



# **Avaliação do potencial do óleo de microalgas como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos para bioquerosene de aviação**

Rodrigo dos Santos Monteiro

## **Projeto Final de Curso em Engenharia Química**

### **Orientadoras**

Prof<sup>a</sup>. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Gisel Chenard Diaz, D.Sc.

19 de Junho de 2020

# **Avaliação do potencial do óleo de microalgas como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos para bioquerosene de aviação**

*Rodrigo dos Santos Monteiro*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Química.

Aprovado por:

---

Profa. Tatiana Félix Ferreira, D.Sc.

---

Prof. Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

---

Leonard Guimarães Carvalho, D.Sc.

Orientado por:

---

Profa. Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

---

Gisel Chenard Diaz, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
19 de Junho de 2020  
**FICHA CATALOGRÁFICA**

Monteiro, Rodrigo dos Santos.

Avaliação do potencial do óleo de microalgas como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos para bioquerosene de aviação / Rodrigo dos Santos Monteiro: UFRJ/EQ, 2020

xvi, 76 p.; il

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadora: Yordanka Reyes Cruz.

Coorientadora: Gisel Chenard Díaz.

1. Bioquerosene. 2. Hidroprocessamento. 3. Óleo bruto de microalgas.  
4. Projeto Final (Graduação UFRJ/EQ).

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço,

Primeiramente a Deus, por me guiar em tudo na minha vida e me permitir chegar até aqui.

Aos meus pais, Marco Antônio e Valéria, meus maiores exemplos, por literalmente terem dedicado ambas as vidas para que eu e meus irmão tivéssemos todas as oportunidades possíveis, sem nunca deixar que faltasse nada, por apoiarem minhas decisões e por não terem medidos esforços. Com certeza essa caminhada não teria sido possível sem vocês, sem seu apoio, carinho e dedicação. Meu eterno muito obrigado.

Aos meus irmãos, Thais, Débora e Rafael, por todo amor, carinho e por acreditar em meu potencial.

À minha namorada, Júlia, por todo amor, carinho, paciência, compreensão e incentivo.

A todos da minha família, pelo ensinamento que cada um me deu.

Aos meus amigos, Alexandre, André, Arthur, Beatriz, Carlos, Fernando, Hans, Júlia, Matheus, Paula, Paulo, Pedro, por compartilharem tantos momentos de felicidades, dificuldades e superações nesses quase 8 anos.

Aos professores da Escola de Química, por todo o conhecimento transmitido e pela amizade.

Às minhas orientadoras, Dr<sup>a</sup>. Yordanka e Dr<sup>a</sup> Gisel, pelos ensinamentos, conhecimentos, paciência, apoio e ajuda.

A todos os amigos e profissionais, que contribuíram para nossa formação acadêmica e profissional.

Muito obrigado a todos.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
ESCOLA DE QUÍMICA



Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **Avaliação do potencial do óleo de microalgas como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos para bioquerosene de aviação**

Rodrigo dos Santos Monteiro  
rodrigomonteiro5195@gmail.com

Junho de 2020

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Yordanka Reyes Cruz  
Gisel Chenard Diaz, D.Sc.

Nos últimos anos, houve um aumento na demanda por serviços de carga e de passageiros refletindo positivamente na economia global. Em contrapartida, o aumento da demanda destes serviços está diretamente ligado ao aumento do consumo de combustíveis e às emissões de gases de efeito estufa. Neste sentido, a produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação e do diesel a partir de matérias-primas renováveis caracteriza-se como possível rota alternativa para a redução do uso de combustíveis de origem fóssil, objetivo este para o qual o estudo de microalgas tem sido bastante intensificado. A via de hidroprocessamento de materiais graxos é uma das mais promissoras para a produção desses hidrocarbonetos renováveis, devido à semelhança com a produção de querosene de origem fóssil. Diante deste panorama, neste período foi testado um catalisador heterogêneo de níquel e molibdênio no hidroprocessamento do óleo bruto extraído da biomassa úmida de microalgas. Dentre as maiores dificuldades a serem enfrentadas neste processo, estas são na sua maior parte relacionadas à complexidade da composição do óleo bruto obtido da biomassa úmida das microalgas, como teor de nitrogênio e metais, fato que contrasta com os resultados satisfatórios a serem obtidos pelo hidroprocessamento.

**Palavras-chaves:** Bioquerosene; Hidroprocessamento; Biomassa úmida; Óleo de microalgas.

# Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1. JUSTIFICATIVA .....	11
1.2. OBJETIVOS.....	13
1.2.1. OBJETIVO GERAL .....	13
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	13
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1. QUEROSENE DE AVIAÇÃO .....	14
2.2. BIOQUEROSENE.....	17
2.3. MATÉRIA-PRIMA .....	18
2.3.1. MICROALGAS .....	19
2.3.1.1. SISTEMAS DE CULTIVO.....	20
2.3.1.2. CONCENTRAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS .....	22
2.3.1.3. ROMPIMENTO DA BIOMASSA POR HOMOGENEIZAÇÃO.....	22
2.4. SÍNTESE DE BIOQUEROSENE .....	23
2.4.1. PROCESSO QUÍMICO .....	24
2.4.2. PROCESSO TERMOQUÍMICO.....	27
2.4.3. PROCESSOS BIOQUÍMICOS .....	28
2.5. CATALISADORES NO HIDROPROCESSAMENTO .....	29
2.5.1. CATALISADORES DE NÍQUEL E MOLIBDÊNIO COM BASE EM ALUMINA .....	29
2.6. FATORES NO HIDROPROCESSAMENTO .....	30
2.7. LEGISLAÇÃO E ESPECIFICAÇÕES PARA O BIOQUEROSENE.....	31
2.8. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	33
2.8.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	34
2.8.2. QUIMILUMINESCÊNCIA .....	34
2.8.3. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	34
2.8.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	35
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA .....</b>	<b>36</b>
3.1. MATÉRIA-PRIMA .....	36
3.2. ROTA TECNOLÓGICA.....	37
3.3. OBTENÇÃO DA FRAÇÃO APOLAR EXTRAÍDA DA BIOMASSA ÚMIDA DA <i>SCENEDESMUS SP.</i> .....	38
3.3.1. CONDIÇÕES DE FUNCIONAMENTO DO HOMOGENEIZADOR .....	38
3.3.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE .....	39
3.3.3. PENEIRAMENTO.....	39
3.3.4. PROCESSAMENTO DA BIOMASSA .....	40
3.3.5. CENTRIFUGAÇÃO, EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO .....	42
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO APOLAR EXTRAÍDA DA BIOMASSA ÚMIDA DA <i>SCENEDESMUS SP.</i> .....	44
3.5. OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS ATRAVÉS DO HIDROPROCESSAMENTO .....	46
3.6. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DO HIDROPROCESSAMENTO.....	47
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO BRUTO DE BIOMASSA ÚMIDA DA <i>SCENEDESMUS SP.</i> .....	49
4.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	49
4.1.2. TEOR DE ENXOFRE .....	50
4.1.3. TEOR DE NITROGÊNIO.....	50
4.1.4. TEOR DE METAIS .....	51
4.1.5. COMPOSIÇÃO LIPÍDICA.....	52
4.2. ROTAS DE HIDROPROCESSAMENTO.....	55

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DO HIDROPROCESSAMENTO .....	57
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....</b>	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO 7: APÊNDICE .....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Processo convencional de obtenção de querosene de aviação
- Figura 2 – Evolução da produção e importação de querosene de aviação no Brasil
- Figura 3 – Evolução do consumo e preço mundial do querosene de aviação
- Figura 4 – Sistemas abertos artificiais de cultivo de microalgas
- Figura 5 – Fotobiorreator do tipo placa
- Figura 6 – Reações de desoxigenação e demais possibilidades
- Figura 7 – Conversão de triglicerídios em hidrocarbonetos
- Figura 8 – Esquema reacional da conversão de ésteres em hidrocarbonetos
- Figura 9 – Processo termoquímico de produção de bioquerosene
- Figura 10 – Processo de produção de bioquerosene via alcohol to jet
- Figura 11 – *Scenedesmus* sp. visualizada em microscópio
- Figura 12 – Sistema de cultivo do tipo Raceway – Unidade Piloto de cultivo da UFRN
- Figura 13 – Biomassa da microalga *Scenedesmus* sp.
- Figura 14 – Homogeneizador GreenTec.
- Figura 15 – Peneiramento da biomassa microalgal
- Figura 16 – Homogeneizador em funcionamento
- Figura 17 – Biomassa homogeneizada
- Figura 18 – Material para separação da biomassa residual e do extrato lipídico
- Figura 19 – Fases obtidas após centrifugação
- Figura 20 – Aparelhagem para recuperação dos solventes
- Figura 21 – Fração apolar extraída da biomassa úmida de *Scenedesmus* sp.
- Figura 22 – Reação de hidrólise de óleos e gorduras
- Figura 23 – Reator Parr utilizado no hidrocessamento do óleo bruto de microalga
- Figura 24 – Cromatografia em camada delgada do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp.
- Figura 25 – Rota 1: Hidrocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com adição de hidrogênio)
- Figura 26 – Rota 2: Hidrocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina, com tempo reacional de 7 horas)
- Figura 27 - Rota 2: Hidrocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina, com tempo reacional de 9 horas)



## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Distribuição dos hidrocarbonetos na composição do querosene de aviação
- Tabela 2 – Principais especificações da QAV-1
- Tabela 3 – Composição percentual mássica de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais
- Tabela 4 – Parâmetros operacionais cromatografia gasosa
- Tabela 5 – Condições experimentais de aquisição dos espectros de RMN
- Tabela 6 – Caracterização físico-química do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp.
- Tabela 7 – Análise química do óleo de microalgas empregando espectrometria de absorção atômica
- Tabela 8 – Composição do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp.
- Tabela 9 – Perfil lipídico do óleo da biomassa úmida da *Scenedesmus* sp.
- Tabela 10 – Tamanho Médio da cadeia (TMC) e % CH<sub>3</sub> molar de ramificação por RMN de <sup>13</sup>C
- Tabela 11 - % Molar por tipos de hidrogênios na amostra por RMN de <sup>1</sup>H
- Tabela 12 - % Molar por tipos de carbonos na amostra por RMN de CH<sub>3</sub>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobras
CG	Cromatografia Gasosa
CIP	Classificação Internacional de Patentes
DCN	Descarbonilação
DCX	Descarboxilação
DO	Desoxigenação
DSHC	Direct-Sugar-to-Hydricarbon
GreenTec	Laboratório de Tecnologias Verdes
FRX	Fluorescência de Raio-X
HDT	Hidrotratamento
HRJ	Hydroprocessed Renewable Jet
IATA	Associação Internacional de Transporte Aéreo
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual
NBR	Normas Brasileiras
OACI	Organização da Aviação Civil Internacional
QAV	Querosene de Aviação
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
SINDICOM	Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
SIP	Iso-parafina Sintética
SPK-HEFA	Querosene Parafínico sintetizado via ésteres e ácidos graxos hidroprocessados
SPK-FT	Querosene Parafínico sintetizado via hidroprocessamento por Fischer-Tropsch
SPK-ATJ	Querosene Parafínico sintetizado via álcoois
SPK-A	Querosene Parafínico sintetizado via hidroprocessamento por Fischer-Tropsch com aromáticos
SPK-SIP	Querosene Isoparafínico sintetizado via fermentação utilizando microorganismos geneticamente modificados
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande no Norte
UFV	Universidade Federal de Viçosa

## **Capítulo 1: Introdução**

### **1.1. Justificativa**

Devido aos problemas ambientais, gerados pelo acelerado consumo de combustíveis fósseis, há uma busca crescente por alternativas sustentáveis. 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 CO<sub>2</sub> (BETIOLO et al., 2010; ENVIRO.AERO, 2011).

Os hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene produzidos a partir do hidroprocessamento catalítico dos ácidos graxos/ésteres derivados de óleos vegetais, gorduras e óleos residuais tem recebido grande atenção na última década. Comumente, estas matérias-primas contêm ácidos graxos entre C14 e C24, com predominância de C18, apresentando propriedades de combustíveis semelhantes aos derivados de petróleo, sendo adequados para a produção de hidrocarbonetos (CHEN et al., 2016).

Llamas et al. (2012A) descobriram que as emissões de partículas de um avião podem-se reduzir em até 40 %, quando utilizada a em vista a lei uma determinada proporção de mistura de combustível de aviação de origem fóssil com bioquerosene.

A obtenção de bioquerosene através de hidroprocessamento possui a vantagem de operar com infraestrutura semelhante à de refinarias para matérias-primas derivadas de petróleo. Entretanto, para que o processo se torne economicamente atraente faz-se necessário um mínimo de mudanças nas condições já existentes com o intuito de obter produtos com as mesmas propriedades e com o máximo de rendimento.

Preferencialmente, na produção dos biocombustíveis de uma forma geral, devem ser usadas matérias-primas que não concorram com a indústria de alimentos. Assim, as microalgas têm sido fonte de diversas pesquisas na última década por sintetizar biomassa que pode ser utilizada na produção de diversos biocombustíveis, como hidrocarbonetos renováveis, biodiesel e etanol de terceira geração pela utilização de microorganismos.

É sabido que as microalgas utilizam compostos de carbono, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como fonte de nutrientes para produção de carboidratos, proteínas, lipídeos e pigmentos. Assim, além de ser uma fonte renovável de obtenção de biocombustível, as microalgas auxiliam na captura de CO<sub>2</sub> do meio ambiente, amenizando os danos causados pelo efeito estufa.

O hidroprocessamento é empregado no processo de refino convencional para desoxigenar e remover heteroátomos incluindo enxofre, nitrogênio e metais residuais (hidrotratamento).

No hidroprocessamento de ésteres, ácidos graxos e óleos a matéria-prima é submetida à alta temperatura e pressão de hidrogênio, na presença de catalisador. Como resultado, é produzido um combustível composto de hidrocarbonetos, resultantes do refino desses compostos derivados de óleos e gorduras, que sofrem processo de hidrogenação e hidredesoxigenação catalítica (MATTHEW et al., 2013; PEREIRA et al., 2017).

O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) representa em média 2,4 % da produção mundial de biocombustíveis de aviação, segundo metodologia baseada na Technology Readiness Level, desenvolvida pela NASA (VÁSQUEZ et al., 2017). No entanto, algumas oportunidades de desenvolvimento são visualizadas no hidroprocessamento. Primeiramente, o desenvolvimento de catalisadores que permitam alcançar maior conversão e seletividade. Esta opção é uma tarefa muito desafiadora, pois espera-se que os novos catalisadores permitam realizar reações em condições mais brandas de temperatura e pressão, o que ajudará a reduzir os custos operacionais um menor gasto energético menor geração de resíduos (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017).

Outra alternativa para melhorar a tecnologia de hidroprocessamento, conforme Gutiérrez-Antônio et al. (2017), é a aplicação de estratégias de intensificação de processos e integração energética. Tais estratégias podem auxiliar na redução de custos operacionais e de capital, impactando diretamente no preço do combustível de aviação e na redução dos impactos ambientais.

Dessa forma, o presente trabalho buscar avaliar duas questões principais: analisar a obtenção e a qualidade do óleo bruto obtido a partir da biomassa úmida de microalgas e a viabilidade de sua utilização como matéria-prima para produção de hidrocarbonetos via hidroprocessamento utilizando catalisador de Ni/Mo.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

O objetivo principal desse estudo é produzir hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene de aviação através do hidrocessamento do óleo bruto extraído da biomassa úmida de microalgas.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

1. Extração de óleo a partir da biomassa úmida da microalga *Scenedesmus* sp.;
2. Caracterização físico-química e perfil graxo do óleo bruto extraído;
3. Síntese ao invés de produção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do bioquerosene por hidrocessamento do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp.;
4. Identificação e caracterização das frações de faixas de hidrocarbonetos renováveis obtidos.

## **1.3. Estrutura do Trabalho**

Este trabalho é composto por sete capítulos, sumarizados a seguir:

- Capítulo 1: A justificativa para o desenvolvimento deste trabalho, frente ao crescimento da demanda de combustível no setor aeronáutico e a necessidade do uso de bioquerosene para minimizar o impacto ambiental. Além do mais, apresentam-se os objetivos geral e específicos do trabalho.
- Capítulo 2: Contém os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho, tais como, abordagem sobre querosene e bioquerosene, definição e especificações de qualidade, descrição dos processos de síntese, catalisadores e condições operacionais utilizadas.
- Capítulo 3: Materiais utilizados e metodologia seguida durante a realização dos experimentos e elaboração do trabalho.
- Capítulo 4: Apresenta os resultados obtidos e discussões sobre os mesmos.
- Capítulo 5: Apresenta as conclusões obtidas com o presente trabalho.
- Capítulo 6: Apresenta as referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento da pesquisa.
- Capítulo 7: Apêndice

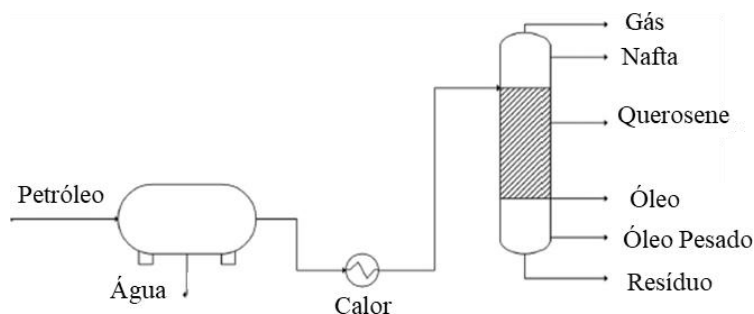
## Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

### 2.1. Querosene de Aviação

O transporte aéreo sofreu um grande marco, após a Segunda Guerra Mundial, com o aperfeiçoamento das turbinas a gás. Um novo combustível, querosene de aviação, substituiu o uso da gasolina por apresentar vantagens como excelente relação peso/potência e elevado empuxo.

