílicos, cujo tamanho da cadeia parafínica se assemelha à faixa de destilados equivalentes ao querosene de aviação fóssil, compreendem as frações de óleos vegetais ou

de gorduras animais com cadeia linear ou ramificada que contenham entre 10 e 16 carbonos (LLAMAS *et al.*, 2012A). Por esta razão, várias pesquisas e testes de voo têm sido realizados com bioquerosene obtido do babaçu e coco, os quais possuem composição majoritária de ácido láurico (C12:0), e dendê que possui composição majoritária de ácido palmítico (C16:0). Dessa forma, outra oleaginosa que merece destaque é o licuri (*Syagrus coronata*). De acordo com Salles *et al.* (2010), o ácido graxo de maior concentração no óleo de licuri é o ácido láurico (C12:0). Logo, o licuri apresenta-se como possível fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene.

Nesse sentido, o biodiesel metílico de licuri foi submetido à reação de desoxigenação catalítica, utilizando o catalisador de Pd/C 5%, a fim de obter hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Redução do catalisador de Pd/C

Para a reação, foi utilizado o catalisador de paládio suportado em carvão ativado, da Sigma-Aldrich, numa proporção de 5% em massa. Inicialmente, o catalisador passou por um processo de tratamento. Primeiro, foi colado numa estufa a 105 °C durante 12h, para secagem. Em seguida, foi pesado e colocado no reator para o processo de redução. A redução do catalisador, com duração de 1h, ocorreu após o reator atingir a temperatura de 200 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. O processo ocorreu sob fluxo constante de 30 mL.min⁻¹ do gás hidrogênio, a pressão ambiente. Após a redução, o catalisador ativado foi coberto com 100 mL do solvente sob fluxo de gás hidrogênio para evitar sua oxidação, e consequente desativação a partir do contato com o ar.

2.2 Reação de desoxigenação catalítica

As reações de desoxigenação foram realizadas num sistema em batelada, no Reator Parr (300 ml) modelo 4561. Para cada análise, utilizou-se 5 mmol de amostra. Os testes foram realizados com temperatura de 300 °C,

numa taxa de aquecimento igual a 5 °C.min⁻¹, sob pressão de hidrogênio inicial de 18 bar. O sistema manteve uma agitação constante de 700 rpm durante o tempo total de reação, que variou entre 4 e 12 horas. Alíquotas de 1ml foram coletadas periodicamente, para acompanhamento da reação.

Foi realizado um teste em branco, sem uso do catalisador, onde se avaliou a possibilidade de desoxigenação térmica a 300 °C, já que a termodinâmica da reação é favorável a esta temperatura.

Primeiro, foram realizadas simulações com o ácido láurico, da marca Sigma-Aldrich, ácido graxo majoritário na composição do licuri. Por fim, realizaram-se as reações de desoxigenação para o biodiesel.

2.3 Acompanhamento da reação de desoxigenação catalítica

Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa, modelo GC/MS – QP 2010 – SHIMADZU. As colunas utilizadas foram a RTx-1 de 60m, para produtos de ácidos graxos, e a DB-23 de 30m, para produtos de ésteres graxos.

As amostras obtidas nas reações com ácidos graxos passaram pelo processo de sililação para injeção no cromatógrafo, a fim de permitir a detecção dos compostos não convertidos, além de evitar o comprometimento da coluna. Esse procedimento foi baseado no estudo de Fernandes (2011). Para tal misturou-se uma alíquota de 0,5 mL do produto da reação, com 30 % em massa de piridina (catalisador) e fez-se a sililação com 100 % em massa de BSTFA em excesso, sob aquecimento em banho-maria a 60 °C por 30 minutos em um vial de 2,0 mL. Antes da injeção, as amostras, cujos volumes eram conhecidos, receberam a adição de 1,0 µl de tetradecano (padrão interno), como padrão cromatográfico para quantificação das análises. Através do padrão interno, foi possível calcular a concentração dos produtos formados na reação. A razão entre as áreas do pico do analito e do padrão interno funcionaram como parâmetro analítico.

Por fim, 1,0 µl de cada amostra foi injetado no GC, com injetor split = 1:25 e velocidade linear média do gás hélio (gás de arraste) de 45 cm.s⁻¹. A temperatura inicial do injetor foi de 250 °C e a do detector de 260 °C. A programação da temperatura do cromatógrafo a gás baseou-se na metodologia

analítica que Lestari *et al.* (2008). A temperatura inicial foi de 130 °C por 1 minuto com taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹ até 164 °C, sendo mantido nesta temperatura por 1 minuto. Após esta etapa, aplicou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 240 °C, temperatura na qual foi mantido durante 5 minutos. O tempo total de análise foi de 44,8 minutos. A pressão inicial e final do gás no cromatógrafo foi ajustada em 170 kpa por 30 minutos e 221 kpa durante 15 minutos, para conseguir a separação satisfatória do produto desejado.

Para os produtos obtidos a partir da reação de desoxigenação catalítica de ésteres, foram realizadas algumas alterações. Utilizou-se o injetor split = 1:50, e velocidade linear média do gás hélio de 112,1 cm.s⁻¹. A temperatura inicial do injetor e detector foi de 230°C. Nessa programação do cromatógrafo, utilizou-se uma temperatura inicial de 50°C por 1 min com taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹ até 90°C por 1 min. Em seguida, aplicou-se uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 150°C, na qual se manteve durante 1 minuto. Por fim, outra taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 230°C foi utilizada, mantendo-se esta temperatura por 5 minutos. O tempo total de análise foi de 40 min.

A determinação dos perfis do produto da reação ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Um computador acoplado ao cromatógrafo foi usado para processar e armazenar os cromatogramas através do software GCMS Postrun Analysis. A partir destes cromatogramas, foram definidas a taxa de conversão da reação e seletividade do catalisador para cada amostra (APÊNDICE).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do solvente

A princípio, buscou-se o solvente ideal para o processo. Para isso, foram avaliados diversos fatores: Temperatura de ebulição, pressão de vapor além do tempo de retenção no CG-MS, pois este poderia sobrepor algum pico. Os solventes avaliados foram o hexano, gasolina, decano, hexadecano e óleo

diesel. O hexano apresenta pressão de vapor elevada. Gasolina, além de apresentar elevada pressão de vapor, sobrepunha os picos dos prováveis produtos, assim como decano e o óleo diesel. Dessa maneira, o que melhor se apresentou foi o hexadecano.