O querosene de aviação é um combustível fóssil, obtido pela destilação do petróleo bruto como ilustrado na Figura 1. É constituído de hidrocarbonetos, destacando-se as isoparafinas, parafinas, naftênicos, aromáticos, olefinas e baixas concentrações de compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. As moléculas apresentam cadeias com 9 a 15 átomos de carbono e possui faixa de destilação ASTM D-86 compreendida entre 130 e 300 °C.

Figura 1 - Processo convencional de obtenção de querosene de aviação (Fonte: Liu G., Yan B., Chen G.,2013)



Na Tabela 1, observa-se uma distribuição dos hidrocarbonetos. Os compostos sulfonados, oxigenados e nitrogenados dependem da origem do petróleo e dos processos de tratamento empregados.

Tabela 1 - Distribuição dos hidrocarbonetos na composição do querosene de aviação

<b>Tipo de hidrocarboneto</b>	<b>% Volume</b>
Isoparafina	40-85
Parafinas	33-61
Naftênicos	33-45
Aromáticos	10-25
Olefinas	0,5-5

A qualidade do querosene de aviação no Brasil é regulada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). As especificações do QAV-1 foram estabelecidas em dezembro de 1998.

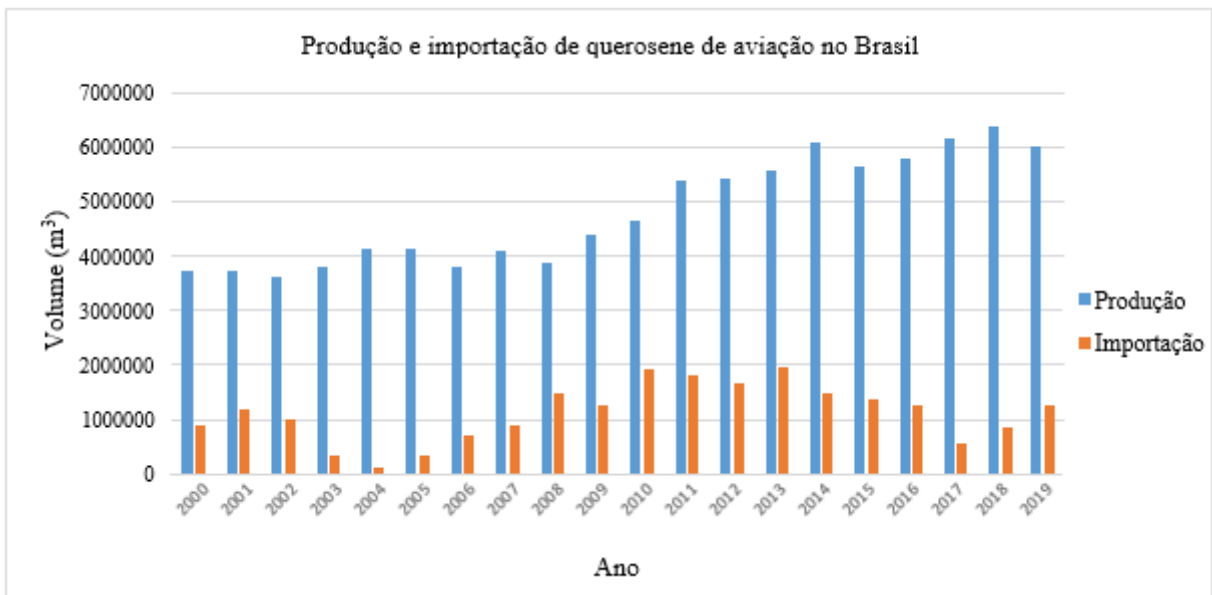
A determinação das características físico-químicas é realizada conforme as normas nacionais NBR e ABNT, além das normas internacionais ASTM. As especificações encontram-se na Resolução ANP n° 778 de 05.04.2019 – DOU 05.04.2019, sendo compatível com a Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems for Jet A-1. As principais especificações encontram-se listadas na Tabela 2.

*Tabela 2 - Principais especificações da QAV-1*

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Limite</b>
Aspecto	-	Claro, límpido e isento de impurezas
Acidez total, máx.	mg KOH.g <sup>-1</sup>	0,015
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0
Aromáticos totais, máx.	% volume	26,5
Enxofre total, máx.	% massa	0,30
Enxofre mercaptídico, máx. ou	% massa	0,0030
Ensaio Doctor	-	Negativo
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0
Massa específica a 20 °C	Kg.m <sup>-3</sup>	771,3 - 836,6
Ponto de congelamento, máx.	°C	-47
Viscosidade a -20 °C, máx.	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	8,0
Poder calorífico inferior, mín. ou	MJ.Kg <sup>-1</sup>	42,80
Ponto de fuligem, mín. ou	mm	25,0
Ponto de fuligem, mín. e	mm	18,0
Naftalenos, máx.	% volume	3,00
Corrosividade ao cobre (2 h a 100 °C), máx.	-	1

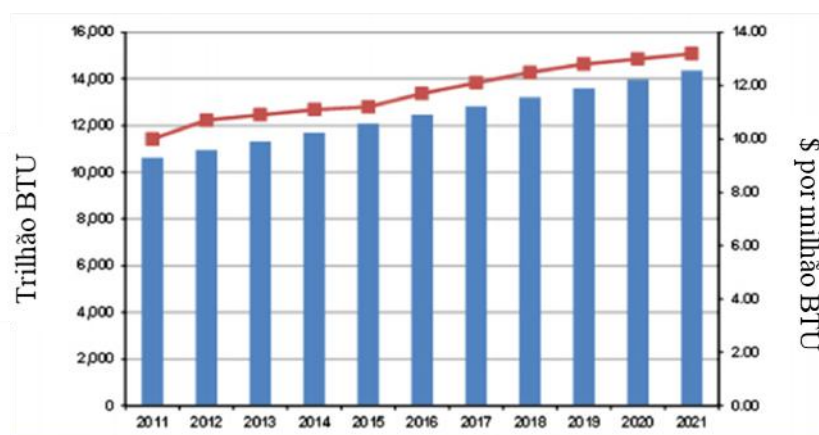
No Brasil, o consumo de querosene cresce de forma superior à sua capacidade de produção, com importações regulares para suprir a necessidade do setor. Dessa forma, no ano de 2018 foram produzidos 6,3 milhões de metros cúbicos, um aumento de 65 % em uma década. Entretanto, 2019 foi marcado por uma queda de 4,8 % em relação ao consumo ano anterior, produzindo cerca de 6 milhões de metros cúbicos, refletindo assim de certa forma a fraqueza na economia em que o país se encontra. Na Figura 2, encontra-se a evolução nacional de produção e importação de QAV-1.

Figura 2 - Evolução da produção e importação de querosene de aviação no Brasil (Fonte: ANP, 2020)



O setor aeronáutico tem investido em fontes alternativas de produção de combustível com o objetivo de reduzir os custos de operação devido às oscilações frequentes no custo do barril de petróleo e consequentemente no valor final do combustível, como apresentado na Figura 3, e a também a pressão ambiental pela redução de emissão de gases de efeito estufa.

Figura 3 - Evolução do consumo e preço mundial do querosene de aviação (Fonte: Hari, T.K., Yaakob Z., Binitha N., 2015)



Segundo as informações da IATA (Associação Internacional de Transporte Aéreo) e do Sindicom (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes), o custo médio global com combustível é equivalente a 23 % da operação. Em um cenário nacional, esse valor supera 30 %.

Em 2017, a indústria aérea mundial consumiu 341 bilhões de litros de QAV e foi responsável pela emissão de 859 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, o que representa algo em



torno de 2 % das emissões provocadas pelo homem. Enquanto a demanda por transporte aéreo cresceu 113 %, entre 2004 e 2017, o consumo de combustível aumentou 36 % e as emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram 37 %, no mesmo período.

Ainda que o setor venha aumentando a sua eficiência em termos de utilização de combustível a ser convertido em energia a cada ano, o que impacta diretamente do consumo e que o ritmo de crescimento das emissões de CO<sub>2</sub> não seja tão intenso quanto o aumento da demanda por transporte aéreo, os impactos ambientais do setor aéreo não são desprezíveis.

Em 2009, 290 companhias aéreas de 120 países, se comprometeram com a redução de emissões através de três metas, sendo elas:

- Aperfeiçoar a eficiência de consumo de combustíveis (por meio de melhorias em tecnologia de aeronaves, operações e infraestrutura) em 1,5 % ao ano, de 2009 a 2020;
- Limitar as emissões de CO<sub>2</sub> a partir de 2020 (crescimento neutro em carbono);
- Reduzir as emissões líquidas de dióxido de carbono em 50 % até 2050, relativamente aos níveis de 2005.

Dessa forma, uma alternativa viável para se alcançar as metas é a produção de biocombustível de origem renovável com especificações semelhantes ao derivado de petróleo. Nesse cenário, o Brasil se destaca pelo seu potencial de produção de biomassa devido a disponibilidade territorial e condições climáticas adequadas.

## **2.2. Bioquerosene**

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

Segundo a Resolução ANP nº 63 de 5.12.2014 – DOU 8.12.2014 adota-se a nomenclatura QAV-1 B-X para identificar o combustível comercial composto de um único tipo de querosene de aviação alternativo, misturado ao querosene de aviação de origem fóssil (QAV-1), cujo X representa o percentual em volume de querosene de aviação alternativo na mistura, reconhecido internacionalmente como JET B.

Um impasse relevante na expansão dos biocombustíveis se deve à competição de

território destinado à produção de alimento ou a biocombustível. Entretanto, estudos recentes suportam a produção de bioenergia em alguns países, como o Brasil, sem comprometer a agricultura e a preservação do ecossistema natural. Energia de produtos de cana-de-açúcar, incluindo etanol e eletricidade, representaram 19,3 % da energia primária do país, ajudando a energia renovável a atingir quase 48 % de sua matriz energética. Não obstante, apenas 7,1 % do território brasileiro é utilizado para agricultura e florestas plantadas.

### 2.3. Matéria-Prima

A maior parte das matérias-primas destinadas à produção de bioquerosene são fontes oleaginosas. Além das utilizadas na produção de biodiesel no Brasil e no exterior, como soja, palma e sebo, outras fontes como pinhão manso, babaçu, camelina e algas tem sido proposta de estudos. Os principais motivos que justificam o interesse nessas culturas são a possibilidade de cultivo em grandes áreas degradadas, a elevada produtividade, além da composição de ácidos graxos desses óleos.

Os substratos que apresentam tamanho de cadeia semelhante à faixa de destilados equivalentes do querosene de aviação fóssil, entre 8 e 16 átomos de carbono, se destacam como percussores para a obtenção de bioquerosene.

A Tabela 3 apresenta a composição em termos de percentagem mássica de ácidos graxos na faixa de C12:0 e C18:1 para diferentes óleos vegetais.

*Tabela 3 - Composição percentual mássica de ácidos graxos em diferentes óleos vegetais*

<b>Matéria-prima</b>	<b>C12:0</b>	<b>C14:0</b>	<b>C16:0</b>	<b>C18:0</b>	<b>C18:1</b>
Babaçu	44 - 45	15 - 16,5	5,8 - 8,5	2,5 - 5,5	12 - 16
Mamona	-	-	0,8 - 1,1	0,7 - 1,0	2 - 3,3
Coco	44 - 51	13 - 18,5	7,5 - 11	1 - 3	5 - 8,2
Milho	-	-	7	3	43
Algodão	-	1,5	22	5	19
Linhaça	-	-	6	4	13 - 37
Oliva	-	1,3	7 - 16	1,4 - 3,3	64 - 84
Dendê	-	0,6 - 2,4	32 - 45	4 - 6,3	38 - 53
Amendoim	-	0,5	6 - 11,4	3 - 6	42,3 - 61
Colza	-	1,5	1 - 4,7	1 - 3,5	13 - 38
Soja	-	-	2,3 - 11	2,4 - 6	23,5 - 31

A produção de bioquerosene a partir de óleos é patenteada desde 1987 - PI8007957 (INPI)

- por Expedito Parente, um dos pesquisadores pioneiros na produção de biodiesel e bioquerosene no Brasil. Em suas reações ele utiliza o óleo de babaçu e metanol como reagentes e hidróxido de sódio como catalisador. Existem outros processos de produção de bioquerosene registrados na forma de patente como o caso da Patente número WO 2011143728 A1, a qual reporta o emprego de óleo de babaçu como matéria-prima, metanol como álcool, hidróxido de sódio como catalisador; tempo de reação de transesterificação de 60 minutos e temperatura 60 °C. Após a transesterificação os ésteres de metila são submetidos a uma destilação a vácuo, nesta etapa a pressão da torre de destilação é de cerca de 1 a 10 mmHg, e temperatura de topo de 80 a 110 °C.

Por fim, é importante destacar uma outra matéria prima que apresenta grande potencial na produção de biocombustíveis, as microalgas. Além da capacidade de conversão do dióxido de carbono em biocombustíveis, ponto positivo em relação ao aumento da preocupação em relação ao aquecimento global e ao consumo de combustíveis fósseis, as microalgas apresentam como vantagem o fato de não competirem com as culturas alimentícias e apresentarem uma produtividade de uma a duas ordens de grandeza maiores que a produção a partir de óleos vegetais. Dessa forma, embora atualmente os biocombustíveis sejam produzidos principalmente a partir de óleos vegetais (além de óleos de fritura e gordura animal), é esperado que esse cenário mude, visto que várias empresas estão investindo no uso de microalgas para a produção deste combustível.

### **2.3.1. Microalgas**

As microalgas são organismos unicelulares e habitam em quase todos os ambientes existentes, sendo em sua grande maioria provenientes de ambientes marinhos. Estes organismos possuem a capacidade de produzir grande quantidade biomassa por unidade de área em pouco tempo, quando comparado ao cultivo de oleaginosas convencionais. Além disso, algumas espécies são capazes de armazenar grandes quantidades de óleo.

Por possuírem em sua composição ácidos graxos, carboidratos, proteínas e vitaminas, inicialmente as microalgas foram estudadas como uma alternativa para obtenção destes nutrientes para consumo humano e animal. Com o passar dos anos e a evolução da tecnologia, a aplicação ambiental das microalgas se destaca, já que são boas absorvedoras de CO<sub>2</sub>. Através do processo de fotossíntese, são capazes de remover matéria orgânica e metais tóxicos de alguns efluentes e produzir combustíveis de origem renovável, como o biodiesel e o bioetanol, por exemplo.

De acordo com as características de cada espécie, as microalgas devem ser selecionadas visando a aplicabilidade que será dada à biomassa. De acordo com Shuba, et al., 2018, no caso da produção de bioquerosene devem ser visadas espécies com atributos como crescimento rápido, alto teor de óleo e fácil colheita.

A produção de biomassa microalgal requer também de insumos básicos e podem ser cultivadas de três maneiras distintas variando a fonte de energia e de carbono: No cultivo Autotrófico, as células obtêm energia da luz e o carbono do CO<sub>2</sub> do ar; No cultivo Heterotrófico, as células utilizam de compostos orgânicos como fonte de energia e carbono; e no cultivo Mixotrófico, estas utilizam a luz, compostos orgânicos e inorgânicos como fonte de energia e CO<sub>2</sub> e também compostos orgânicos como fonte de carbono (Franco, et al., 2013).

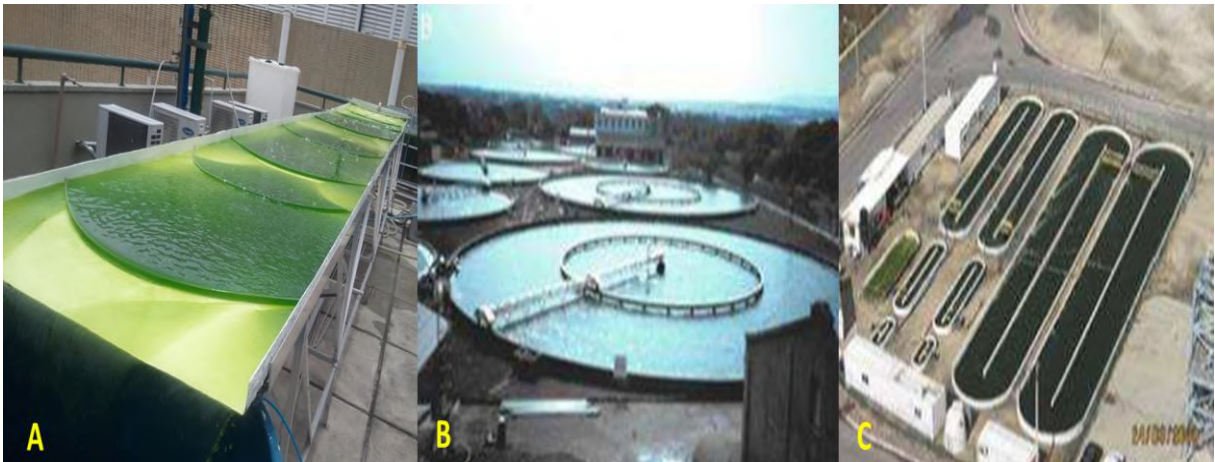
### **2.3.1.1. Sistemas de Cultivo**

Visando a produção de microalgas em larga escala para produção de biocombustíveis, vem sendo desenvolvidos nos últimos anos diversos tipos de cultivo, dos quais se destacam os sistemas fechados, conhecidos fotobiorreatores, e os sistemas abertos (lagoas e tanques).

Os sistemas abertos são mais baratos de se construir e são mais duráveis do que os sistemas fechados, sendo assim mais economicamente viáveis para a produção em larga escala. Dessa forma, há três tipos principais de sistema abertos artificiais, que podem ser observados na Figura 4:

- 1) O Sistema de Filme Descendente (Inclinado), em que o meio permanece sob bombeamento constante e escoar por gravidade;
- 2) O Sistema em Tanque Circular, onde a agitação é feita através de um braço mecânico;
- 3) As Lagoas tipo *Raceway*, construídas geralmente com dois canais, onde a circulação é realizada por aspas giratórias (Azeredo, 2012; Franco, et al., 2013; Viêgas, 2010).