3.2 Desoxigenação catalítica do ácido láurico

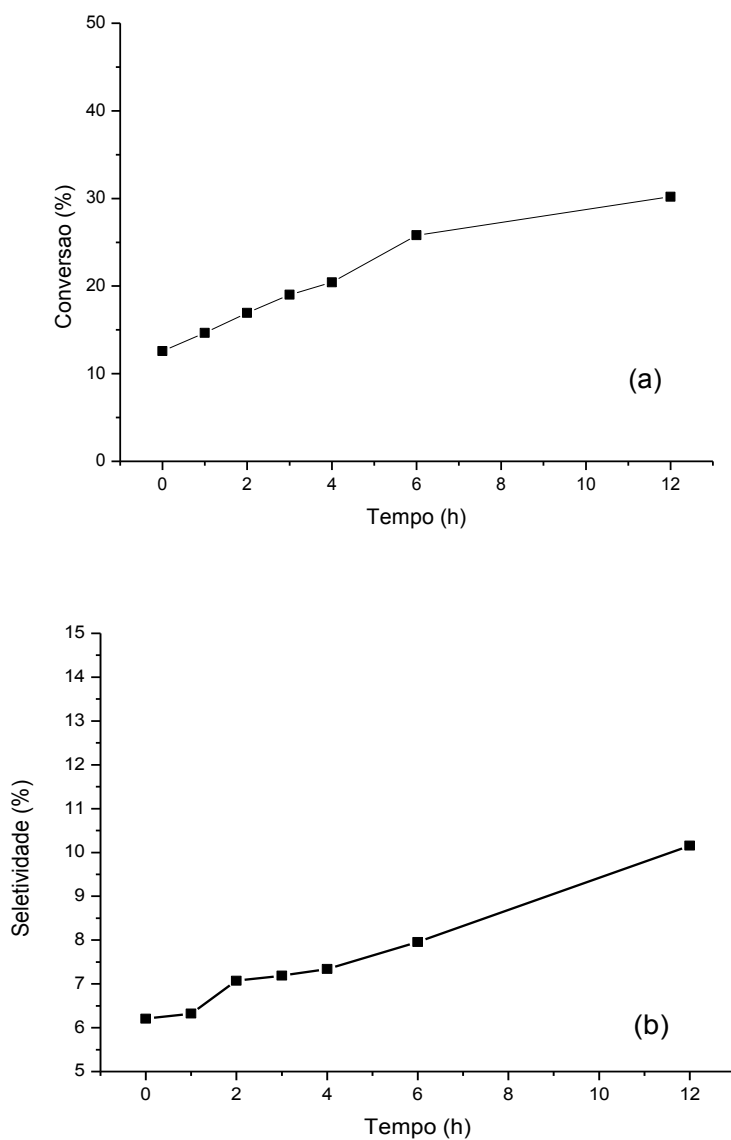
Foram realizadas simulações de desoxigenação catalítica do biodiesel de licuri, utilizando o ácido graxo majoritário de sua composição: o ácido láurico. A reação durou 12 horas, sob acompanhamento contínuo por GC-MS (APÊNDICE). Nessa etapa, foi utilizada a relação 10:1 - ácido graxo: catalisador. Para as reações, a pressão autógena elevou-se até atingir uma pressão final de 26 bar, pois o sistema por batelada é fechado durante todo o processo. Nesta condição, ao fim da reação, 30,19 % do ácido láurico foram convertidos, e a seletividade do catalisador para hidrocarbonetos foi de 10,16%, como mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Conversão do ácido láurico e a seletividade do catalisador

Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
0	12,57	6,21
1	14,65	6,32
2	16,93	7,07
3	19,02	7,19
4	20,42	7,34
6	25,80	7,96
12	30,19	10,16

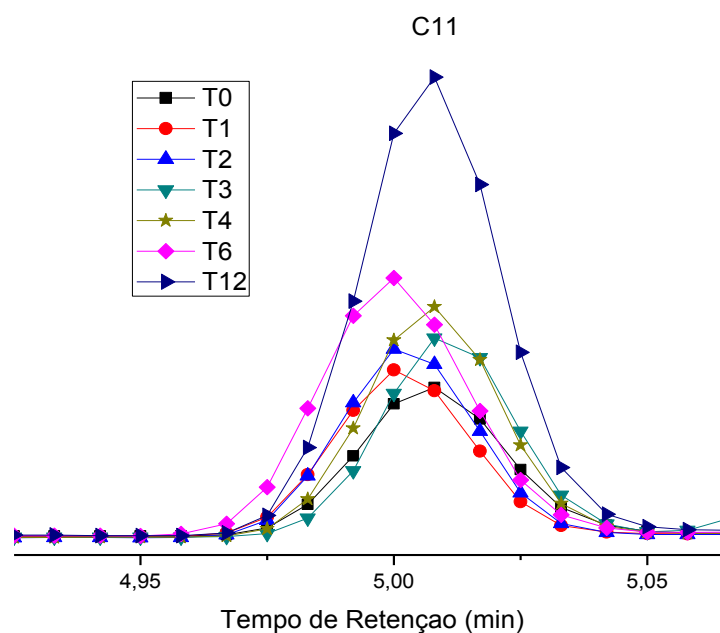
É possível acompanhar a taxa de conversão da reação de acordo com a Figura 5.1. O tempo 0 indica o momento em que o reator atinge os 300 °C, já ocorrendo uma conversão de 12,57% (Tabela 5.1).

Figura 5.1. Taxa de (a) conversão do ác. láurico e (b) seletividade ao longo da reação



De acordo com os produtos formados, é possível observar o aumento do undecano (hidrocarboneto principal), ao longo da reação (Figura 5.2), orientando a perda de um carbono na cadeia. Aliado a esse evento, o não aparecimento de olefinas sugere a reação esteja ocorrendo através da rota da descarboxilação.

Figura 5.2. Pico de formação de undecano na reação de desoxigenação do ácido láurico