Figura 4 – Sistemas abertos artificiais de cultivo de microalgas (Fonte: Dino, 2018 e Azeredo, 2012)

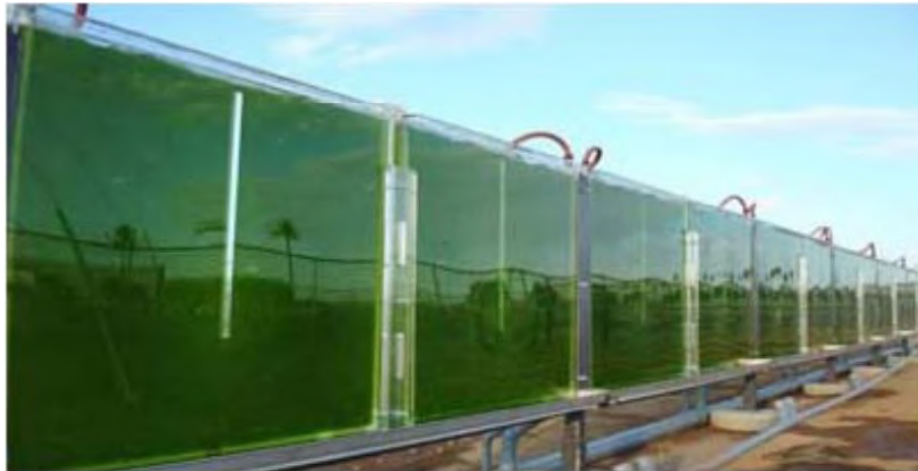


Legenda: A) Sistema de Filme Descendente instalado no Greentec; B) Lagoas Circulares; C) Sistema tipo Raceway.

De acordo com Azeredo, 2012, o sistema de cultivo aberto vem sendo considerado a forma de cultivo mais natural, pela sua suscetibilidade a variações de parâmetro como temperatura, luminosidade e qualidade do ar, além de simples operação, manutenção e limpeza. Contudo, apresenta como ponto negativo o maior risco de contaminação, devido à exposição ao ambiente externo, além do elevado consumo de água necessário para reposição e a menor eficiência de penetração do feixe luminoso se comparado com os sistemas fechados.

Os sistemas de cultivo fechados por sua vez são realizados em Fotobiorreatores, podendo ser transparentes à luz visível, conforme a Figura 5, ou opacos e mantidos com luz artificial. Este sistema se caracteriza pela possibilidade de controle de quase todos os parâmetros importantes para o cultivo e otimização do crescimento microalgal, reduzindo o risco de contaminação com demais espécies, além de apresentar assim uma maior produtividade de biomassa se comparado com os sistemas abertos.

Figura 5 – Fotobiorreator do tipo placa (Fonte:UFRGS, 2016)



Contudo, embora apresente um maior controle sobre os parâmetros de crescimento das microalgas conforme citado anteriormente, tal sistema possui alto custo de operação, manutenção e construção, necessitando de materiais mais caros e de difícil limpeza, com pouca durabilidade, tornando sua utilização para a produção de biocombustível, como único produto, economicamente inviável em larga escala.

### **2.3.1.2. Concentração da biomassa de microalgas**

A fim de se realizar a produção a partir da biomassa, é essencial inicialmente concentrar toda essa biomassa gerada pelas microalgas. Para tal concentração, são utilizados processos como centrifugação, filtração, sedimentação e floculação, sendo este último o processo de menor gasto energético (Elmaleh, et al., 1991).

De acordo com Azeredo, 2012, a floculação não ocorre naturalmente, visto que as microalgas possuem carga negativa e as forças repulsivas existentes entre estas cargas não permitem a agregação das células naturalmente no meio. Dessa forma, a carga negativa superficial das células das microalgas só pode ser neutralizada ou reduzida pela adição de agentes químicos, mais conhecidos como floculantes.

### **2.3.1.3. Rompimento da biomassa por Homogeneização**

Conforme enunciado por Lee, et al., 2010, é sabido que a eficiência da extração dos lipídeos provenientes da biomassa microalgal depende do método de rompimento e da espécie de microalga cultivada. Assim, apesar de todas as etapas de produção de microalgas serem essenciais para a produção de biocombustível, a escolha do método de extração dos lipídeos, através da ruptura celular, é fundamental para aumentar a

eficiência do processo.

Há diversos tipos de métodos para a realização deste rompimento. Dessa forma, a fim de estudo deste experimento destaca-se o Homogeneizador de alta pressão. Este método de rompimento celular consiste em bombear uma suspensão de células em alta pressão através do orifício estreito de uma válvula que, em seguida, é liberado para uma câmara com baixa pressão.

A queda através do orifício produz uma velocidade muito elevada e a expansão resultante gera uma força de cisalhamento hidráulico que, aliado ao impacto gerado pela alta pressão, resulta em alta tensão mecânica, que acaba tornando as células torcidas e deformadas (Kim, et al., 2013; Pinho, 2006; Pinho, et al., 2011).

Apesar da configuração da válvula de homogeneização ser aparentemente simples, a fluidodinâmica envolvida é bastante complexa, pois ocorrem diversas mudanças de energia na válvula quando o líquido passa da zona de alta pressão e baixa velocidade para a de baixa pressão e alta velocidade (Pinho, 2006).

De acordo com Halim, et al., 2012, a cinética envolvida no rompimento da parede celular é conhecida por seguir um modelo de primeira ordem. Assim, pode-se deduzir que a taxa de rompimento da célula diminui conforme aumentam o número de passagens pela válvula do homogeneizador.

Este método tem sido cada vez mais utilizado para extração de substâncias internas à célula. De acordo com Kim, et al., 2013, algumas das vantagens deste método envolvem baixa geração de calor, baixa degradação dos produtos, ausência de volume morto no homogeneizador e o fato de ser facilmente escalonado.

#### **2.4. Síntese de Bioquerosene**

O bioquerosene pode ser obtido por diferentes rotas tecnológicas, dentre as quais destacam-se os processos químicos, como a transesterificação e hidroprocessamento, processos termoquímicos e bioquímicos que utilizam leveduras e bactérias modificadas capazes de produzir hidrocarbonetos.

Atualmente, a ANP regula algumas das possíveis rotas a fim de garantir o bom funcionamento das turbinas, com o atendimento de todas as especificações (Resolução ANP Nº 778 de 5.4.2019, publicada no DOU 8.4.2019). Dessa forma, existe autorização para misturar ao querosene de aviação os chamados querosenes parafínicos sintetizados (SPK-X). Onde X é a forma abreviada do processo de produção. Logo:

- SPK-HEFA: querosene parafínico sintetizado via ésteres e ácidos graxos hidroprocessados;
- SPK-FT: querosene parafínico sintetizado via hidroprocessamento por Fischer-Tropsch;
- SPK-ATJ: querosene parafínico sintetizado via álcoois por “Alcohol to Jet”;
- SPK-A: querosene parafínico sintetizado via hidroprocessamento por Fischer-Tropsch com aromáticos.
- SPK-SIP: querosene isoparafínico sintetizado via fermentação utilizando microorganismos geneticamente modificados.

#### **2.4.1. Processo Químico**

No processo HEFA (ésteres e ácidos graxos hidroprocessados), os óleos obtidos da biomassa são refinados de maneira semelhante ao querosene fóssil, após a etapa de hidrotratamento. Neste caso, o óleo é exposto a alta temperatura e pressão de hidrogênio na presença de catalisador. O óleo processado, também conhecido como Hydroprocessed Renewable Jet (HRJ), é um combustível composto de parafinas resultantes do refino de ácidos graxos presentes naturalmente em óleos e gorduras, os quais sofrem processo de hidrogenação e desoxigenação catalítica. As entradas principais para o processo de produção do HRJ se assemelham às de uma unidade de refino típica .

A via de desoxigenação de ácidos graxos (DO) inclui reações em fase líquida e gasosa. As reações em fase líquida consistem em descaboxilação (DCX) e descarboxilação (DCN) ocorrendo simultaneamente. Em contrapartida, a desoxigenação de ácidos graxos saturados em fase gasosa ocorre via descarboxilação indireta e hidrogenação direta para a produção de n-alcanos. Na Figura 6, encontra-se um esquema detalhado das reações de desoxigenação, além de reações paralelas.

Baseando-se nos mecanismos, observa-se que a descarboxilação remove o grupo carboxílico liberando dióxido de carbono e hidrocarboneto parafínico, enquanto a descarboxilação é responsável pela formação de um hidrocarboneto olefínico através da remoção do grupo carboxílico e como subprodutos monóxido de carbono e água. O monóxido de carbono, um dos produtos gasosos gerados, pode contribuir para com a atividade catalítica, em um sistema semi-batelada.

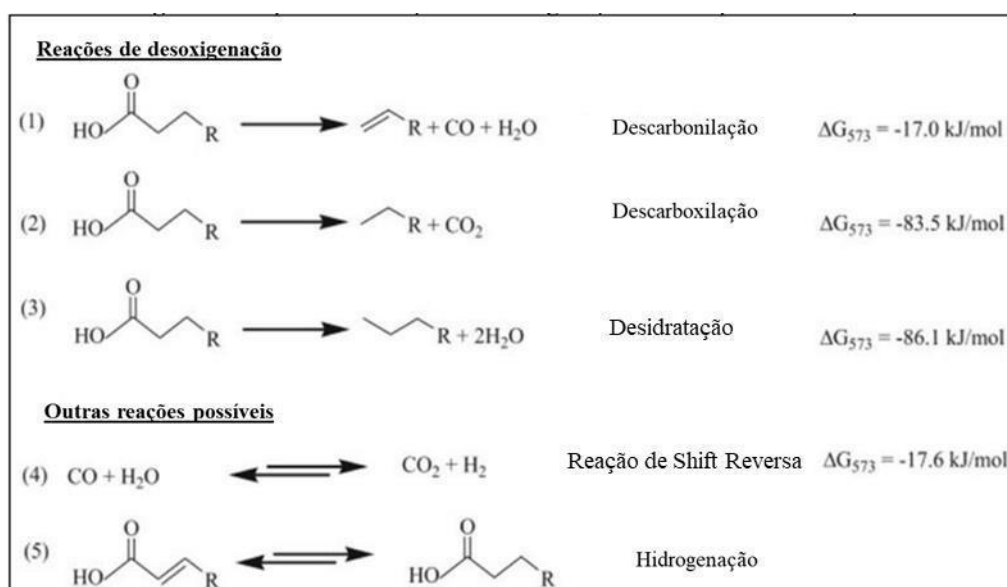
Na rota de hidrogenação/desidratação, os ácidos graxos podem ser desoxigenados pela



adição de hidrogênio, neste caso, produzindo hidrocarbonetos lineares com número de carbonos igual ao ácido graxo correspondente, além de água. Pressões superiores de hidrogênio favorecem a formação de hidrocarbonetos, e suportes mais ácidos tornam a desoxigenação mais efetiva devido à interação metal-oxigênio. Além disso, hidrocarbonetos com baixos índices de acidez indicam uma diminuição do teor de compostos oxigenados.

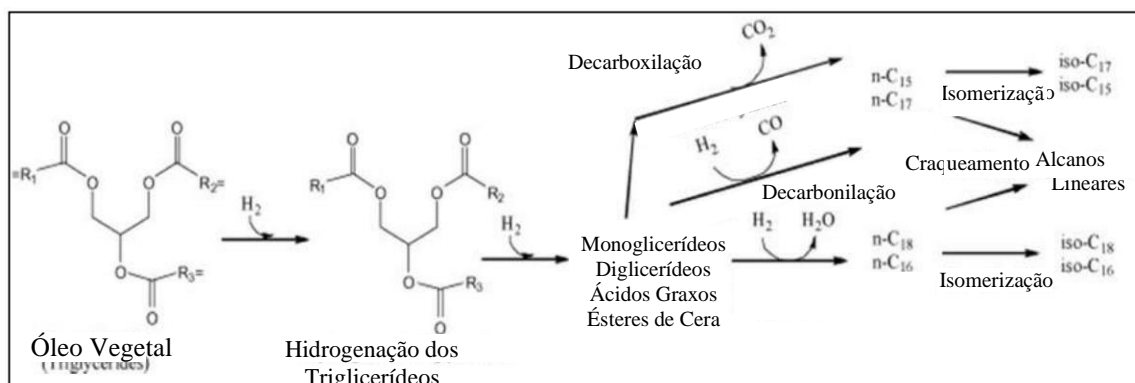
Os óleos e gorduras podem ser convertidos em alcanos líquidos através do hidroprocessamento. A reação envolve a hidrogenação das ligações duplas das cadeias e sua conversão em monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos. Estes produtos intermediários são então convertidos em alcanos por três vias diferentes: descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação/desidratação.

Figura 6 - Reações de desoxigenação e demais possibilidades (Fonte: Adaptado Biocombustível no Brasil, 2014)



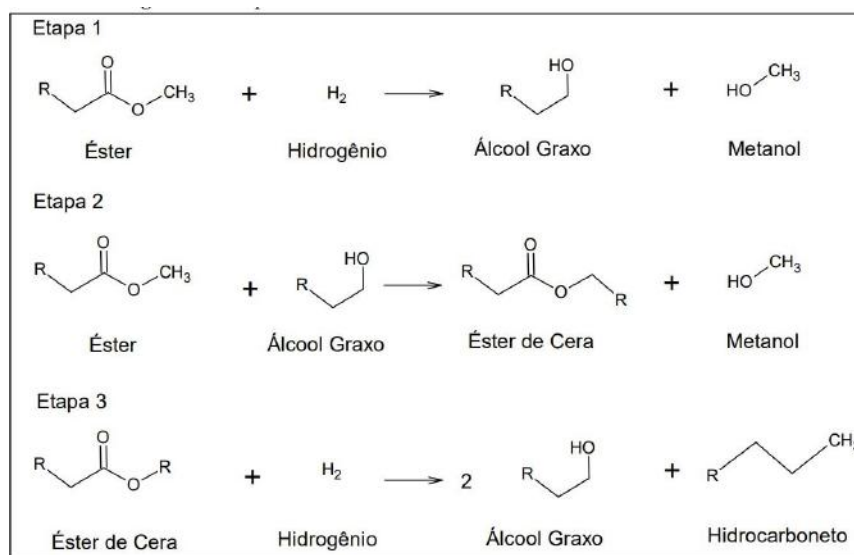
Já os ácidos graxos produzidos no processo de hidrotratamento podem catalisar as reações de isomerização e craqueamento para produzir alcanos mais leves e isomerizados. Além disso, também são produzidos ésteres de cera que poderão ser convertidos em hidrocarbonetos, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos (Fonte: Biocombustíveis no Brasil, 2014)



Além disso, o hidrocessamento aplica-se à conversão de ésteres em hidrocarbonetos. O processo começa com a hidrogenação do éster, sendo os produtos desta reação o álcool graxo e o metanol. Em seguida, o álcool graxo (produto intermediário) reage com o éster formando éster de cera, que por sua vez é hidrogenado podendo produzir dois álcoois graxos que sofrem desidratação e/ou hidrogenação para formar os hidrocarbonetos. O esquema reacional encontra-se na Figura 8.

Figura 8 - Esquema reacional da conversão de ésteres em hidrocarbonetos (Fonte: Adaptado Biocombustíveis no Brasil, 2014)



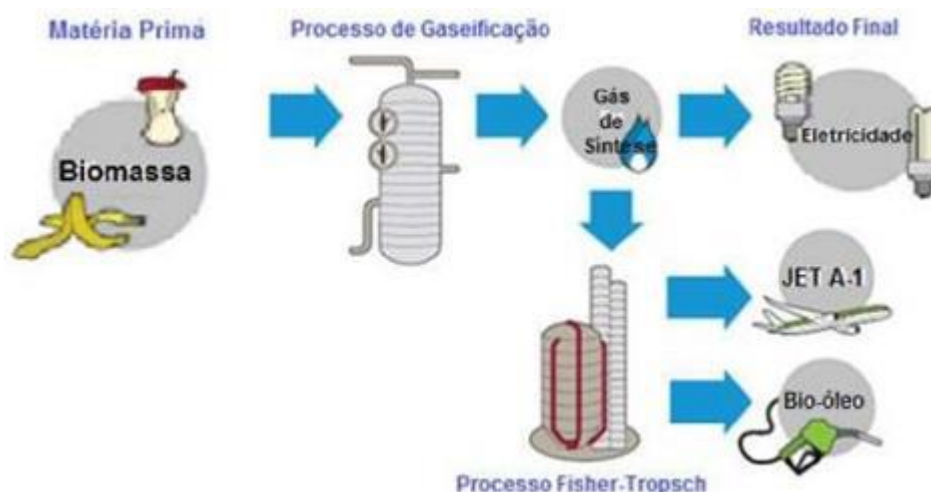
O hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos gerando bioquerosene SPK-HEFA é a técnica mais utilizada e recomendada por apresentar diversas vantagens frente às demais, como por exemplo, semelhança do método com as refinarias tradicionais e menor custo. No entanto, para que a obtenção dos hidrocarbonetos possa ser realizada a custos comercialmente competitivos, as tecnologias disponíveis ainda precisam ser aprimoradas.

Para tanto, é necessário o desenvolvimento dos catalisadores para melhorar a conversão e seletividade.

#### 2.4.2. Processo Termoquímico

A matéria-prima é, inicialmente, gaseificada, produzindo monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) em elevadas temperaturas, que, em seguida, são convertidos em parafinas de cadeia longa via síntese de Fischer-Tropsch empregando-se catalisadores de ferro e cobalto. As parafinas, então, são craqueadas e isomerizadas para produzir hidrocarbonetos líquidos essencialmente idênticos aos presentes no combustível de aviação de origem fóssil, mas não incluem em sua composição compostos aromáticos. O processo destina-se a produção de bioquerosene, SPK-FT, como encontra-se ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Processo termoquímico de produção de bioquerosene (Fonte: Araújo, P.H.,2014)



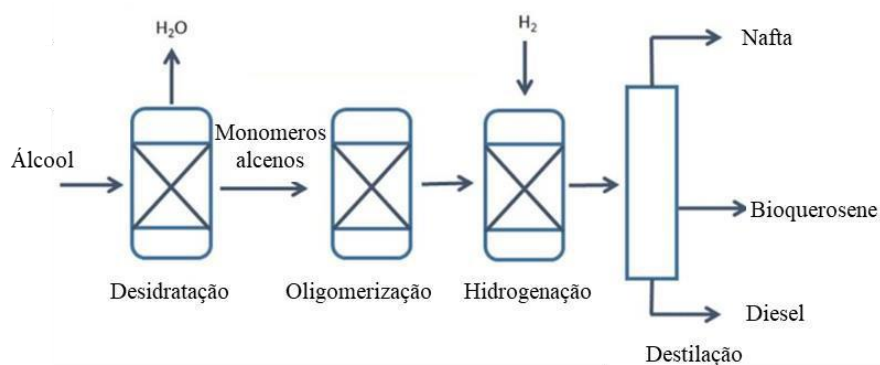
O processo de FT produz geralmente n-parafinas e baixa concentração em aromáticos (no máximo 8 %), além de subprodutos como alcoóis superiores. A redução de aromáticos aumenta o calor específico e também aumenta o calor de combustão, mas reduz a condutividade térmica, a viscosidade e a densidade, fora o fato de que os aromáticos também são essenciais para lubrificação dos componentes internos do motor. Dessa forma, ainda pode-se obter através do processo de síntese de Fischer-Tropsch querosene parafínico sintetizado com aromáticos, SPK-A, junto da alquilação de aromáticos leves, principalmente benzeno, produzindo assim uma mistura de hidrocarbonetos que inclui compostos aromáticos necessários para garantir a qualidade das vedações elastoméricas em componentes da aeronave, prevenindo vazamento de

combustível, mas sem ultrapassar uma composição de 20 %. Vale destacar que este combustível contém todos os tipos de moléculas encontradas no combustível de origem fóssil, e não apenas parafinas, o que permitiria a substituição de 100 % do QAV fóssil, junto do fato dos aromáticos citados não serem derivados de petróleo, mas sim dos alcenos provenientes do processo Fischer-Tropsch.

### 2.4.3. Processos Bioquímicos

Açúcar e matéria-prima amilácea podem ser processados em álcoois através de fermentação. Os álcoois gerados via desidratação, oligomerização e hidrogenação produzem hidrocarbonetos capazes de serem empregados como bioquerosene. Essa rota denomina-se "alcohol to jet" (ATJ). O processo encontra-se ilustrado na Figura 10. A conversão real do álcool em hidrocarboneto difere apenas ligeiramente entre os álcoois.

Figura 10 - Processo de produção de bioquerosene via alcohol to jet (Fonte: Gutiérrez-Antonio, C., 2017)



Tendo o álcool (etílico ou isobutílico) produzido a partir de uma biomassa, conforme citado anteriormente, primeiramente o oxigênio é removido por desidratação e formam-se alcenos de cadeia curta. Posteriormente, sua oligomerização ocorre em alcenos de cadeia longa. Na próxima etapa, eles são hidrogenados em alcanos, que podem cair na fração de querosene conforme ilustrado na figura acima.

É importante destacar que também foi desenvolvida uma fermentação avançada que produz diretamente os hidrocarbonetos. Deve notar-se que a fermentação igualmente foi desenvolvida a partir de gases residuais industriais sob a forma de monóxido de carbono. O cultivo de algas é outra alternativa de usar gás residual para produzir matérias-primas. Os métodos atualmente aprovados que seguem esses processos são o iso-parafina sintética (SIP) (anteriormente designado por "Direct-Sugar-to-Hydrocarbon (DSHC)" e "Alcohol to Jet Synthetic Paraffinic Kerosene".

## **2.5. Catalisadores no Hidroprocessamento**

Para viabilidade e eficiência da síntese de hidrocarbonetos a partir do hidroprocessamento, é necessária atividade catalítica heterogênea adequada. Independente das condições operacionais do processo e da origem da matéria-prima utilizada, há propriedades físico-químicas e estruturais no catalisador determinantes para a sequência de reações de hidrogenação e craqueamento existentes, tais como: acidez, porosidade, capacidade de transferência de hidrogênio e estabilidade termoquímica.

A presença de sítios ativos metálicos que se comportam como ácidos de Brønsted e Lewis promovem a transferência de moléculas de hidrogênio e possibilitam as etapas de desidratação e craqueamento.

Devido à estabilidade, à resistência à oxidação e à atividade catalítica que apresentam, materiais com platina, paládio, rutênio e rênio foram pioneiramente estudados para esse fim. Porém, pela limitação econômica do uso desses metais nobres para escalas industriais, metais de transição como níquel, cobre, molibdênio, cobalto, tungstênio e ferro ou seus compósitos bimetálicos suportados, na maioria das vezes, por alumina ou nióbia, têm sido amplamente utilizados. Os principais suportes utilizados são alumina, sílica-alumina e alumina-zeólita.

É, portanto, objeto de estudo e interesse atual o desenvolvimento de catalisadores que possuam simultaneamente altas atividade e estabilidade com baixos custo, demanda de hidrogênio e risco de lixiviação. Contribuições relevantes surgem demonstrando a eficiência de catalisadores de níquel com suportes oxigenados ou em zeólitas e um menor consumo de hidrogênio com cobre ou molibdênio.

### **2.5.1. Catalisadores de Níquel e Molibdênio com Base em Alumina**

Catalisadores bimetálicos de níquel-molibdênio e cobalto-molibdênio, suportados sobre alumina, sílica ou carbono e, em geral, sulfetados são comercialmente mais utilizados no processo de hidroprocessamento. A presença de enxofre se torna um inconveniente, uma vez que pode provocar formação de coque e desativação do catalisador, além de produzir contaminantes. Alternativamente à sulfetação, modificam-se características como suporte e acidez para alcançar os mesmos desempenhos.

Os catalisadores de cobalto-molibdênio são mais adequados para frações de destilação direta, enquanto que para cargas craqueadas, com maiores teores de oleofinas, aromáticos

e nitrogênio, os catalisadores de níquel-molibdênio apresentam melhor desempenho.

Dentre os suportes existentes, a alumina tem sido tradicionalmente mais utilizada devido às seguintes propriedades: áreas específicas no intervalo de 100 à 300 m<sup>2</sup>/g, facilidade de controle de textura, baixa acidez, boa resistência térmica e mecânica, boa interação com óxidos de molibdênio e tungstênio.

Metais de transição suportados em alumina apresentam alto rendimento de hidrocarbonetos quando utilizados no hidrotratamento, porém também possuem desativação relativamente rápida, o que é tipicamente minimizado com adição de agente sulfurante. Catalisadores de níquel suportado em zeólitas, alumina e sílica promovem conversões completas e mais rápidas no hidrotratamento de diferentes matérias-primas em diesel renovável quando comparados com catalisadores de metal nobre (Pd/C), formando apenas n-octadecano e n-heptadecano conforme estudo.

Avaliações com catalisadores de CoPMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiPMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcançam rendimentos de 97% em condições próximas às da indústria no hidrotratamento de triglicerídeos em uma mistura de fração de diesel linear a partir de análise cromatográfica. Para hidroxidação de ésteres metílicos, estudos com catalisadores de Ni-Mo/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atingem também 97 % de conversão com domínio de alcanos lineares como produtos e estabilidade operacional dos sítios durante 120 horas.

## **2.6. Fatores no Hidroprocessamento**

Além do tipo e da quantidade de catalisador, outros fatores como temperatura, pressão, tempos de reação e residência, tipo e taxa de alimentação e solvente podem modificar o rendimento do hidroprocessamento.

A temperatura operacional impacta o desempenho e a vida útil do catalisador. Temperaturas menores, em torno de 330 °C, tendem a proporcionar maior rendimento em diesel, chegando a 90 %. Enquanto temperaturas maiores, em torno de 400 °C, favorecem a produção de moléculas mais leves elevando o rendimento em gasolina de 0 a 10%. Além disso, temperaturas mais elevadas provocam reações de hidrocraqueamento, reduzindo a quantidade de n-parafinas e aumentando a quantidade de isoparafinas na composição do produto no tratamento de resíduos de óleo de cozinha.

Os aumentos de temperatura de 340 para 420 °C e de pressão de 20 a 80 bar, com redução da velocidade espacial de 12 para 1h<sup>-1</sup> maximizam os rendimentos em bioquerosene de aviação e diesel verde obtidos a partir de triglicerídeos pelo hidrocraqueamento catalítico

com catalisador de Ni-W/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O aumento da pressão promove a solubilidade do hidrogênio no óleo e a disponibilidade no meio reacional, além de facilitar a eliminação de oxigênio a partir da hidrogenação das ligações insaturadas. Porém, como alguns produtos são gasosos, o aumento excessivo da pressão pode deslocar o equilíbrio no sentido inverso.

Mantendo a pressão constante e aumentando a temperatura, há favorecimento das reações de descarboxilação e descarbonilação com redução da hidrogenação. Enquanto mantendo a temperatura constante e aumentando a pressão, há diminuição dessas reações de descarboxilação. A composição do produto dependerá evidentemente da matéria-prima e do tipo de catalisador empregados.

Tipos e quantidades de catalisadores diferentes promovem atividades de desoxigenação e seletividade do produto variáveis principalmente pela influência dos sítios ácidos e básicos, pelo teor de metal ativo e pelo tamanho das partículas presentes no suporte catalítico. Quantidades maiores do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentam a conversão e seletividade dos hidrocarbonetos lineares, enquanto quantidades inferiores resultam na formação de produtos indesejados superiores. Há, portanto, uma quantidade ótima de catalisador a ser definida para evitar a desativação e a polimerização.

Estudos comprovam que a atividade de desoxigenação e a seletividade do produto melhoram notavelmente sob atmosfera de hidrogênio (H<sub>2</sub>). No entanto, a utilização de hidrogênio aumenta significativamente o custo do processo, podendo serem feitas combinações entre o H<sub>2</sub> e os gases inertes (H<sub>2</sub>-Ar, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-He) para evitar essas complicações.

## **2.7. Legislação e Especificações para o Bioquerosene**

Pelas questões relacionadas ao uso desse tipo de combustível, as especificações para o querosene de aviação são extremamente rígidas. Internacionalmente são usados o ASTM D 1655 - Especificação padrão para combustíveis de turbina de aviação, que inclui especificação para três tipos de querosene usados em jatos comerciais (Jet A, Jet A1 e Jet B), além do Defence Standard 91-91, estabelecido pelo Ministério de Defesa do Reino Unido para o Jet A1 e usada na maior parte da aviação civil fora dos Estados Unidos.

Já no Brasil, houve inicialmente as Resoluções ANP N° 38 de 28.7.2011 – Querosene de Aviação QAV-1, especificação alinhada ao Defence Standard para o Jet A1, e a ANP N° 63 de 5.12.2014 – Querosenes de Aviação Alternativos SIP, SPK-FT e SPK-HEFA. Além

de todas as características e métodos estabelecidos para análise, constavam nas resoluções todas as observações de responsabilidades da qualidade do querosene dentro da cadeia logística e de distribuição do combustível, as obrigações quanto ao controle de qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esse produto em território nacional, conflitos de resultados e uso de aditivos.

Na Resolução ANP N° 63 encontrava-se que o querosene de aviação alternativo poderia ser adicionado ao querosene de aviação QAV-1 para o consumo em turbinas de aeronaves nas seguintes condições: até o limite máximo de 50 % em volume no caso do SPK-FT e SPK-HEFA e até o limite máximo de 10 % no caso do SIP, ressaltando a proibição da adição de mais de um tipo de querosene de aviação alternativo ao QAV-1.

A ANP promove continuamente discussões para debater novas alterações nas regras sobre bioquerosene e querosene fóssil de aviação. As propostas têm como objetivos harmonizar a especificação brasileira à internacional e incentivar o uso de biocombustíveis na aviação brasileira. A última e recente revisão ocorreu em abril de 2019 com as resoluções ANP N° 778/2019 e 779/2019, que tratam das especificações e regras de controle da qualidade do querosene de aviação fóssil e alternativo, como o bioquerosene, de forma a alinhá-las ao movimento mundial de redução das metas de emissões. O desafio do tratamento de um combustível de uso mundial, pois a aeronave abastece no Brasil, mas voa em todo o mundo, é constante.

A ANP propôs a atualização de seus regulamentos e melhorias nas regras de controle de qualidade de forma a adequá-los à especificação brasileira e à internacional, levando em conta as recentes revisões da especificação internacional e a inclusão de dois novos bioquerosenes de aviação no rol de querosenes alternativos possíveis de serem misturados ao querosene fóssil.

A revisão permitiu o aprimoramento da qualidade dos combustíveis de aviação comercializados no país, incentivando o uso de biocombustíveis na aviação brasileira e contribuindo para o alcance das metas de redução de emissões lançadas pela Organização de Aviação Civil Internacional (OACI). Além disso, a introdução de novos bioquerosenes na matriz de combustíveis brasileira aumenta a possibilidade de investimentos e vai ao encontro do RenovaBio, programa do Governo Federal de incentivo ao uso de biocombustíveis na matriz energética brasileira.

A Resolução N° 778, de 5 de abril de 2019 altera a Resolução ANP 63, de 5 de dezembro



de 2014, estabelecendo as especificações para o querosene de aviação, mas também para cada tipo de querosene de aviação alternativo e especificações adicionais para o querosene de aviação C, como consta no Apêndice desse trabalho. Em resumo, são estabelecidas especificações para o QAV-1 e QAV-C, requisitos adicionais para o QAV-C, requisitos adicionais para o QAV-1 a partir do coprocessamento de mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres de ácidos graxos, especificações para os querosenes de aviação alternativos SPK-FT e SPK-HEFA, SIP, SPK/A e SPK-ATJ. As proporções de adição ao QAV-1 são também atualizadas até o limite máximo de 50 % em volume no caso do SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ e até o limite máximo de 10 % no caso do SIP, ressaltando a proibição da adição de mais de um tipo de querosene de aviação alternativo ao QAV-1.

A Resolução Nº 779, de 5 de abril de 2019 também altera a Resolução ANP nº 17, de 26 de julho de 2006 (regula o exercício da atividade de distribuição de combustíveis de aviação) e a Resolução ANP nº 18, de 26 de julho de 2006 (regula o exercício da atividade de revenda de combustíveis de aviação) atualizando em ambas as definições de querosene de aviação C (QAV-C), de querosene de aviação alternativo e veda a importação de QAV-C.

Dessa forma, as definições atualizadas são:

- Querosene de Aviação C (QAV-C): combustível destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves, composto de um único tipo de Querosene de Aviação Alternativo misturado ao Querosene de Aviação (QAV-1) nas proporções máximas definidas em resolução da ANP;
- Querosene de Aviação Alternativo: combustível derivado de fontes alternativas, como biomassa, gases residuais, resíduos sólidos, carvão e gás natural, produzido pelos processos que atendam ao estabelecido em resolução da ANP.

## **2.8. Métodos de Caracterização**

A "caracterização do material" é uma área da ciência responsável por prever o comportamento ou elucidar fenômenos físicos, químicos ou biológicos característicos de cada material, sejam de natureza orgânica ou inorgânica. Entre tantas análises (análises térmicas, análises tomográficas, ensaios mecânicos, análises de biocompatibilidade...), serão destacados a seguir os métodos de caracterização que foram peformados para a realização deste projeto.

### **2.8.1. Fluorescência de Raios X (FRX)**

A fluorescência de Raios-X por energia dispersiva é uma técnica de amostragem versátil, rápida e não destrutiva capaz de reconhecer e quantificar uma vasta gama de elementos químicos. Essa técnica utiliza a emissão secundária ou fluorescente de radiação-X que é gerada ao excitar uma amostra com uma fonte emissora de Raios-X. A incidência de radiação X sobre a amostra provoca a expulsão de elétrons das camadas interiores do átomo. Então os elétrons das camadas mais externas ocupam os lugares vacantes e o excesso de energia resultante da transição se dissipa em forma de fótons: a chamada radiação X fluorescente ou secundária. Cada elemento químico possui uma radiação de fluorescência característica. A concentração de cada elemento se detecta medindo a intensidade da energia de transição dos elétrons.

### **2.8.2. Quimiluminescência**

Quimiluminescência é definida como emissão de luz pelo resultado de uma reação química que fornece espécie excitada eletronicamente, transferindo energia para outra espécie. Os métodos de quimiluminescência são altamente sensíveis porque níveis baixos de luz são facilmente monitorados.

O processo químico da quimiluminescência envolve a absorção, pelos reagentes, de energia suficiente para geração de um complexo ativado, o qual se transforma em um produto eletronicamente excitado. Se esta espécie excitada for emissiva, produz a radiação diretamente, caso contrário, pode ocorrer a transferência de energia do estado excitado formado para uma molécula aceptora apropriada, resultando na emissão indireta da radiação. Pesquisas sobre reações quimiluminescente são desenvolvidas em todas as áreas tradicionais da Química e, em geral, envolvem estudos sobre mecanismos, identificação de reagentes, produtos e intermediários, além de medidas da eficiência quântica e desenvolvimento de aplicação analítica.

### **2.8.3. Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)**

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês Atomic Absorption Spectrometry) utiliza esse

fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluídos), ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), alimentos, materiais geológicos (rochas, minérios), materiais tecnológicos. Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são a chama, para análises elementares em concentrações da ordem de mg/L, e o forno de grafite, para determinações de baixas concentrações ( $\mu\text{g/L}$ ).