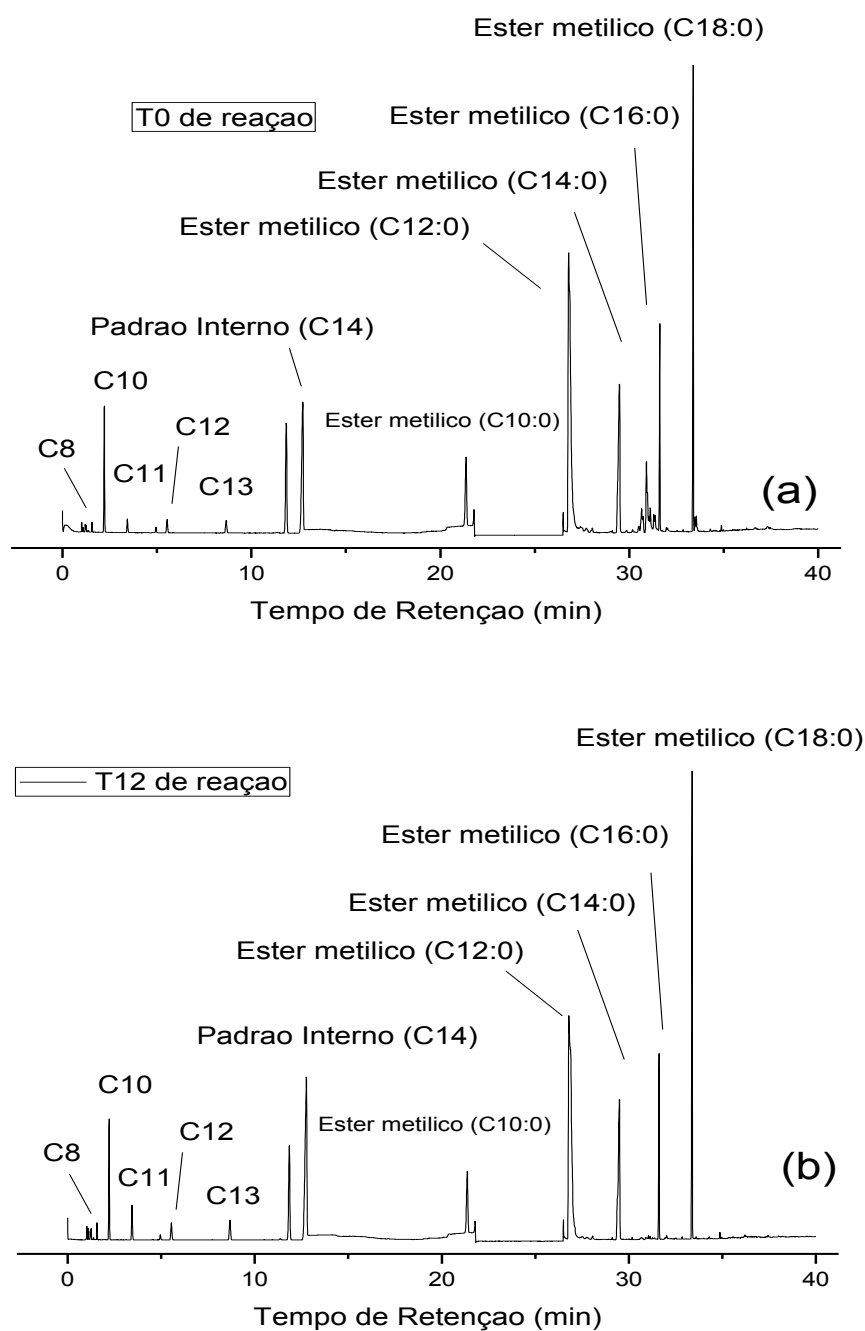


3.3 Desoxigenação catalítica do biodiesel de licuri

Diferente da reação de simulação, foi utilizada para o biodiesel a razão mássica em relação ao substrato do catalisador Pd/C, na condição 1:1. Para as reações, a pressão autógena elevou-se ate atingir uma pressão final de 26 bar. Da mesma forma, foi realizado o acompanhamento da reação, analisado por GC-MS (APÊNDICE).

Para avaliação dos produtos de formação da reação de desoxigenação catalítica do biodiesel (Figura 5.3), é importante analisar os cromatogramas, uma vez que o biodiesel se trata de uma mistura de ésteres graxos, possibilitando a formação de vários hidrocarbonetos.

Figura 5.3. Cromatograma da reação de desoxigenação do biodiesel em (a) tempo zero e (b) após 12h de reação

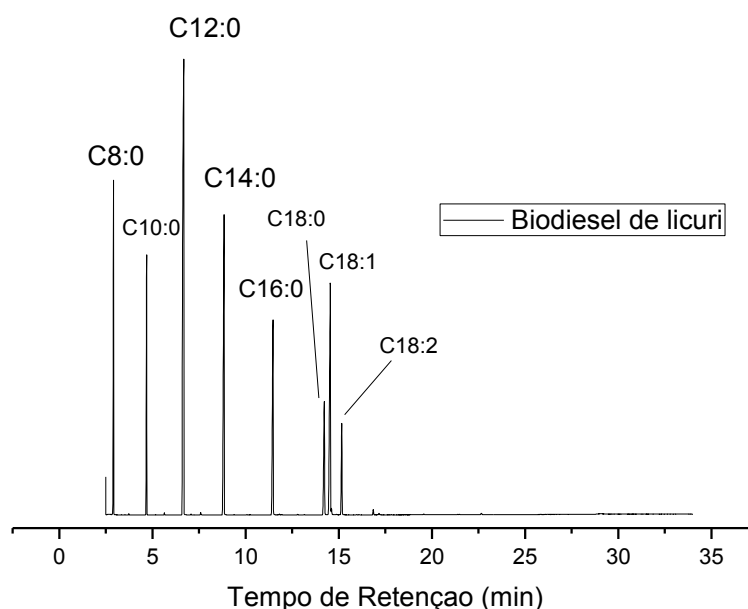


A Figura 5.3 ilustra a ocorrência de vários hidrocarbonetos, do início da reação (a) e seu final (b), todos na faixa do querosene, indicando seu potencial como matéria prima para combustível de aviação. É importante salientar a ocorrência, no caso dos hidrocarbonetos, apenas dos produtos saturados,

possivelmente determinados pela presença do catalisador de paládio, que também atua como redutor, na presença de atmosfera de hidrogênio.

Os picos do cromatograma da Figura 5.4 indicam a presença dos ésteres componentes do biodiesel de licuri. É possível observar o desaparecimento dos picos dos ésteres C18:1 e C18:2 na Figura 5.3, sugerindo que, para este componente, esteja ocorrendo a saturação. Isso porque o C18:0 aparece bem mais intenso nos produtos da desoxigenação em relação ao biodiesel de licuri (Figura 5.4), sugerindo a conversão dos insaturados a C18:0.

Figura 5.4. Cromatograma do biodiesel de licuri



A literatura mostra que em presença de alta temperatura, catalisador e atmosfera de hidrogênio, os ácidos oleico e linoleico sofrem primeiramente uma hidrogenação, formando o ácido esteárico. Este, por sua vez, pode sofrer a descarboxilação e/ou descarbonilação, gerando alcanos e outros intermediários (AREND *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2012).

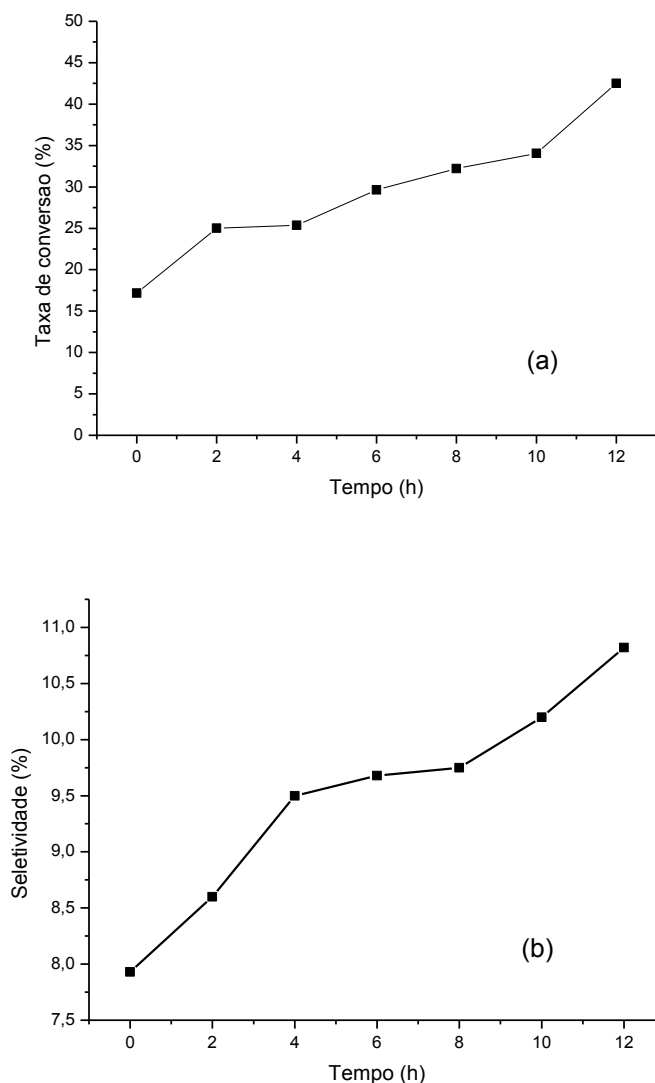
Para a reação de desoxigenação do biodiesel, foi obtida uma conversão de 42,51 %, sendo a seletividade do catalisador aos hidrocarbonetos de 10,82% ao fim das 12 horas de reação, de acordo com a Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Conversão do biodiesel e a seletividade do catalisador

Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)
0	17,19	7,93
2	25,02	8,60
4	25,37	9,50
6	29,63	9,68
8	32,21	9,75
10	34,04	10,20
12	42,51	10,82

A Figura 5.5 ilustra a taxa de formação de produtos ao longo da reação e a seletividade do catalisador, a qual já apresenta valor de 7,93% no tempo 0 de reação. Destaca-se um fator importante, onde, no tempo 0, já havia ocorrido 17,19 % de conversão (Tabela 5.2).

Figura 5.5. Taxa de (a) conversão do biodiesel e (b) seletividade ao longo da reação



Sugere-se que a conversão do biodiesel tenha sido ligeiramente superior devido à maior concentração do catalisador para esta reação. Além disso, as conversões dos ácidos oleico e linoleico a esteárico, através da hidrogenação, possivelmente contribuíram para o aumento dessa taxa.

4. CONCLUSÃO

É possível observar, para a taxa de conversão, a condição de aumento gradativo, de acordo com o tempo de reação, da formação de hidrocarbonetos

na faixa do querosene. No entanto, não se atingiu valores elevados como visto na literatura, possivelmente devido à limitação do reator, utilizado em batelada.

Ainda, verifica-se a tendência da formação de hidrocarbonetos a partir da seletividade do catalisador na reação de desoxigenação do biodiesel, indicando a atividade do Pd/C para formação do produto desejado. Esse fato impulsiona a possibilidade de se utilizar o biodiesel de licuri como matéria prima para produção de bioquerosene.

Sugere-se, para essa reação, a ocorrência da rota de descarboxilação, uma vez que picos de C11 e C13 estão presentes, indicando a formação de produtos com um carbono a menos em sua cadeia. É possível que tenha ocorrido, paralelamente, a rota de hidrodessoxigenação, de acordo com a formação de C8, C10 e C12.

Capítulo VI

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O óleo de licuri mostrou seu elevado potencial energético, apresentando-se como possível fonte de matéria prima de qualidade para produção de biodiesel e bioquerosene, a partir da pirólise rápida.

O biodiesel metílico do licuri evidenciou-se como biocombustível de qualidade, a partir de seus parâmetros físico-químicos. No entanto, o método Rancimat, normatizado, apresentou estabilidade oxidativa de 5,7h, abaixo do limite estabelecido, de 6h. Por outro lado, o estudo de seu perfil termo-oxidativo pelo P-DSC apontou uma alta estabilidade oxidativa, resistindo às condições de oxidação acelerada após 10 horas de análise.

Esse fato pode ser explicado, possivelmente, devido à baixa estabilidade térmica do biodiesel, como mostra o ensaio de TG. Como se volatiliza a partir de 35,8 °C, é possível que os componentes mais leves do biodiesel estejam mascarando o resultado do Rancimat. Embora ambos os métodos utilizem 110°C, o P-DSC utiliza alta pressão de O₂ que, apesar de favorecer a oxidação, dificulta o processo de volatilização. O método normatizado, por sua vez, utiliza pressão atmosférica. Sugere-se, pois, que o método aceito pela norma não seja adequado ao biodiesel de licuri.

Os resultados das reações de pirólise rápida indicam a formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene, com seletividade de 17,8% na reação do óleo, e 3,3%, no caso do biodiesel, para os produtos desejados. A formação desses produtos insere o licuri como possível matéria-prima para combustível de aviação. Os hidrocarbonetos formados a partir da pirólise rápida das moléculas padrões (ácido láurico e mirístico) sugerem a rota de descarbonilação, onde ocorre a formação de olefinas terminais.

O catalisador de Pd/C apresentou-se ativo para a reação de desoxigenação do biodiesel, com uma conversão de 42,51% após 12 horas de reação e seletividade de 10,82% para hidrocarbonetos. Sugere-se que essas taxas podem ser ainda maiores, devido à limitação do processo por batelada, utilizado nessa reação. No entanto, foi possível obter, a partir da desoxigenação catalítica, hidrocarbonetos na faixa do querosene, confirmando por mais uma rota o potencial do licuri como precursor para produção do bioquerosene.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Air Transport Action Group (ATAG). **Beginners Guide to Aviation Biofuels**. 2009;

ÅKERMAN, J. Sustainable air transport—on track in 2050. **Transportation Research**. 10: 111–26, 2005;

ALMEIDA, M. B. B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Rio de Janeiro, 2008. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006;

AREND, M.; NONNEM, T.; HOELDERICH, F. W.; FISCHER, J.; GROOS, J. Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**. 399: 198–204, 2011;

ARKOUDEAS, P.; KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; ANASTOPOULOS, G.; KARONIS, D.; KORRES, D.; LOIS, E. Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI engines. **Energy Conversion and Management**. 44: 1013-25, 2003;

ASTM International. Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. **Standard ASTM D7566**. West Conshohocken, PA, 2011;

Associação das Indústrias Aeroespaciais do Brasil (AIAB). Inserção do Brasil nos biocombustíveis aeronáuticos. **Parc. Estrat.** 16: 59-64, 2011;

ATASHI, H.; SIAMI, F.; MIRZAEI, A.A.; SARKARI, M. Kinetic study of Fischer-Tropsch process on titania-supported cobalt–manganese catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 16: 952–61, 2010;

BELVISO, S.; GHIRARDELLO, D.; GIORDANO, M.; RIBEIRO, G.S.; ALVES, J.S.; PARODI, S.; RISSO, S.; ZEPPA, G. Phenolic composition, antioxidant capacity and volatile compounds of licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari)

fruits as affected by the traditional roasting process. **Food Research International**. 51: 39–45, 2013;

BENDER, M. Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics. **Resources conservation and recycling**. 30:49–58, 2000;

BERNAS, H.; ERANEN, K.; SIMAKOVA, I.; LEINO, A.R.; KORDÁS, K.; MYLLYOJA, K.; ARVELA, P.M.; SALMI, T.; MURZIN, D.Y. Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere. **Fuel**. 89: 2033-9, 2010;