#### **2.8.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

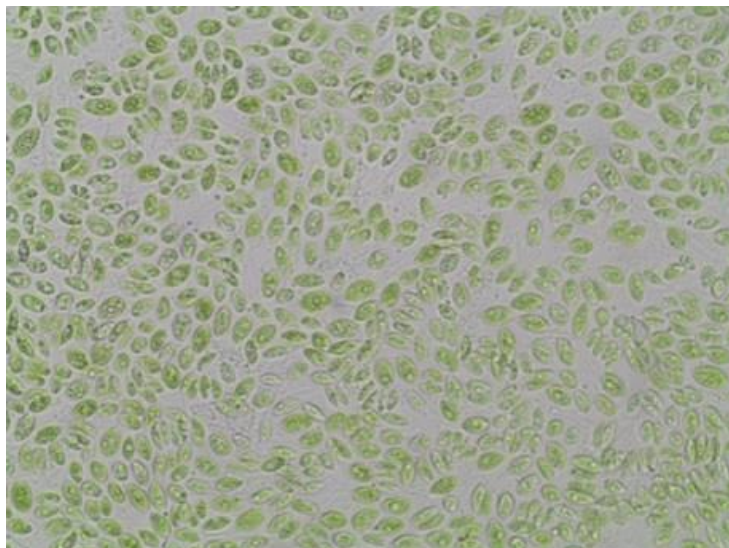
A espectroscopia de RMN é uma técnica analítica pela qual um núcleo absorve a radiação eletromagnética de uma frequência específica, na presença de um forte campo magnético. Tem sido aplicada na detecção de átomos leves (como o hidrogênio nos hidrocarbonetos) e como uma forma não-destrutiva de estudar o corpo humano. A análise do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , associada com a análise de espectros de RMN  $^1\text{H}$ , permite que se determine a fórmula molecular da substância, a fórmula estrutural e até mesmo a espacial. Em se tratando de moléculas de estrutura complexa, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  podem ser obtidos simultaneamente de modo correlacionado, dando origem à categoria de RMN em duas dimensões (2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  e  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ).

## Capítulo 3: Metodologia

### 3.1. Matéria-Prima

Para a realização deste experimento, utilizou-se como matéria prima a biomassa úmida da microalga *Scenedesmus* sp., representada na Figura 11, cujas células são elipsoidais, com colônias planas e se agrupam de 4, 8, ou em casos mais raros 16 ou 32 células. Segundo Oliveira, 2013, o teor de lipídeos da microalga *Scenedesmus* sp. varia de 11 a 20 %, quando cultivada em condições padrões, e pode chegar a 70 % quando o meio de cultivo é otimizado.

*Figura 11 – Scenedesmus sp. visualizada em microscópio (Fonte: Aatoria própria)*



Dessa forma, a microalga *Scenedesmus* sp. em questão foi cultivada em meio PP 30 durante 7 dias utilizando cultivador do tipo Raceway, como pode ser visto na Figura 12, localizado na unidade piloto da Universidade Federal de Rio Grande do Norte (UFRN). Após obtida, a biomassa foi concentrada por floculação e consecutivamente passou por uma etapa de centrifugação, resultando na biomassa ilustrada na Figura 13, que por sua vez foi utilizada nos testes.

Figura 12 – Sistema de cultivo do tipo Raceway – Unidade Piloto de cultivo da UFRN (Fonte: Autoria Própria)



Figura 13 – Biomassa da microalga *Scenedesmus* sp. (Fonte: Autoria própria)



### 3.2. Rota Tecnológica

Como alternativa aos processos descritos no item 2.4, foi proposta uma nova rota tecnológica para a produção de bioquerosene a partir da biomassa úmida de microalgas. Esta rota é dividida em duas etapas: A primeira, de rompimento celular usando homogeneização, visando a extração da fração apolar de interesse, cujo óleo foi devidamente caracterizado. A segunda etapa se baseou na obtenção dos hidrocarbonetos através do hidrocessamento a partir da hidroxidação do óleo bruto, realizada em duas rotas diferentes, baseadas na adição de hidrogênio externo ou com produção de hidrogênio in-situ a partir da glicerina. Por fim, o produto das rotas que apresentou

maior potencial foi submetido à uma análise RMN a fim de se identificar sua composição.

Nesta rota, o fato de poder romper a célula e extrair a fração apolar de interesse sem uso de elevadas temperaturas é um diferencial. Dessa forma, é possível garantir a integridade dos compostos de interesse e também a de outros coprodutos de alto valor agregado presentes na biomassa residual.

Destaca-se também o processo de hidroxidação, o qual aumenta o poder calorífico do combustível a ser gerado por uma reação catalítica que promove a eliminação de compostos oxigenados que diminuiriam seu poder de combustão e, conseqüentemente, sua eficiência.

### **3.3. Obtenção da fração apolar extraída da biomassa úmida da *Scenedesmus* sp.**

#### **3.3.1. Condições de funcionamento do homogeneizador**

A biomassa de microalgas utilizada como matéria-prima neste estudo, como apresentada anteriormente, foi da espécie *Scenedesmus* sp., cultivada na unidade piloto da UFRN.

Para facilitar o acesso ao conteúdo lipídico que está no interior das células da biomassa da microalga em questão, utilizou-se um homogeneizador, projetado por um grupo de pesquisa da Universidade Federal de Viçosa que trabalha em parceria com o Laboratório de Tecnologia Verde (GreenTec) da Escola de Química/UFRJ. O sistema é formado por uma bomba pneumática de alta pressão e uma válvula de extrusão celular, construída em aço inox pela empresa Serafim Ferreira ME em Minas Gerais.

Este homogeneizador pode ser observado na Figura 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**<sup>4</sup> e se baseia em dois princípios associados que ocasionam no efetivo rompimento celular: a pressão e o cisalhamento.

*Figura 14 – Homogeneizador GreenTec. (Fonte: Autoria própria)*



### **3.3.2. Determinação do teor de umidade**

É necessária a determinação do teor de umidade da biomassa utilizada nos testes de rompimento. Esta determinação foi realizada em um analisador de umidade Shimadzu, modelo MOC63u,. Para isso foram utilizados aproximadamente 2 g de biomassa microalgal. A análise foi realizada em triplicata.

Ajustou-se o valor da temperatura de medição de 120 °C, que é a padrão, para 160 °C e o nível do analisador para 0,05 %, a fim de que a análise seja finalizada quando a umidade mudar para menos de 0,05 % em 30 segundos.

A amostra foi espalhada sobre o prato de medição em uma fina camada, aumentando sua superfície de contato (evaporação), gerando uma medida mais precisa e de estabilização mais rápida.

Sempre que a umidade inicial da biomassa passou a ser inferior a 93 %, adicionou-se água à biomassa com o objetivo de aumentar a umidade, evitando dessa forma o entupimento do sistema de homogeneização.

### **3.3.3. Peneiramento**

Para preparo da biomassa microalgal, esta foi passada quatro vezes por peneiras domésticas de aço, conforme demonstrado em Figura 15, para eliminar os grumos que poderiam causar entupimento do homogeneizador.

*Figura 15 – Peneiramento da biomassa microalgal (Fonte: Autoria própria)*



### **3.3.4. Processamento da biomassa**

Para o processamento da biomassa foram pesados 500 g de biomassa microalgal, peneirada e com umidade ajustada previamente em aproximadamente 93 %.

Um pote limpo foi colocado na saída do homogeneizador. A operação do homogeneizador sempre se iniciou com a colocação de um pote com água destilada na entrada, a fim de se ajustar o equipamento. Para isso, primeiramente foi aberta a válvula de saída e, posteriormente, a alimentação com ar comprimido. Regulou-se a abertura da válvula até observar que se atinge e mantém a pressão em 100 bar.

Ao estabilizar a pressão, desligou-se o ar comprimido e substituiu-se o pote com água destilada pelo pote com a amostra, conforme Figura 16. Dessa forma, abriu-se inteiramente a válvula de saída, regulando-se a alimentação de ar comprimido até manter a pressão em 100 bar novamente. Ao estabilizar a pressão, iniciou-se a contagem do tempo desejado de homogeneização (10 min). O tempo de homogeneização ou de rompimento celular da espécie microalgal estudada havia sido definido pelo grupo de pesquisa do Greentec em outros trabalhos de pesquisa já realizados com essa microalga. A fim de utilização como grupo de controle, sempre foi testada uma amostra sem passagem pelo homogeneizador para controle do experimento (tempo considerado como 0 minutos).



Figura 16 – Homogeneizador em funcionamento (Fonte: Autoria própria)



Quando o pote na saída ficava próximo da metade, ele era trocado por outro vazio previamente limpo. Tal conteúdo do pote com biomassa que já havia passado pelo sistema de homogeneização era vertido novamente no pote de alimentação, garantindo que o nível neste pote inicial não ficasse muito baixo, evitando a entrada de ar no sistema e maximizando a eficiência da etapa de homogeneização.

Ao término do tempo, esperou-se a passagem pelo homogeneizador da biomassa que se encontrava no pote de entrada e se procedia a fechar a válvula de alimentação de ar comprimido. Então, retirou-se uma alíquota para observar as células no microscópio e proceder à avaliação do rompimento celular. Após finalizado o teste de homogeneização, o equipamento foi limpo com água destilada que era recirculada através do equipamento. A Figura 17 ilustra e a biomassa de *Scenedesmus* sp. Homogeneizada neste processo.

Figura 17 – Biomassa homogeneizada (Fonte: Autoria própria)



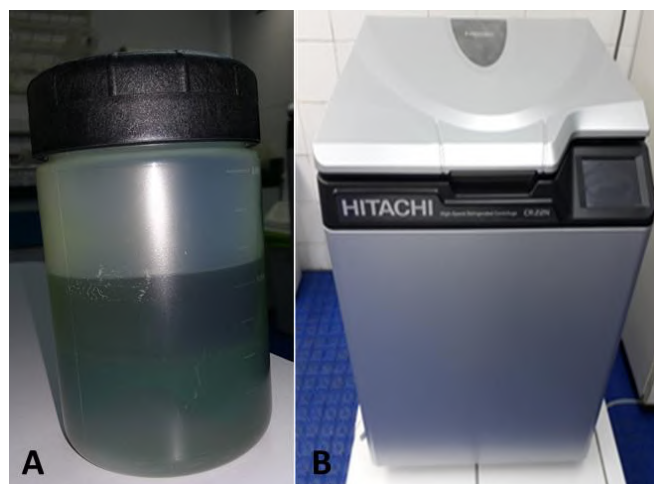
Como o produto homogeneizado era uma emulsão, a fim de garantir a extração da fração lipídica de interesse foi necessário uma etapa de centrifugação.

### 3.3.5. Centrifugação, extração e concentração

A biomassa obtida no homogeneizador foi distribuída em quatro potes de centrifuga (Figura 18-A), que foram pesados certificando-se que todos tinham uma diferença máxima de 0,1 g entre si. Posteriormente, adicionou-se em cada frasco a mistura de solventes (20 % v/v de acetato de etila e 80 % v/v de hexano), considerando uma razão biomassa/solvente 1:1. Tal mistura foi homogeneizada com agitação manual.

Os frascos que continham a mistura foram colocados em uma centrífuga refrigerada de alta velocidade HITACHI, modelo CR 22N, representada na Figura 18-B, com velocidade de 2300 rpm. Inicialmente foram centrifugados por 10 minutos em temperatura ambiente e, após este período, por mais 10 minutos, totalizando 20 minutos de centrifugação.

*Figura 18 – Material para separação da biomassa residual e do extrato lipídico (Fonte: Autoria própria)*



*Legenda: A) Pote com biomassa e solvente; B) Centrífuga utilizada.*

Ao término deste tempo, os potes foram retirados da centrífuga, sendo a fase superior líquida de cada pote vertida para um funil de separação (Figura 19). A biomassa residual que ficava no fundo do pote foi guardada no freezer para ser utilizada em outros estudos.

*Figura 19 – Fases obtidas após centrifugação (Fonte: Autoria própria)*



*Legenda: A) Biomassa no fundo do pote da centrífuga; B) Separação da fase líquida.*

Tendo o funil de separação, descartou-se a fase inferior, formada por água e outros componentes polares produzidos pela microalga, e transferiu-se a fase superior (solvente, ácidos graxos, glicerídios e hidrocarbonetos) para um Erlenmeyer de 250 ml, o qual foi vedado para evitar a evaporação do solvente.

Posteriormente, tal fase superior foi vertida para um balão de rotaevaporação, previamente pesado. Os solventes utilizados eram recuperados em rotaevaporador com vácuo e banho de água a 80 °C. Na Figura 20 está exemplificada aparelhagem utilizada nesta etapa.

*Figura 20 – Aparelhagem para recuperação dos solventes (Fonte: Autoria própria)*

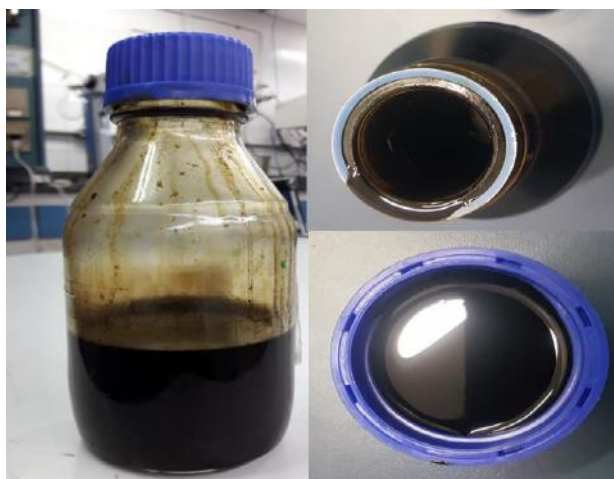


A fração obtida no rotaevaporador foi seca em estufa a 100 °C para garantir a evaporação de qualquer resíduo de água. Deixou-se o balão esfriar em dessecador para, então, realizar a pesagem e anotar o peso obtido de fração apolar.

Seguindo o procedimento anteriormente descrito, foram processadas 20 bateladas de biomassa úmida da microalga *Scenedesmus sp.* com o objetivo de acumular quantidade suficiente de fração apolar para produzir os hidrocarbonetos.

Na Figura 21 mostra-se a fração apolar extraída da biomassa úmida da microalga *Scenedesmus sp.* e utilizada como matéria-prima na produção dos hidrocarbonetos.

Figura 21 – Fração apolar extraída da biomassa úmida de *Scenedesmus sp.* (Fonte: Autoria própria)



### 3.4. Caracterização da fração apolar extraída da biomassa úmida da *Scenedesmus sp.*

Caracterizou-se a fração apolar extraída da biomassa úmida da *Scenedesmus sp.* de acordo com suas propriedades físico-químicas e instruções normativas, em anexo, como

densidade (ASTM D 4052), viscosidade (ASTM D 445), acidez (ASTM D 664), teor de enxofre (ASTM D 2622) pelo Método de Fluorescência de raios X, quantificação de Nitrogênio (ASTM D 4629) pelo Método de Quimiluminescência e quantificação de metais (ASTM UOP 389) pelo Método de Espectometria de absorção atômica, estes realizados no CENPES. Além disso, identificou-se os principais componentes lipídicos através das técnicas de Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e RMN  $^1\text{H}$ . Por fim, avaliou-se o perfil lipídico desse óleo como apresentado abaixo.

A Cromatografia Gasosa (CG) é a técnica mais empregada na análise do perfil de ácidos graxos presente nos lipídeos. Os ácidos graxos encontram-se nas oleaginosas através de triglicerídeos e em pequenas concentrações de ácido graxo livre. Como limitação da técnica de avaliação, torna-se necessários converter esses compostos em substâncias mais voláteis a fim de se reduzir a adsorção de solutos no suporte e superfície da coluna e melhorar a separação dos compostos. Os ésteres metílicos são os derivados preferencialmente empregados na cromatografia gasosa.

Na primeira etapa os compostos metilados serão gerados e então separados para avaliar-se em cromatografia gasosa. 300 mg do óleo composto pela fração apolar oriundo da microalga sofre uma saponificação reagindo com 2 mL de solução saturada de hidróxido de potássio (0,5 mol/L) em metanol seguido por uma esterificação com 2 mL de uma solução de metanol com 5 % de ácido clorídrico. Ambas as reações ocorreram em ambiente fechado à 75 °C por 10 minutos em banho maria. Adicionou-se 2 mL de água destilada e 2 mL de hexano P.A. para separar os compostos ácidos graxos metilados de interesse dos demais. A fase orgânica com hexano é encaminhada a segunda etapa.

Na segunda etapa, os ésteres metílicos de ácido graxo do óleo são analisados em um cromatógrafo a gás do tipo Shimadzu modelo GC2014, acoplado a um detector de ionização de chama, injetor split/splitless e uma coluna capilar denominada Carbowax 20 M. Fase estacionária polietileno glicol com 30 cm de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . Os parâmetros operacionais encontram-se listados na Tabela 4.

A identificação quantitativa dos ésteres metílicos se realiza por comparação do tempo de retenção dos constituintes da amostra em relação a uma mistura de 37 padrões externos de ésteres metílicos de ácido graxo fornecido pela Sigma com distribuição de carbonos entre  $\text{C}_{4:0}$  e  $\text{C}_{24:0}$ .

*Tabela 4 - Parâmetros operacionais cromatografia gasosa*

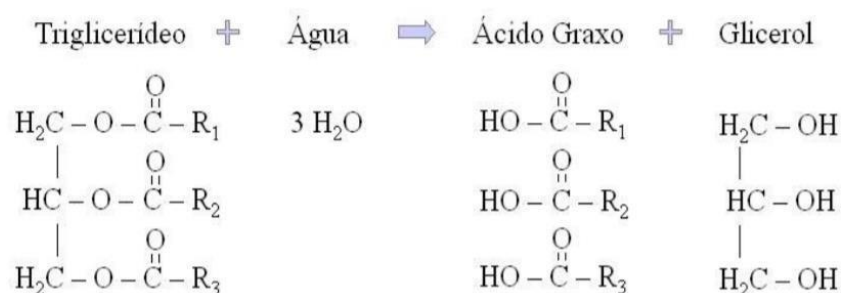


Parâmetro Operacional	Valor
Volume de injeção	1 µL
Razão injetor Split	50:01:00
Temperatura do injetor	250 °C
Gás de arraste	N <sub>2</sub>
Velocidade gás de arraste	26,5 cm/s
Temperatura do forno	60 °C por 2 minutos
	60 °C a 200 °C – gradiente 10 °C por minuto
	200 °C a 240 °C – gradiente 5 °C por minuto
	Isoterma por 5 minutos
Temperatura do detector	280 °C

### 3.5. Obtenção de hidrocarbonetos através do Hidroprocessamento

Neste trabalho, avaliou-se a produção de hidrocarbonetos a partir da conversão dos componentes provenientes da utilização da fração apolar de óleo bruto da microalga para o hidroprocessamento. Inicialmente, as primeiras reações que acontecem são de desidratação dos ácidos graxos que já eram parte da matéria-prima. Nessa desidratação, ocorre a formação de hidrocarbonetos e de água e é essa água a responsável pela hidrólise dos demais compostos, conforme ilustrado na Figura 21. Todas as reações foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec) da Escola de Química/UFRJ.

Figura 21 - Reação de hidrólise do óleos e gorduras (Fonte: Gonçalves, Jussara A, 2007)



Posteriormente, destacam-se as reações de hidrogenação das ligações duplas das cadeias e sua conversão em monoglicerídeos, diglicerídeos e ácidos carboxílicos. Estes produtos intermediários são então convertidos em alcanos por três vias diferentes: descarboxilação, decarbonilação e hidrogenação/desidratação, conforme ilustrados na Figura 6 da Seção 2.4.1..

Para este estudo, foram avaliadas duas rotas diferentes no intuito de se produzir os hidrocarbonetos. A primeira foi o hidroprocessamento a partir da hidrodessoxigenação

do óleo com a adição de Hidrogênio (Rota 1). Para esta, utilizou-se uma carga de 3 % m/m de níquel/molibdênio suportado em alumina (forma sulfetada) como catalisador, mantendo o meio reacional sob agitação a 340 °C e com pressão de 70 bar, durante um período de 7 horas. Já a segunda rota foi determinada como o hidroprocessamento a partir da hidrodesoxigenação do óleo com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina (Rota 2), na qual se utilizou uma carga de 5 % m/m do catalisador, o mesmo catalisador da rota 1, além de uma carga de glicerina de 30 % m/m, mantendo o meio reacional sob agitação a 370 °C durante 7 horas. Por fim, uma terceira análise foi realizada reutilizando a rota 2, modificando apenas o período reacional de 7 para 9 horas.

O sistema reacional destinado à produção dos ácidos graxos apresenta-se na Figura 22. Trata-se de um reator tipo autoclave (Parr Instruments Inc. - Modelo 4848B), de aço inoxidável, com volume útil de 300 mL. Este reator tem controlador de temperatura e pressão. Também agitação e manta externa para aquecimento. Nas reações utilizou-se batelada simples.

*Figura 22 - Reator Parr utilizado no hidroprocessamento do óleo bruto de microalga (Fonte: Gonçalves, Jussara A, 2007)*



### **3.6. Caracterização do produto do Hidroprocessamento**

Por fim, decidiu-se por caracterizar os hidrocarbonetos produzidos pelo processo de hidroprocessamento através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Para esta etapa, utilizou-se o produto oriundo da Rota 2 sob as condições de 30 % m/m de glicerina, 5 % m/m de catalisador, sob agitação a 370 °C durante 9 horas, uma vez que, como será apresentado posteriormente nos resultados, foi a rota que resultou na maior quantidade de hidrocarbonetos na faixa de interesse.

No preparo para RMN de  $^{13}\text{C}$ , dissolveu-se cerca de 160 mg da amostra em 0,6 mL de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Transferiu-se a solução resultante para um tubo de RMN de 5 mm o.d. para aquisição do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

No preparo para RMN de  $^1\text{H}$ , dissolveu-se cerca de 50 mg da amostra em 0,7 mL de  $\text{CDCl}_3$ . Transferiu-se a solução resultante para um tubo de RMN de 5 mm o.d. para aquisição dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

As análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  foram realizadas no CENPES nos equipamentos Bruker (Avance III) Ascend 500 (11,75 T de campo magnético) e Agilent 400 MR (9,40 T de campo magnético) à temperatura de 28 °C, utilizando as condições experimentais descritas na Tabela 5 abaixo:

*Tabela 5 - Condições experimentais de aquisição dos espectros de RMN*

$^{13}\text{C}$ (Bruker 500)	$^1\text{H}$ (400MR)
Frequência: 125,8 MHz	Frequência: 399,8 MHz
Janela espectral: 34,7 kHz	Janela espectral: 6,4 kHz
Tempo de aquisição: 1,1 s	Tempo de aquisição: 2,5 s
Pulso: 90°	Pulso: 9,40 $\mu\text{s}$ (45°)
Intervalo entre pulsos: 10 s	Intervalo entre pulsos: 15 s
Núcleo desacoplado: $^1\text{H}$	Número de transientes: 64
Número de transientes: 1024	
Modo do desacoplador: NNY*	<b>Processamento:</b>
<b>(Sequência de pulsos zgig)</b>	Line broadening: 0,3 Hz
<b>Processamento:</b>	
Line broadening: 5,0 Hz	

\*Ligado apenas durante a aquisição do sinal.



## Capítulo 4: Resultados

### 4.1. Caracterização do Óleo Bruto de Biomassa Úmida da *Scenedesmus sp.*

A caracterização físico-química da matéria-prima é uma etapa primordial a ser realizada previamente ao hidrocessamento, uma vez que facilita o entendimento das reações ocorridas e assim as condições reacionais, além da caracterização dos produtos obtidos. Através dos testes realizados, foi possível observar nas amostras processadas a ação do rompimento mecânico a frio promovido na parede celular devido ao cisalhamento hidráulico e ao impacto que a pressão gera, através do homogeneizador.

#### 4.1.1. Caracterização Físico-Química

A Tabela 6 a seguir apresenta a caracterização físico-química da fração apolar do óleo bruto da biomassa úmida da *Scenedesmus sp.*, usado como matéria-prima nas rotas de hidrodesoxigenação, com o objetivo de produzir os hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene de aviação.

Tabela 6 – Caracterização físico-química do óleo bruto da microalga *Scenedesmus sp.*

Matéria Prima	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Acidez (%)	Teor de Enxofre (%)	Teor de Nitrogênio (%)
Óleo de Microalga	1521.4	310.9406	49.49	0.12	0.549

A massa específica é uma propriedade fundamental para a avaliação de um combustível. Em relação à massa específica, o óleo apresenta um valor elevado em relação ao limite máximo estabelecido pela legislação, o que, embora represente uma maior concentração energética, também está associada a um aumento de viscosidade, o que foi comprovado pelo valor de viscosidade obtido, muito maior que o limite desejado, o que pode ser observado com as tabelas em anexo. Por se tratar de uma medida de resistência interna oferecida ao deslocamento do líquido, ela acaba tendo forte influência no mecanismo de pulverização do jato de combustível, afetando o funcionamento do sistema de injeção. Dessa forma, uma viscosidade alta do óleo refletirá em um problema de combustão

fraca e incompleta, afetando assim o desempenho do motor, uma vez que sua eficiência passará a depender mais ainda da potência máxima desenvolvida, além de poder originar por esta combustão incompleta hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Para a produção de biocombustíveis a partir de óleo de biomassa também é importante o controle da acidez, uma vez que o excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação, que competem com a reação de hidroprocessamento, minimizando assim sua eficiência, além da neutralização do catalisador básico, agilizando sua degeneração e assim encarecendo o processo, uma vez que levará a pausas durante o processo para troca do catalisador, além de necessitar de uma maior quantidade deste. O valor encontrado encontra-se justamente acima do desejado na literatura (máx. 1,5 %), indicando uma elevada presença de ácidos graxos livres, o que resulta nos problemas citados anteriormente, além de promover a diminuição no ponto de fumaça do óleo, tendendo a gerar uma maior degradação do óleo em questão durante o processo de combustão. Tal presença de ácidos graxos em grande quantidade possivelmente se deu por uma grande conversão dos triglicerídeos, seja por hidrólise ou a partir da ação de enzimas (lipases, fosfolipases, peroxidases) e microorganismos presentes na biomassa.

#### **4.1.2. Teor de Enxofre**

Em relação ao teor de enxofre presente no óleo, observa-se um valor de apenas 0,12 %, sendo então abaixo dos 0,3 % máximo permitido pelas especificações da ANP, demonstrando assim uma boa qualidade do óleo neste quesito, fato que comprova a premissa de se utilizar este tipo de óleo uma vez que o combustível a ser produzido gerará baixíssimas emissões deste poluente na atmosfera, retificando assim o compromisso com o meio ambiente.

#### **4.1.3. Teor de Nitrogênio**

Por sua vez, o resultado do teor de nitrogênio identificado no óleo bruto de *Scenedesmus* sp. foi de 5.490 mg/kg, ou 0,549 %. A presença de elevada concentração de nitrogênio pode ser atribuída a presença da clorofila (4 átomos de Nitrogênio por molécula), lipoproteínas e fosfolipídeos, compreendendo grande parte dos compostos nitrogenados co-extraídos. A concentração de 0,55 % de nitrogênio no óleo bruto é bastante elevada, acarretando no envenenamento do catalisador das rotas propostas e, conseqüentemente, na parada de operação para troca do mesmo. Tendo vista o

escalonamento para a etapa industrial, a desativação catalítica causa uma preocupação contínua, visto que a substituição ou parada de uma unidade devido à perda de atividade catalítica custa milhões de dólares.

#### 4.1.4. Teor de Metais

Mediante o uso da técnica de espectrometria de absorção atômica, foi possível constatar a presença de metais conforme apresentado na Tabela 7. Nessa mesma tabela foram inseridos os teores de metais comumente identificados no óleo de soja.

*Tabela 7 - Análise química do óleo de microalgas empregando espectrometria de absorção atômica*

<b>Analito</b>	<b>Teor de metais no óleo bruto da microalga <i>Scenedesmus</i> sp. (mg/kg)</b>	<b>Teor de metais no óleo bruto de soja (mg/kg)</b>
Al	17	-
As	<1.0	-
Ba	2.0	-
Ca	54	100 - 500
Cu	450	< 0,1
Fe	43	< 0,1
K	18	300 - 500
Mg	38	80-120
Na	68	130
P	170	453-676
Pb	3	-
Si	360	-
Zn	12	-

Como pode ser observado na Tabela 7, ao todo foi identificada a presença de 13 metais, com destaque para o cobre, ferro, sílica e fósforo. O teor elevado de cobre no óleo de microalgas, neste caso, pode estar associado ao uso de um condensador que foi utilizado durante a etapa de recuperação dos solventes no processo de extração do óleo. O desgaste do condensador foi verificado, ocasionando dessa forma, um arraste do cobre para o óleo, não sendo então característico desta microalga. O teor de ferro considerável,

conforme representado, demonstra o favorecimento do crescimento celular e da fotossíntese da microalga. Porém, essa grande presença de cobre e ferro resultará numa intensificação e aceleração do processo de oxidação deste óleo, sendo o cobre o catalisador mais pró-oxidante entre os metais,

Ainda vendo a Tabela 7, em relação a sílica, esta pode ter estado presente em um valor tão elevado devido ao tipo de cultivo desta biomassa, realizado no sistema de tanques aberto, os quais estão suscetíveis ao depósito de poeira e areia oriundos do ambiente em que se localiza. O teor de fósforo, por sua vez, está diretamente relacionado à presença de fosfolipídios (gomas hidratáveis e não hidratáveis), além do ácido fosfórico poder estar ligado ao nitrogênio ou/e açúcar ou/e um cátion como: magnésio, cálcio ou sódio (Patterson, 2009). Para os demais elementos metálicos, deve-se realizar um rastreamento do processo produtivo inteiro para se identificar as possíveis causas do seu aparecimento.

#### 4.1.5. Composição Lipídica

Por sua vez, os resultados da composição do óleo bruto da microalga em estudo, pelas técnicas de CCD e de RMN <sup>1</sup>H, podem ser visualizadas abaixo, respectivamente pela Tabela 8 e pela Figura 23 abaixo:

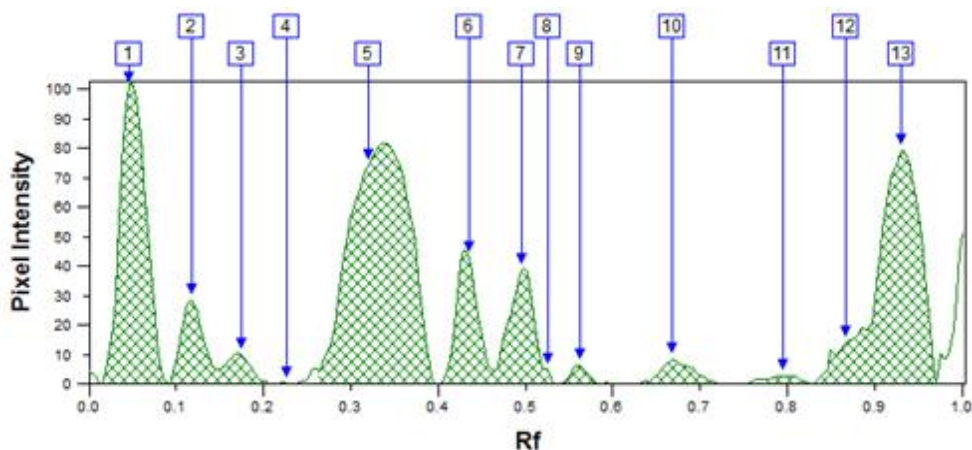
Tabela 8 – Composição do óleo bruto da microalga *Scenedesmus sp.*

Componentes Lipídicos	RMN H <sup>1</sup> (%)	Cromatografia em camada delgada (CCD) (%)
Carotenoides	21,0	24,17
Fitoesteróis	3,6	4,91
Clorofilas	2,3	3,1
Fosfolipídios	2,5	9,8
Ácidos Graxos Livres <sup>a</sup>	40,3	30,7
Glicerídeos <sup># b</sup>	30,2	37,5
∑ Não Graxos* (insaponificáveis)	29,5	31,8
∑ <sup>a+b</sup> Graxos (saponificáveis)	70,5	68,2

<sup>#</sup> triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos.

\* carotenoides, fitoesteróis, clorofilas e fosfolipídios

Figura 23 – Cromatografia em camada delgada\* do óleo bruto da microalga *Scenedesmus sp.*



\*Componentes identificados: 1-Carotenóides, 2- Éster de esterol; 3- Éster graxo; 4 Triglicerídeos; 5- Ácidos graxos; 6 e 7 –diglicerídeos; 8- Esterol ; 9-11- Clorofilas; 12- monoglicerídeos; 13- Lipídeos polares (Fosfolipídeos)

Primeiramente, nota-se que os resultados obtidos por CCD se correspondem com os resultados obtidos por técnicas mais robustas, como no caso do RMN  $H^1$  (Tabela 8). Levando em consideração os custos, tempo de análise e confiabilidade nos resultados, a técnica de CCD demonstrou ser uma ferramenta rápida e eficaz na identificação das classes lipídicas. A fim do estudo, as classes lipídicas presentes no óleo bruto foram considerados resultados obtidos a partir da técnica de RMN  $H^1$ . O óleo bruto da microalga *Scenedesmus sp.* apresentou 29,5 % de componentes insaponificáveis, sendo este valor 10 e 20 vezes superior à quantidade de insaponificáveis reportada para os óleos de arroz e soja (Gunstone & Padle 2007), respectivamente. Destaca-se nele o alto teor compostos insaponificáveis, como: Clorofilas, a qual leva a oxidação inicial do óleo, tendo neste caso uma quantidade maior que o encontrado nas oleaginosas mais convencionais; Carotenóides, devido ao metabolismo da microalga, os quais interessam ao mercado como antioxidantes; Fitoesteróis, que tem sido utilizado no mercado como aditivo alimentar; Fosfolipídeos e gomas, que contribuem para o aumento da viscosidade do óleo, além de alguns poderem envenenar os catalisadores e diminuir a vida útil dos equipamentos. Nota-se então a presença de diversos compostos no óleo bruto que são passíveis de conversão aos hidrocarbonetos do bioquerosene de aviação, embora a possibilidade de extração desses componentes, tanto para manutenção da qualidade do óleo quanto para a obtenção de subprodutos de elevado valor comercial, seja evidente.