BETIOLO, R.Z.; ROCHA, G.C.; MACHADO, P.R.C. INICIATIVAS DA AVIAÇÃO PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂. **Organização Brasileira para Desenvolvimento da Certificação Aeronáutica – VIII SITRAER**, 2010;

BIODIESELBR – Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/bioqav/primeiro-voo-comercial-bioquerosene-desembarca-brasilia-251013.htm>, acesso em 22.11.2013;

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C.W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. **Proceedings of the Combustion Institute**. 33: 2863–85, 2011;

BORJA, M.S.; GARCEZ NETO, A.F.; OLIVEIRA, R.L.; LIMA, L.S.; BAGALDO, A.R.; BARBOSA, L.P.; FARIA, E.F.S. Óleo de licuri no concentrado administrado a vacas Holandesas X Zebu, sobre o comportamento ingestivo e conforto térmico. **Rev. Bras. Saúde Prod. An.**10: 344-55, 2009;

BRAGA, R.M. Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para desoxigenação em bio-óleo. **Tese de Doutorado**. UFRN, Natal, 2012;

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP n° 20, de 24.06.2013. Regulamenta as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos e suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 25 de junho de 2013;

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP n° 37, de 01.12.2009. Regulamenta a especificação do

querosene de aviação. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 de dezembro de 2009;

BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Editora Ltc, 2011;

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**. 91: 87-102, 2003;

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. 38: 68–94, 2012;

BRUM M. C.; SANTOS, L. S.; SANTOS, R. B.; LACERDA JR., V.; GRECO S. J.; CASTRO E. V. R. Biodiesel da Munguba (*Pachira aquatica* Aubl.): Síntese e Avaliação da Presença de Ácidos Graxos Ciclopropenoídicos. **32a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009;

CHEN, J.; SHI, H.; LI, K. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. 144: 870–84, 2014;

CREPALDI, I.C.; ALMEIDA-MURADIAN, L.B.; RIOS, M.G.D.; PENTEADO, M.V.C. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revta. brasil. Bot.** 24: 155-9, 2001;

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**. 18: 590-8, 2004;

DANTAS FILHO, A. Perovskita de estanho de estrôncio dopada com níquel como catalisador para síntese de bio-óleo. **Dissertação** (Mestrado em Química). UFPB, João Pessoa. 2012;

DEMIRBAS, A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. **Fuel**. 77: 1117-20, 1998;

DEMIRBAS, M.F. Current technologies for biomass conversion into chemicals and fuels. **Energy Sour Part A**. 28:118-8, 2006;

EMBRAER – Disponível em <http://www.embraer.com/pt-BR/ImprensaEventos/Press-releases/noticias/Paginas/EMBRAER-BOEING-E-AIRBUS-ANUNCIAM-COLABORACAO-PARA-A-COMERCIALIZACAO-DE-BIOCOMBUSTIVEL-PARA-AVIACAO.aspx>, acesso em 16/12/2012;

EMBRAPA. Licuri *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. **Documentos online**. 199, 2007;

ENVIRO.AERO. **Beginner's Guide to Aviation Biofuels**. Edition 2, 2011;

Filomena, P.; Varela, F.T.; Goncalves, M.; Andre, R.N.; Costa, P.; Mendes, B. Production of bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil. **Fuel**. 116: 84–93, 2014;

FARAH M.A. **Petróleo e seus derivados**. Editora LTC, 2012;

FERNANDES, J. S. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis. **Dissertação** (Mestrado em Química). UFPB, João Pessoa. 2011;

FORD, J. P.; IMMER J. G.; LAMB, H. H. Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics. **Top Catal**. 55:175–84, 2012;

FU, J.; LU, X.; SAVAGE, P.E. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid. **Energy Environ. Sci**. 3: 311–7, 2010;

GOPAKUMAR, S.T.; ADHIKARI, S.; GRUPTA, R.B.; TU, M.; Taylor, S. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments. **Bioresource Technology**. 102: 6742–9, 2011;

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

GUPTA, K.K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R.M. Bio-fuels for the gas turbine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 14: 2946–55, 2010;

HARTMAN, L.; LAGO, R. C.; Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids, **Lab Pract.** 22: 475-6, 1973;

HEMIGHAUS, G.; BOVAL, T.; BOSLEY, C.; ORGAN, R.; LIND, J.; BROUETTE, R.; THOMPSON, T.; LYNCH, J.; JONES, J. Alternative Jet Fuels. **Aviation Fuels Technical Review**. Chevron Corporation, 2006;

HUANG, Y.P.; CHANG, J.I. Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. **Renewable Energy**. 35:269–74, 2010;

ILIC, D.D.; DOTZAUER, E.; TRYGG, L.; BROMAN, G. Introduction of large-scale biofuel production in a district heating system – an opportunity for reduction of global greenhouse gas emissions. **Journal of Cleaner Production**. 64:552-61, 2014;

IMMER, J.G.; KELLY, M.J.; LAMB, H.H. Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids. **Appl Catal A**. 375: 134-9, 2010;

International Air Transport Association (IATA) - **Building Greener Future**, 3^a edição, Suíça, 2009;

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION (ICAO). **Environmental report 2010**. 2010;

JANSEN, R.A. **Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers**. Wiley-VCH, 2013;

JALAMA, K.; COVILLE, N.J.; XIONG, H.F.; HILDEBRANDT D.; GLASSER, D.; TAYLOR, S. A comparison of Au/Co/Al₂O₃ and Au/Co/SiO₂ catalysts in the Fischer–Tropsch reaction. **Applied Catalysis A: General**. 395:1-9, 2011;

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

KHODAKOV, A.Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. **Chemical Reviews**. 107: 1692–744, 2007;

KIL, L.H.P. Caatinga: patrimônio brasileiro ameaça. Disponível em: <http://www.agronline.com.br/artigos/artigo.php?id=81&pg=1&n=2>. 2p. Acesso em 28/11/2013;

KILIÇ, M.; PUTUN, A.E.; UZUN, B.B; PUTUN, E. Converting of oil shale and biomass into liquid hydrocarbons via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**. 78: 461-7, 2014;

KORRES, D.M.; KARONIS, D.; LOIS, E.; LINCK, M.B.; GUPTA, A.K. Aviation fuel JP-5 and biodiesel on a diesel engine. **Fuel**. 87: 70-8, 2008;

KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenation of Vegetable Oils Over Sulfided Ni, Mo and NiMo Catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 372: 199-218, 2010;

KUBICKA, D.; HORÁČEK, J.; SETNICKA, M.; BULÁNEK, R.; ZUKAL, A.; KUBICKOVÁ, I. Effect of Support-Active Phase Interactions on the Catalyst Activity and Selectivity in Deoxygenation of Triglycerides. **Applied Catalysis B: Environmental**. 145: 101-7, 2014;

KUBICKOVA, I.; SNARE, M.; ERANEN, K.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D.Y. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. **Catal Today**. 106: 197-200, 2005;