Por fim, tem-se o perfil lipídico da fração apolar mais aprofundado, obtido através da

técnica de cromatografia gasosa:

Tabela 9 – Perfil lipídico do óleo da biomassa úmida da *Scenedesmus sp.*

Ácidos Graxos	Estrutura	Composição %
Ácido Caprílico	8:0	0.11
Ácido Cáprico	10:0	2.17
Ácido Hendecanóico	11:0	0.29
Ácido Undecilênico	11:1	0.31
Ácido Láurico	12:0	0.19
Ácido Mirístico	14:0	0.41
Ácido Miristoléico	14:1	0.27
Ácido Palmítico	16:0	0.06
Ácido Palmitoléico	16:1	1.13
Ácido Margárico	17:0	0.50
<b>Ácido Esteárico</b>	<b>18:0</b>	<b>23.97</b>
Ácido Oléico	18:1	2.54
Ácido Linoléico	18:2	1.86
<b>Ácido Octadecatrienóico</b>	<b>18:3</b>	<b>11.62</b>
<b>Ácido Araquidônico</b>	<b>20:4</b>	<b>15.47</b>
<b>Ácido Gadoléico</b>	<b>20:1</b>	<b>9.65</b>
<b>Ácido Dihomo-<math>\gamma</math>-linoleico</b>	<b>20:3n6</b>	<b>21.82</b>
Ácido Dihomo-( $\alpha$ -)linoleico	20:3n3	1.92
Ácido Eicosapentaenóico	20:5	1.04
Ácido Behênico	22:0	0.27
Ácido Docosanóico	22:1	0.05
Ácido Tricosanóico	23:0	0.49
Ácido Lignocérico	24:0	1.75
Ácido Nervônico	24:1	2.11

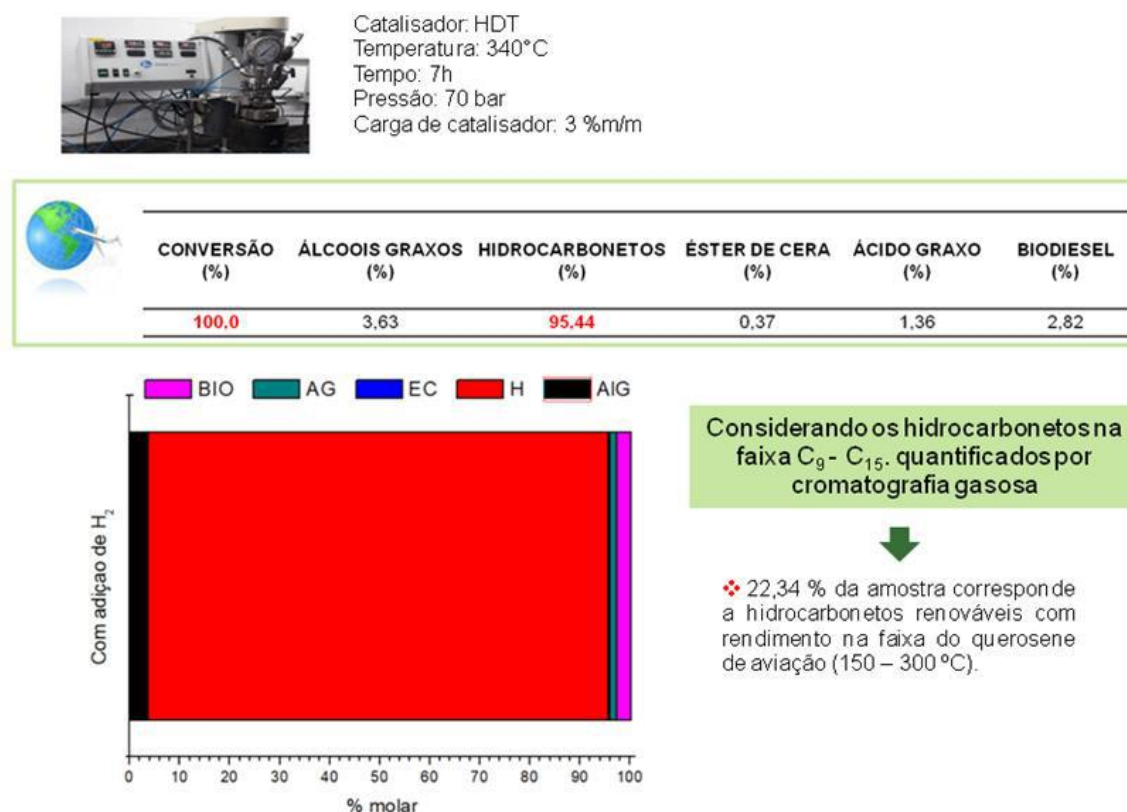
Segundo o perfil lipídico apresentado na tabela anterior, apenas 4,83 % correspondem à

fração com potencial para produzir hidrocarbonetos na faixa C9-C15, ou seja, na faixa do querosene de aviação, ponto que não é muito satisfatório. Verifica-se também que o perfil apresenta a seguinte distribuição de ácidos graxos: 30,21 % de saturados, 16,26 % de monoinsaturados e 53,53 % de poliinsaturados, tendo então um grande potencial de reatividade.

## 4.2. Rotas de Hidroprocessamento

Conforme exposto no item 3.2, o óleo da biomassa úmida da *Scenedesmus* sp. seguiu por duas rotas diferentes, uma com o hidroprocessamento a partir da desoxigenação com adição de hidrogênio, e outra com o hidroprocessamento a partir da desoxigenação com adição de glicerina. Seguem a seguir os resultados de cada uma das rotas realizadas, com suas respectivas condições.

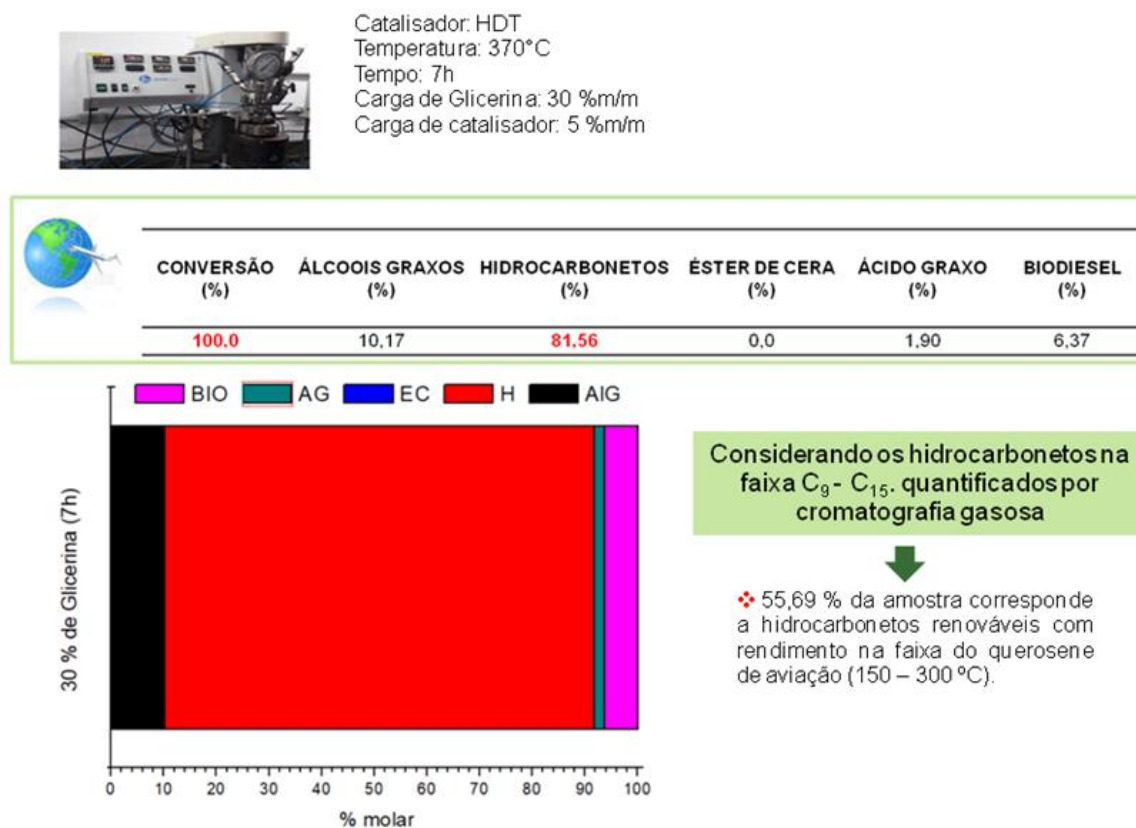
Figura 24 – Rota 1: Hidroprocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com adição de hidrogênio)



Como pode ser observado pela Figura 24, o catalisador utilizado nas condições reacionais selecionadas (temperatura de 340 °C e 7 h), apresentou 100 % de conversão e elevada seletividade na conversão dos ácidos graxos em hidrocarbonetos, atingindo valores próximos de 95,44 %. Contudo, apenas aproximadamente 23 % dos

hidrocarbonetos gerados encontram-se na faixa do querosene de aviação, o que demonstra que esta rota não se demonstrou favorável para a obtenção do biocombustível a partir da microalga de interesse.

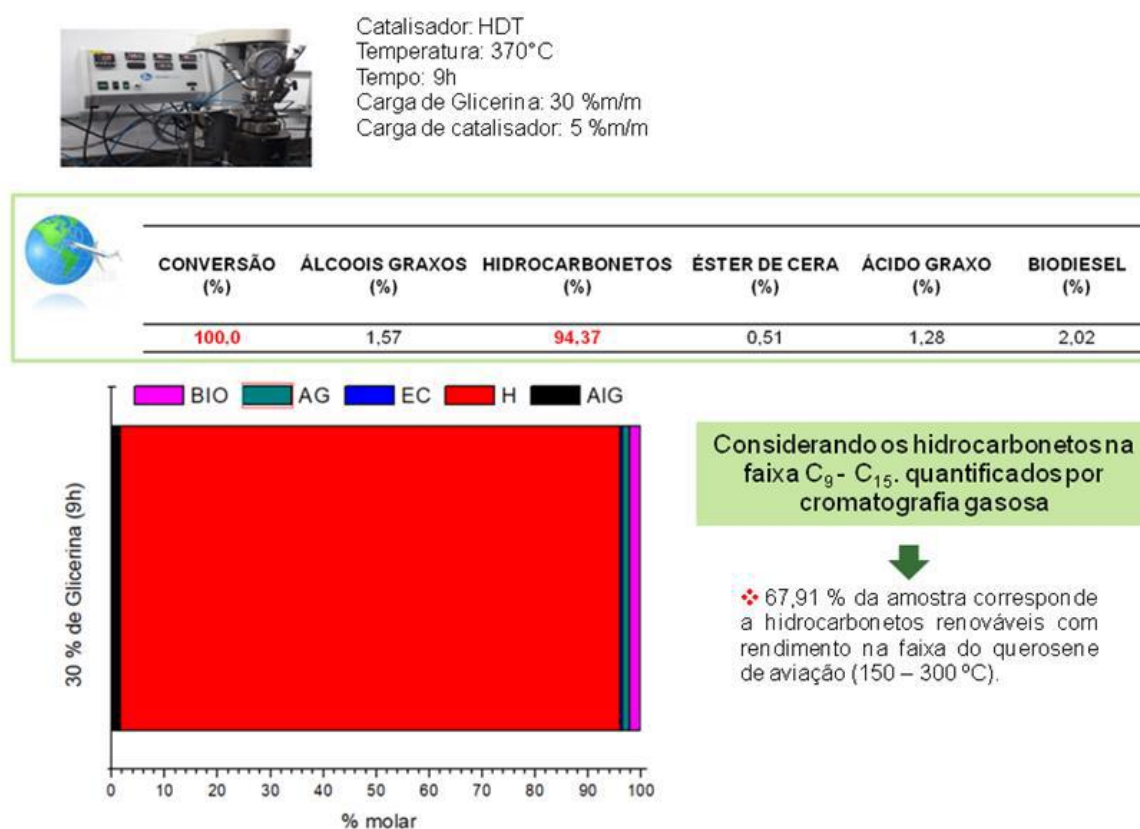
Figura 25 – Rota 2: Hidroprocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina, com tempo reacional de 7 horas)



Já pela Figura 25, também se observou 100 % de conversão da ação do catalisador nas condições reacionais selecionadas (temperatura de 370 °C e 7 h) com uma seletividade de conversão dos ácidos graxos em hidrocarbonetos próxima a 81,56 %. Dessa forma, destaca-se que, embora tal seletividade tenha sido em torno de 14 % menor se comparada com a seletividade obtida pela Rota 1, ela foi capaz de gerar 55,69 % de hidrocarbonetos na faixa desejada de querosene de aviação, mais que o dobro do obtido na primeira rota. Assim, como se obteve um resultado tão promissor já com 81,56 % de hidrocarbonetos convertidos, optou-se por refazer esta rota com o diferencial de se aumentar o tempo reacional de 7 h para 9 h, buscando, com uma reação mais prolongada, uma maior conversão do óleo em hidrocarbonetos, o que possivelmente resultaria numa obtenção maior de hidrocarbonetos na faixa desejada. O resultado desse terceiro processo se observa na Figura 25 a seguir.



Figura 26 – Rota 2: Hidroprocessamento a partir da desoxigenação do óleo (com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina, com tempo reacional de 9 horas)



Por fim, nota-se que a premissa adotada anteriormente foi confirmada. Para uma conversão de 100 %, obteve-se agora a geração de 94,37 % de hidrocarbonetos renováveis, dos quais 67,91 % desses hidrocarbonetos estão na faixa de C<sub>9</sub> – C<sub>15</sub> característica do querosene de aviação, demonstrando sob estas condições um resultado satisfatório na utilização do óleo de microalgas para a produção desses hidrocarboneto. Destaca-se que para tal resultado não houve a adição de hidrogênio, cujo custo para a sua utilização é bem superior se comparado com o preço da glicerina utilizada, que por sua vez melhora a transferência de calor e massa, favorecendo ainda mais este processo, embora tenha necessitado de uma maior temperatura e mais tempo reacional.

#### 4.3. Caracterização do Produto do Hidroprocessamento

O produto obtido pela Rota 2 com 9 horas de tempo reacional teve sua composição determinada pela Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), realizada pelo CENPES. Tal análise se baseia nos espectros de RMN do <sup>13</sup>C e do <sup>1</sup>H.

Assim, a partir da interpretação e integração do espectro RMN de <sup>13</sup>C e por meio da seguinte equação, foi possível determinar o tamanho médio de cadeias e o % de CH<sub>3</sub> de

ramificação, cujos resultados estão compilados na Tabela 10.

**Cálculos:**

$$\% \text{CH}_3 \text{ de ramificação} = \left( \frac{\text{Área CH}_3 \text{ Ramificação}}{\text{Área Total do Espectro}} \right) \times 100$$

$$\text{Tamanho Médio da cadeia (expresso em n}^\circ \text{ de carbonos)} = \left( \frac{\text{Área CH}_2 \text{ Total}}{\frac{\text{Área CH}_3 \text{ Terminal}}{2}} \right) + 2$$

**Legenda:**

% CH<sub>3</sub> de ramificação = % molar de carbonos metílicos em ramificação

Área CH<sub>3</sub> Ramificação = Área da região de 19,7 ppm + Área da região de 11 ppm

Área CH<sub>2</sub> Meio de cadeia = Área do pico em 29,7 ppm

Área CH<sub>3</sub> Terminal = Área do pico a 14,1 ppm

Área CH<sub>2</sub> Total = Área do pico a 29,7 ppm + Área do pico a 22,7 ppm + Área do pico a 31,2 ppm

*Tabela 10 - Tamanho Médio da cadeia (TMC) e % CH<sub>3</sub> molar de ramificação por RMN de <sup>13</sup>C (Fonte: CENPES)*

<b>Amostra</b>	<b>TMC</b>	<b>% CH<sub>3</sub> Ramificação</b>
BioQAV produzido a partir do óleo de <i>Scenedesmus</i> sp. pela Rota 2 com 9 horas	14	5,95

O % de CH<sub>3</sub> de ramificação é utilizado para comparar o grau de ramificação entre amostras, de forma que quanto maior o % molar de CH<sub>3</sub> de ramificação, maior o grau de ramificação da amostra. Assim, observa-se que o Bioquerosene obtido apresenta um tamanho médio de alcanos lineares de 14 átomos de carbono, com um baixo grau de ramificação nas cadeias. Embora a fração apolar obtida a partir da biomassa úmida da microalga fosse composta em sua maior parte (em torno de 83 %) por ácidos graxos de C18 – C20, com apenas 4,83 % de ácidos graxos já na faixa do querosene de aviação de C9 – C15, foi-se capaz de se obter, como visto no item anterior, 67,91 % de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação, possivelmente porque durante a etapa de desoxigenação, com as reações de descarbolinação e descarboxilação, ocorrem

quebras das cadeias dos hidrocarbonetos e assim suas conseqüentes reduções, de forma que as cadeias de C18 ou mais que antes prevaleciam em maior quantidade acabaram sendo quebradas, originando em sua maior quantidade hidrocarbonetos em torno do C14, como pode ser observado pelo resultado do RMN, resultando assim em um produto justamente na faixa de interesse de C9-C15.

A partir da interpretação e integração dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foi possível obter a composição descrita na Tabela 11, junto da composição complementar na Tabela 12 a partir novamente dos espectros de RMN de  $\text{CH}_3$ .