LECKEL, D. Diesel production in coal-based high-temperature Fischer-Tropsch plants using fixed bed dry bottom gasification technology. **Fuel Processing Technology**. 92: 959-69, 2011;

LESTARI, S.; MAKI-ARVELA, S.; SIMAKOVA, I.; BELTRAMINI, J.; MAXLU, G.Q.; MURZIN, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. **Catalysis Letters**. 130: 48-51, 2009;

LESTARI, S., SIMAKOVA, I., TOKAREV, A., ARVELA, P.M., ERANEN, K MURZIN, D.Y. Synthesis of Biodiesel Via Deoxygenation of Stearic Acid Over Supported Pd/C Catalyst. **Catalysis Letters**. 122: 247-51, 2008;

LI, L.; QUAN, K.; XU, J.; LIU, F.; LIU, S.; YU, S.; XIE, C.; ZHANG, B.; GE, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst. **Fuel**. 123: 189-93, 2014;

LIU, G.; YAN, B.; CHEN, G. Technical review on jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 25: 59–70, 2013;

LLAMAS, A.; AL-LAL, A.M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. **Energy & Fuels**. 26: 5968–76, 2012A;

LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M.J.; AL-LAL, A.M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**. 102:483-90, 2012B;

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arboreas nativas do brasil**. Editora Platarum, Nova Odessa, São Paulo. p.287, 1992;

MABEE, W.E.; GREGG, D.J.; SADDLER, J.N. Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. **Appl Biochem Biotechnol**. 121:765–78, 2005;

MADSEN, A. T.; ROZMYŚLOWICZ B.; SIMAKOVA, I L.; KILPIO, T.; LEINO, A.; KORDÁZ, K.; ERANEM, K.; MAKI-ARVELA, P.; MURZIN, D. Y. Step Changes and Deactivation Behavior in the Continuous Decarboxylation of Stearic Acid . **Ind. Eng. Chem. Res**. 50: 11049-58, 2011;

MAKI-ARVELA, P.; KUBICKOVA, I.; SNARE, M.; ERÄNEN, K.; MURZIN, D.Y. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives. **Energy Fuels**. 21: 30–41, 2007;

MAKI-ARVELA, P.; KUUSISTO, J.; SEVILLA, E. M.; SIMAKOVA, I.; MIKKOLA, J. P.; MYLLYOJA, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**. 345: 201-12, 2008;

MAKI-ARVELA, P.; ROZMYSLOWICZ, B.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.; ERANEM, K.; SALMI, T., MURZIN, D., Y. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon. **Energy & Fuels**. 25: 2815-25, 2011;

MAURICE, L.Q.; LANDER, H.; EDWARDS, T.; HARRISON, W.E. III. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**. 80: 747-56, 2001;

MIKULEC, J.; CVENGROS, J.; JORIKOVA, L.; BANIC, M.; KLEINOVA, A. Second generation diesel fuel from renewable sources. **Journal of Cleaner Production**. 18: 917-26, 2010;

MORGAN, T.; GRUBB, D.; JIMENEZ, E.S.; CROCKER, M. Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts. **Top Catal**. 53: 820–9, 2010;

NAIK, S.N.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; DALAI, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 14: 578–97, 2010;

NOBLICK, L.R. Palmeiras das caatingas da Bahia e as potencialidades econômicas. Simpósio sobre a Caatinga e sua Exploração Racional, Brasília, DF. **EMBRAPA**. p. 99-115, 1986;

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

PANORAMIO – Disponível em <http://www.panoramio.com/photo/59320591>, acesso em 06.12.2013;

QUIRINO R.L. Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja. **Dissertação de Mestrado**. UnB - Brasília, 2006;

RAFIQ, M.H.; JAKOBSEN, H.A.; SCHMID, R.; HUSTAD, J.E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis using biosyngas. **Fuel Processing Technology**. 92: 893–907, 2011;

RAMALHO, C.I. Estrutura da vegetação e distribuição espacial do licuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) em dois municípios do centro norte da Bahia, Brasil. 131 f. **Tese de Doutorado**. UFPB, João Pessoa, 2008;

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

ROBERTS, W.L.; LAMB, H.H.; STIKELEATHER, L.F.; TURNER, T.L. **US Patent 7,816,570**, 2010;

ROZMYSLWICZ, B.; MAKI-ARVELA, P.; LESTARI, S.; SIMAKOVA, O.A.; ERANEM, K.; SIMAKOVA, I.L.; MURZIN, D.Y.; SALMI, T.O. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acids Over a Palladium-Mesoporous Carbon Catalyst: A New Source of Biofuels. **Top catal**. 53: 1274-7, 2010;

SALLES, K.T.S.L.; MENEGHETTI, S.M.P.; SALLES, W.F.L.; MENEGHETTI, M.R.; SANTOS, I.C.F.; SILVA, J.P.V.; CARVALHO, S.H.V.; SOLETTI J.I. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**. 32: 518–21, 2010;

SALLES, R.F.V.; SANTOS, M.R.F.; PACHECO, J.G.; SILVA, A.O.S.; FRÉTY, R.T.F. Desoxigenação de compostos graxos para produção de biocombustíveis utilizando catalisadores de níquel suportados. **7º PDPETRO**. Aracaju, 2013;

SANTOS, J.A.R. Avaliação das propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*) e das blendas (Licuri/Soja). **Dissertação de Mestrado**, UFPB, João Pessoa, 2011;

SANTOS, N.A.; DAMASCENO, S.S.; ARAÚJO, P.H.M.; MARQUES, V.C.; ROSENHAIM, R.; FERNANDES, JR, V.J.; QUEIROZ, N.; SANTOS, I.M.G.; MAIA, A.S.; SOUZA, A.G. Caffeic acid: an efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals. **Energy and Fuels**. 5:4190-4, 2011;

SCORDIA, D.; COSENTINO, S.L.; JEFFRIES, T.W. Second generation bioethanol production from *Saccharum spontaneum* L. ssp. *aegyptiacum* (Willd.) Hack. **Bioresource Technology**. 101:5358-65, 2010;

SHAFIEE, S.; TOPAL E. When will fossil fuel reserves be diminished? **Energy Policy**. 1: 181-9, 2009;

SIMAKOVA, I.; SIMAKOVA, O.; MAKI-ARVELA, P.; SIMAKOV, A.; ESTRADA, M.; MURZIN, D. Y. Deoxygenation of Palmitic and Stearic Acid Over Supported Pd Catalysts: Effect of Metal Dispersion. **Applied Catalysis A: General**. 355: 100-8, 2009;

SIMÕES, A. F. O Transporte Aéreo Brasileiro no Contexto de Mudanças Climáticas Globais: Emissões de CO₂ e Alternativas de Mitigação. **Tese de Doutorado**, UFRJ - Rio de Janeiro, 2003;

SNARE, M.; KUBICHOVA, I.; MARKI-ARVELA, P.; ERANEN, K.; MURZIN, D.Y. A model reaction for production of diesel fuel hydrocarbons. **Catal. Org. React.** 115: 415–25, 2006A;

SNARE, M.; KUBICHOVA, I.; MARKI-ARVELA, P.; ERANEN, K.; WARNA, J.; MURZIN, D.Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.** 45: 5708-15, 2006B;

SNARE, M.; KUBICHOVA, I.; MARKI-ARVELA, P.; ERANEN, K.; WARNA, J.; MURZIN, D.Y. Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation. **Chemical Engineering Journal**. 134: 29–34, 2007;

SNARE, M.; KUBICKOVA, I.; MAKI-ARVELA, P.; CHICHOVA, D.; ERANEN, K.; MURZIN, D. Y. Catalytic Deoxygenation of Unsaturated Renewable Feedstocks for Production of Diesel Fuel Hydrocarbons. **Fuel**. 87: 933–45, 2008;

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. 32: 768-75, 2009;

SUSTAINABLE WAY FOR ALTERNATIVE FUELS AND ENERGY IN AVIATION (SWAFEA). **Final report 2011**. France: Swafea, 2011;

TERRADIFIORI – Disponível em <http://terradifiori.com.br/catalogo/item.php?id=26>, acesso em 06.12.2013;

THEGARID, N.; FOGASSYA, G.; SCHUURMANA, Y.; MIRODATOSA, C.; STEFANIDISB, S.; ILIOPOULOU, E.F.; KALOGIANNISB, K.; LAPPAS, A.A. Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. **Applied Catalysis B: Environmental**. 145: 161– 6, 2014;

UHL, N.W., DRANSFIELD, J., DAVIS, J.I., LUCKOV, M.A., HANSEN, K.S.; DOYLE, J.J. Phylogenetic relationships among palms: cladistic analyses of morphological and chloroplast DNA restriction site variation. **Royal Botanic Gardens**. p. 623-61, 1995;

VINHAL, J.O. Estudo da pirólise do óleo e da amêndoa de babaçu (*Orbignya phalerata*). **Dissertação de Mestrado**. UFV, Viçosa, 2011;

WANG, W-C.; THAPALIYA, N.; CAMPOS, A.; STIKELEATHER, L.; ROBERTS, W. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. **Fuel**. 95: 622–9, 2012.

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

YANG, C.; NIE, R.; FU, J.; HOU, Z.; LU, X. Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil. **Bioresource Technology**. 146: 569–73, 2013.

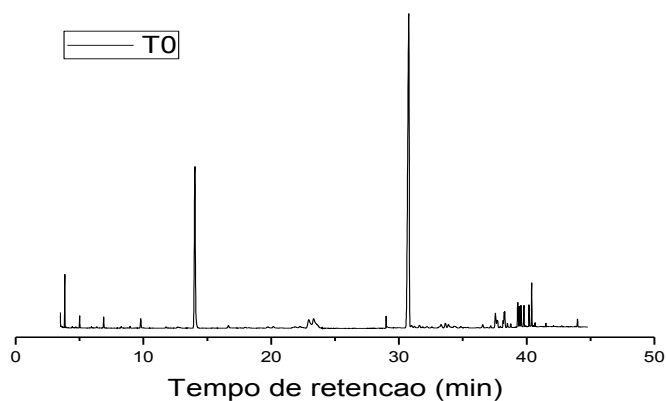
APÊNDICE

APÊNDICE

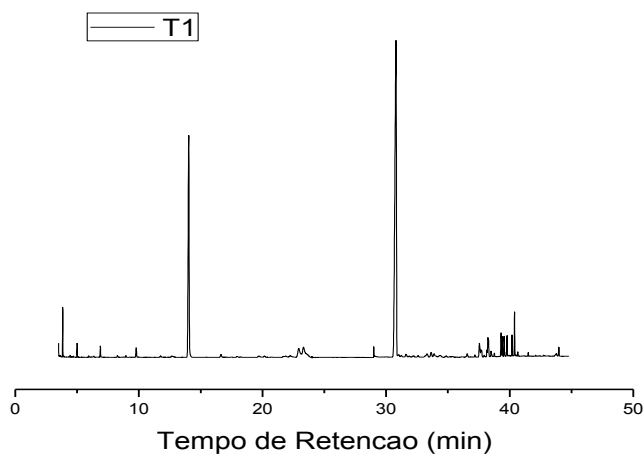
A taxa de conversão da reação foi definida através da diferença de área dos picos dos reagentes depois de submetidos à reação. A seletividade, por sua vez, foi definida a partir da área dos produtos desejados em relação à área dos produtos totais de reação.

Os cromatogramas abaixo se referem ao acompanhamento da reação de desoxigenação do ácido láurico:

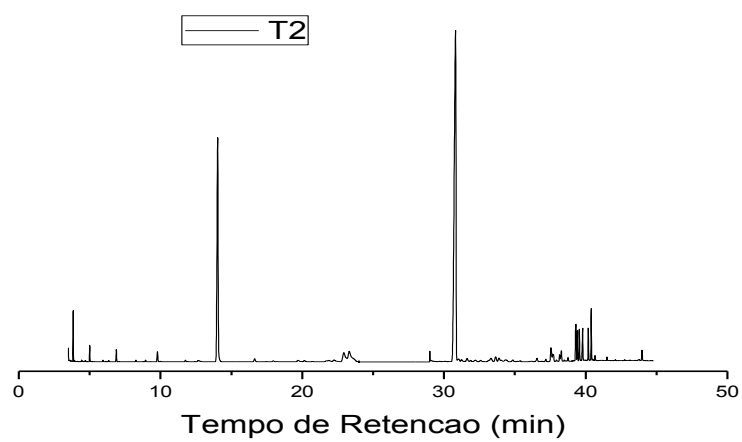
Cromatograma de tempo zero de reação



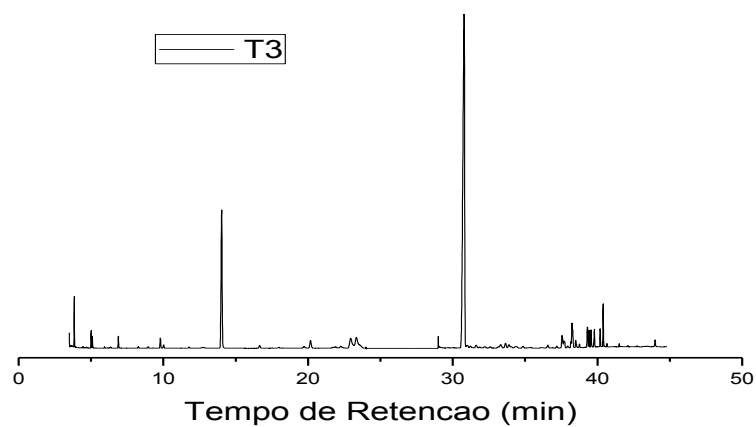
Cromatograma referente a 1 hora de reação



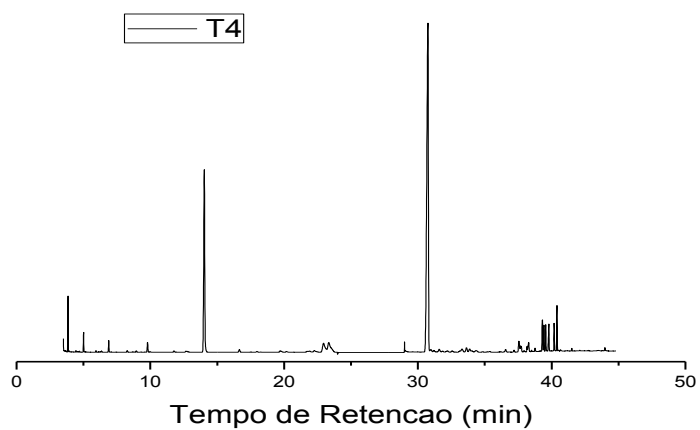
Cromatograma referente a 2 horas de reação



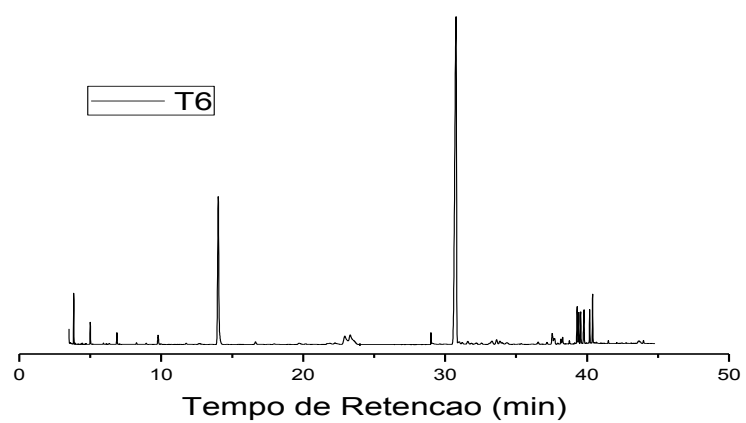
Cromatograma referente a 3 horas de reação



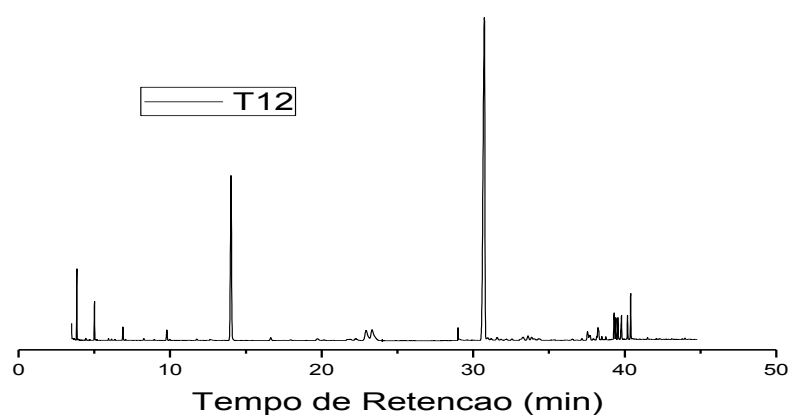
Cromatograma referente a 4 horas de reação



Cromatograma referente a 6 horas de reação

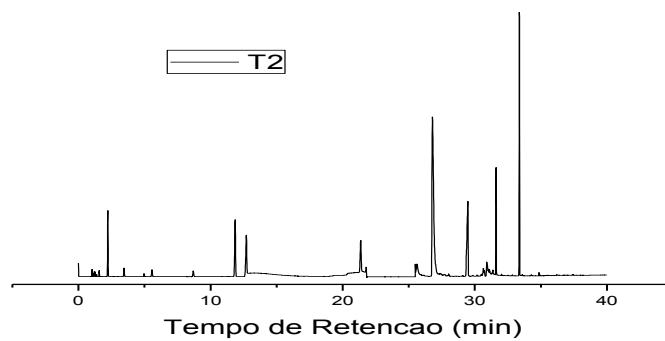


Cromatograma referente a 12 horas de reação

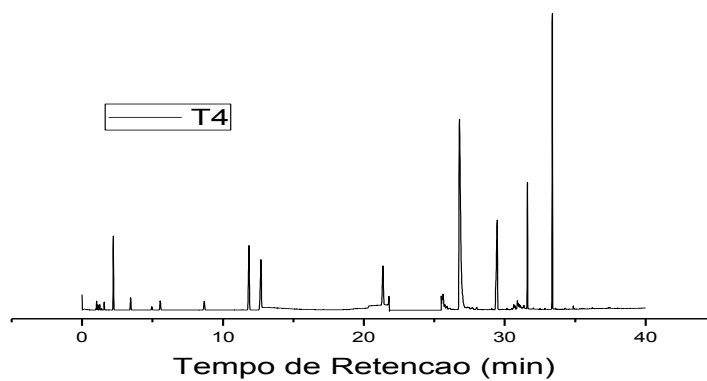


Cromatogramas referentes ao acompanhamento da reação de desoxigenação do biodiesel de licuri:

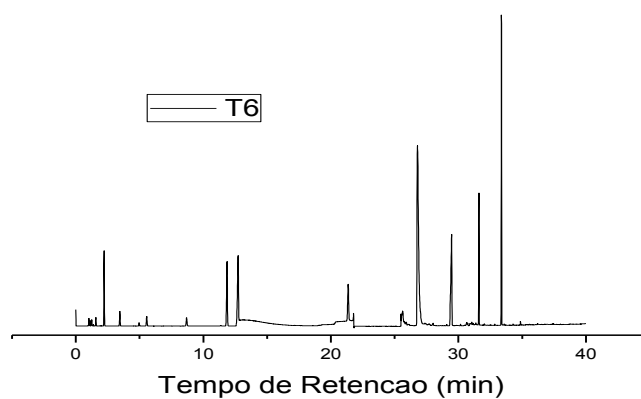
Cromatograma referente a 2 horas de reação



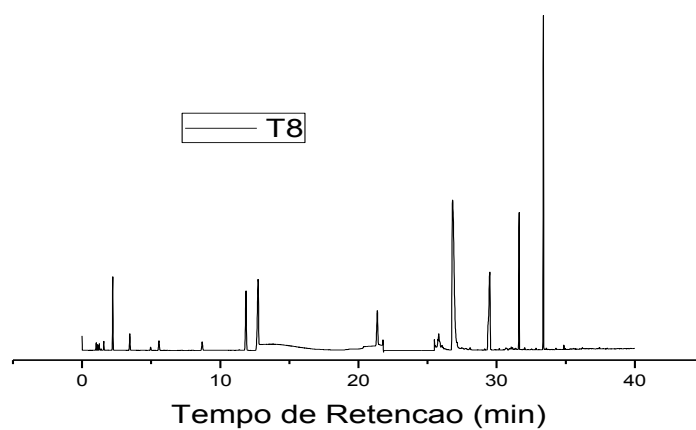
Cromatograma referente a 4 horas de reação



Cromatograma referente a 6 horas de reação



Cromatograma referente a 8 horas de reação



Cromatograma referente a 10 horas de reação