Tabela 11 - % Molar por tipos de hidrogênios na amostra por RMN de  $^1\text{H}$  (Fonte: CENPES)

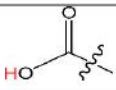
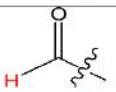

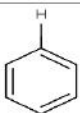
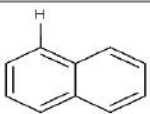
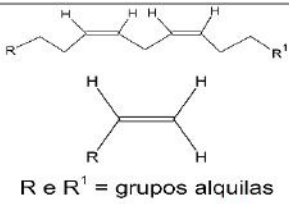
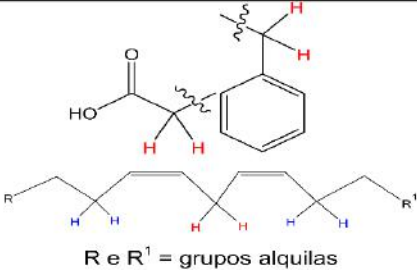
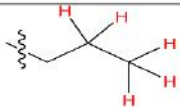
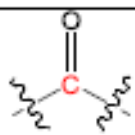
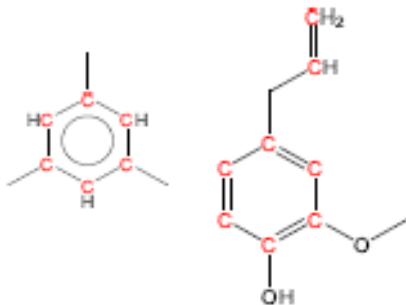
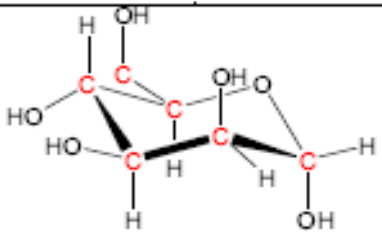
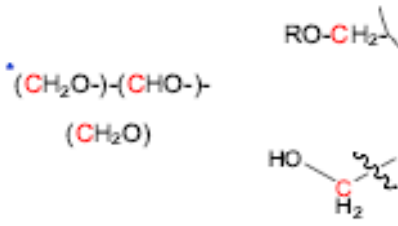
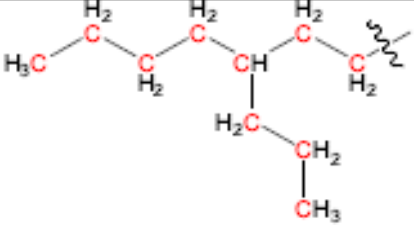
Assinalamento RMN de $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm)	Exemplo de unidades estruturais	% molar Bioqav - HC - 19-022042-29
Ác. carboxílico	13,30 a 11,00		< 0,1
Aldeídos	11,00 a 8,25		< 0,1
Aromáticos Totais	8,25 a 6,00		3,9
Mono-aromáticos	7,10 – 6,00		2,6
Di + poli-aromáticos	8,25 – 7,24		1,3
Alquenos	6,00 a 4,20	 R e R <sup>1</sup> = grupos alquilas	0,2
Alifáticos Alfa a: carbonila/carboxila, olefina e aromáticos	4,20 a 2,00	 R e R <sup>1</sup> = grupos alquilas	11,2
Alifáticos	2,00 a 0,00		84,7

Tabela 12 - % Molar por tipos de carbonos na amostra por RMN de  $CH_3$  (Fonte: CENPES)

Assinalamento RMN de $^{13}C$	$\delta$ (ppm)	Exemplo de unidades estruturais	% molar Bioqav - HC - 19-022042-29
Carbonilas / carboxilas	215 a 163		0,5
Aromáticos / olefinicos	163 a 103		18,2
Ciclooxigenados	103 a 73		<0,5
Éteres / hidroxi	73 a 49		<0,5
Alquílicos	49 a 1		81,3

\*Carbonos da glicerina livre ou da glicerina "ligada"

A partir das tabelas 11 e 12, observa-se que o bioquerosene produzido possui da ordem de 4 % molar de hidrogênios aromáticos, com maior parte em estruturas mono aromáticas, sendo mais estáveis pela ressonância, e da ordem de 18 % molar de carbonos insaturados, apresentando assim uma composição destes dentro da norma desejada, minimizando impactos ambientais mais severos. Além disso, destaca-se uma pequena quantidade de carbonila/carboxila, indo de encontro com a possibilidade da obtenção do bioquerosene citada anteriormente pelas etapas do hidrocessamento de

desoxigenação e craqueamento consequente, e também uma pequena quantidade de olefinas, minimizando a ocorrência da formação de coque depositado no catalisador ou no motor, o que seria prejudicial para a eficiência do combustível.

## Capítulo 5: Conclusões

Diante do exposto neste estudo, foi possível propor uma nova rota promissora de produção de bioquerosene de aviação a partir da biomassa úmida de microalgas, com um processo já utilizado industrialmente, apresentando assim etapas semelhantes às já utilizadas para matérias-primas convencionais, o que exigiria baixas mudanças na estrutura industrial presente atualmente caso passe a ser fabricada em maior escala. Dessa forma, a utilização dessa biomassa apresentou diversos pontos positivos, mas também alguns pontos a serem trabalhados.

Para preparo da biomassa antes de entrar no homogeneizador, o uso das peneiras de aço foi de extrema importância, pois os grumos formados pelo processo de floculação na UFRN faziam com que a bomba estivesse puxando de maneira irregular e causando o entupimento do homogeneizador. Além disso, o ajuste do teor de umidade auxiliou na fluidificação da biomassa e regularizou o fluxo pelo equipamento, tornando-o constante. O homogeneizador projetado atende aos requisitos desejados de rompimento celular.

Embora demonstradamente capaz de gerar o produto de interesse, o óleo bruto obtido pela microalga *Scenedesmus* sp. apresenta características que dificultam sua aplicabilidade direta, como o elevado teor de nitrogênio e metais, os quais contribuem na desativação acelerada do catalisador utilizado no processo de conversão, diminuindo sua eficiência e levando à substituição do mesmo com maior frequência, aspecto que aumentaria a quantidade do catalisador necessário. Tem-se como consequência um aumento do tempo de produção e encarecimento do processo, inviabilizando sua aplicação em escala industrial.

A composição do óleo permite a compreensão da origem dessas dificuldades, tendo em vista a alta concentração de clorofila, ácidos graxos livres e fosfolipídeos, bem maiores se comparados com as respectivas concentrações nos óleos das oleaginosas comumente utilizadas. Embora haja o interesse na extração desses componentes para melhorar a qualidade do óleo bruto e se obter subprodutos que também possam ser vendidos ao mercado, tornar-se-ia inviável o processo de obtenção de hidrocarbonetos em quantidade satisfatória, devido não só à presença de apenas 30 % de triglicerídeos no óleo da *Scenedesmus* sp., como também pelo elevado custo para essa purificação.

A análise da viabilidade técnica de uso do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp. como matéria-prima para bioquerosene indica que o perfil lipídico dessa matéria-prima

apresenta apenas 4,83 % de ácidos graxos na faixa C9 - C15, apresentando inicialmente um baixo indicativo de potencial na faixa do querosene de aviação.

O método de cromatografia gasosa utilizado na identificação e quantificação dos hidrocarbonetos renováveis produzidos mostrou-se eficiente. Na quantificação do rendimento da fração própria, destinada a bioquerosene de aviação, observou-se uma maior concentração de lipídios com cadeias acima de 18 átomos de carbono, que por sua vez, ao passarem pelo processo de hidrocessamento, devido às reações de descarbonilação, descarboxilação e hidrocraqueamento, foram convertidos em hidrocarbonetos menores que se adequam à faixa do bioquerosene de aviação, tendo uma média de C14. Dessa forma, demonstrou-se possível a obtenção de hidrocarbonetos de interesse a partir dessa matéria-prima pelo processo de hidrocessamento, cuja melhor eficiência veio na rota com produção de hidrogênio in-situ a partir de glicerina, o que pode chegar a baratear o processo, tendo em vista o maior custo do hidrogênio, embora seja necessário um estudo de custos para se confirmar esta informação.

A seleção do catalisador bimetálico de níquel/molibdênio suportado em alumina a partir da revisão bibliográfica confirmaram a alta eficiência na conversão de triglicérides e ácidos graxos e elevada seletividade à produção de hidrocarbonetos (superior a 94 % na rota com melhor obtenção dos hidrocarbonetos na faixa de interesse).

Os resultados obtidos corroboram a complexidade da composição do óleo bruto da microalga *Scenedesmus* sp. como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene de aviação. Embora tenha-se obtido um rendimento próximo a 70 %, a composição do óleo bruto obtido se demonstra a maior dificuldade para o processo, sendo amplamente diferente dos óleos brutos convencionais. Afirma-se por fim a necessidade de se estudar condições severas para um refino prévio do óleo bruto, a fim de se obter uma matéria-prima de maior qualidade, que aí sim possa ser transformada em biocombustíveis com a qualidade exigida pela ANP.

## Capítulo 6: Referências Bibliográficas

- [1] CGEE, Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafios – Brasília: Centro de Gestão de Estudos Estratégicos, 2010. CGEE: Brasília. Impresso em 2010.
- [2] Ranucci, Carolline R. Transesterificação seguida de destilação para a obtenção de bioquerosene de pinhão manso, babaçu e palmiste. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2015 (Dissertação).
- [3] Liu G., Yan B., Chen G. Technical review on jet fuel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 25, p. 59-70, 2013.
- [4] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>Dados estatístico de produção nacional de derivados de petróleo – Acessado em 13 de setembro de 2019
- [5] Palauro, Gustavo R. Caracterização do mercado de combustível de aviação: um estudo de organização industrial. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2015 (Dissertação)
- [6] Brasil. Presidência da República – Casa Civil. Lei 12.490 de 16.09.2011. Disponível em <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2011-2014/2011/Lei/L12490.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2011/Lei/L12490.htm)>. Acessado em 5 de outubro de 2019
- [7] Cantarella H., Nassar A., Cortez L. e Junior R. Potencial feedstock for renewable aviation fuel in Brazil. Environmental Development, v.15, p. 52-63, 2015
- [8] Querino, Victor S. Balanço de massa e energia em uma planta de produção de bioquerosene. Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2014 (Dissertação)
- [9] Oliveira, Adriana T. Babaçu: Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo. Universidade Federal do Tocantins.
- [10] Silva, Miriam R. Distribuição do babaçu e sua relação com os fatores geoambientais na bacia do rio cocal, estado de Tocantins. Universidade de Brasília. Brasília, 2008. (Dissertação)
- [11] Hari, T.K., Yaakob Z., Binitha N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges, v.42, p. 1234-1244, 2015.
- [12] Roitman, T. Perspectivas e propostas de inserção de bioquerosene de aviação no transporte aéreo de passageiros no Brasil. COPPE – UFRJ. Rio de Janeiro, 2018.



- [13] Araújo, P.H. Obtenção de bioquerosene de aviação “ Drop in” por pirólise rápida e desoxigenação catalítica a partir do licuri (*Syagrus coronata*). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2014.
- [14] Chen, L.; Li, H.; Fu, J.; Miao, C.; LV, P.; Yuan, Z. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst. *Catalysis Today*, v. 259, p. 266–276, 2016.
- [15] Pattanaik, B. P.; Misra, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 545-557, 2017.
- [16] Šimacek, P.; Kubicka, D.; Šebor, G.; Pospisil, M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*, v. 88, p. 456–460, 2009.
- [17] Galadima, A.; Muraza, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 29, p. 12-23, 2015.
- [18] Kordulis, C.; Bourikas, K.; Gousi, M.; Kordouli, E.; Lycourghiotis, A. Desenvolvimento de catalisadores à base de níquel para a transformação de triglicérides naturais e compostos relacionados em diesel verde: uma revisão crítica. *Catálise Aplicada B: Ambiental*, v. 181, p. 156-196, 2016.
- [19] Guisnet, M., Ribeiro, F. R., Zeólitos, um nanomundo a serviço da catálise. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [20] O. Senol, T. R. Viljava and A. O. I. Krause, *Appl. Catal. A: General*, 2007, 326, 236. O. Senol, T. R. Viljava and A. O. I. Krause, *Catal. Today*, 2005, 106, 186.
- [21] Foster, A. J.; Do, P. T. M.; Lobo, R. F. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol. *Topics in Catalysis*, v. 55, p. 118-128, 2012.
- [22] Song, C., *Catalysis Today*. 86 (2003) 211-263.
- [23] Babich, I. V., Moulijn, J. A., *Fuel* 82. (2003) 607-631.
- [24] HACHEMI, I.; JENIŠTOVÁ, K.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; ERÄNEN, K.; HEMMING, J. MURZIN, D. YU. Comparative study of sulfur-free nickel and

palladium catalysts in hydrodeoxygenation of different fatty acid feedstocks for production of biofuels. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, p. 1476–1487, 2016.

[25] NIKUL'SHIN, P. A.; SAL'NIKOV, V. A.; PIMERZIN, AL. A.; EREMINA, YU. V.; KOKLYUKHIN, A. S.; TSVETKOV, V. S.; PIMERZIN, A. A. Co-hydrotreating of straight-run diesel fraction and vegetable oil on Co(Ni)-PMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Petroleum Chemistry*, v. 56, n. 1, p. 56-61, 2016.

[26] WANG, M.; HE, M.; FANG, Y.; BAEYENS, J.; TAN, T. The Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed hydrodeoxygenation of FAME to aviation fuel. *Catalysis Communications*, v. 100, p. 237-241, 2017.

[27] HERMIDA, L.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1223-1233, 2015.

[28] BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KALOGIANNI, A.; PILAVACHI, P. A. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7658–7660, 2010b.

[29] BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KALOGIANNI, A.; PILAVACHI, P. A. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6651–6656, 2010a.

[30] ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; KUMAR, R.; JOSHI, RAKESH.; KUMAR, R.; SIBI, M. G.; SINGH, H.; SINHA, A. K. Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation biokerosene production. *Fuel Processing Technology*, v. 151, p. 50-58, 2016.

[31] PATTANAIK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 545-557, 2017.

[32] KUBIČKA, D. & HORÁČEK, J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. *Applied Catalysis A: General*, v. 394, p. 9-17, 2011.

- [33] KWON, K. C.; MAYFIELD, H.; MAROLLA, T.; NICHOLS, B.; MASHBURN, M. Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels. *Renew Energy*, v. 36, p. 907-915, 2011.
- [34] GOSSELINK, R. W.; HOLLACK, S. A. W.; CHANG, S.; HAVEREN, J.; JONG, K. P.; BITTER, J. H.; ES, D. S. Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oil and related model compounds. *ChemSusChem*, v. 6, p. 1576-1594, 2013.
- [35] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível <[http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/70491356/do1-2019-04-08-resolucao-n-778-de-5-de-abril-de-2019-70491250](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/70491356/do1-2019-04-08-resolucao-n-778-de-5-de-abril-de-2019-70491250)> Resolução 778 – Acessado em 20 de abril de 2020.
- [36] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível <<http://www.anp.gov.br/noticias/4300-debate-regras-combustiveis-aviacao>> Debate regras combustíveis de aviação – Acessado em 24 de abril de 2020.
- [37] Santos, Joselene R. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e mistura binárias. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.
- [38] CHARY, K.V.R.; RAO, P.V.R.; RAO, V.V., Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina, *Catalysis Communications*, V.9, p.886 – 893, 2008.
- [39] Biocombustíveis no Brasil - Fundamentos, Aplicações e Perspectivas . Organizador: Carlos Augusto G. Perlingeiro – Escola de Química-UFRJ. Synergia Editora. 2014.
- [40] Gonçalves, Jussara A. Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióbico para produção de biodiesel. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- [41] Zinani, Bruno M. Proposta de implantação de estação de recolhimento e tratamento primário de óleos e gorduras residuais (OGR). Tecnologias para produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2018.
- [42] Guitierrez-Antonio, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p.709-729, 2017.

## Capítulo 7: Apêndice

Tabela I - Especificação do QAV-I e QAV-C (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS		
			ABNT NBR	EI	ASTM
<b>APARÊNCIA</b>					
Aspecto	-	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	14954 (2)		D4176 (2)
Cor (3)	-	Anotar	14921 -		D156 D6045
Partículas contaminantes, máx. (4)	mg/l	1,0	-	IP 423 IP 216	D5452 D2276
<b>COMPOSIÇÃO</b>					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	IP 354	D3242
Aromáticos, máx. (5)	% volume	25,0	14932	IP 156	D1319
	% volume	26,5	-	IP 436	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	14533	IP 336	D126 6 D262 2 D429 4 D545 3
Enxofre mercaptídico, máx. ou Ensaio Doctor (6)	% massa	0,0030	6298	IP 342	D3227
	-	negativo	5275		D4952
<b>COMPONENTES NA EXPEDIÇÃO DA REFINARIA PRODUTORA (7)</b>					
Fração hidroprocessada	% volume	anotar	-	-	-
Fração severamente hidroprocessada (8)	% volume	anotar	-	-	-
<b>VOLATILIDADE</b>					
Destilação	°C		9619	IP 123 (9) IP 406 (10)	D86 (9) D2887 (10) D7345 (10) D7344 (10)
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		anotar	-	-	-
10% vol. recuperados, máx.		205,0	-	-	-
50% vol. recuperados		anotar	-	-	-

90% vol. recuperados		anotar	-	-	-
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0	-	-	-
Resíduo, máx.	% volume	1,5	-	-	-
Perda, máx. (11)	% volume	1,5	-	-	-
Ponto de fulgor, mín. (12)	°C	38,0	7974	IP 170 IP 523	D56 D93 D3828
Massa específica a 20°C	kg/m3	771,3 - 836,6	7148 14065	IP 160 IP 365	D1298 D4052
<b>FLUIDEZ</b>					
Ponto de congelamento, máx. (13)	°C	- 47	7975	IP 16 IP 435 IP 529 IP 528	D2386 D5972 D7153 D7154
Viscosidade a -20°C, máx.	mm²/s	8,0	10441	IP 71 (14)	D445 (14) D7042 (14) D7945
<b>COMBUSTÃO</b>					
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/kg	42,8	-	IP 12	D4529 D3338 D4809
Ponto de fuligem, mín. ou Ponto de fuligem, mín. e Naftalenos, máx. (15)	mm	25,0	11909	IP 598	D1322
	mm % volume	18,0 3,00	11909	IP 598	D1322 D1840
<b>CORROSÃO</b>					
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.	-	1	14359	IP 154	D130
<b>ESTABILIDADE</b>					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 260°C					
queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0			
depósito no tubo (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)	-	IP 323	D3241
Depósito no tubo - método instrumental, máx. (16) (18)		85			
<b>CONTAMINANTES</b>					
Goma atual, máx. (19)	mg/100 ml	7	14525	IP 540	D381
Chumbo, máx. (40)	g/l	0,005	-	-	D3237
<b>Índice de separação de água, MSEP (20)</b>					
com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70	-	-	D3948 D7224 (39)
sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85	-	-	D3948

CONDUTIVIDADE					
Condutividade elétrica (21)	pS/m	50 - 600	-	IP 274	D2624
LUBRICIDADE					
Lubricidade, BOCLE máx. (22)	mm	0,85	-	-	D5001
ADITIVOS (23)			-	-	-
Antioxidante, máx. (24)	mg/l	24,0	-	-	-
Desativador de metal (aditivção inicial), máx. (25)	mg/l	2,0	-	-	-
Desativador de metal (aditivção cumulativa), máx. (25)	mg/l	5,7	-	-	-
Dissipador de cargas estáticas, (aditivção inicial) máx. (26)	mg/l	3,0	-	-	-
Dissipador de cargas estáticas, (aditivção cumulativa), máx. (26)	mg/l	5,0	-	-	-
Inibidor de formação de gelo	% volume	0,07- 0,15	-	-	-
Detector de vazamentos, máx. (27)	mg/kg	1,0	-	-	-
Melhorador da lubricidade, máx. (28)	mg/l	23	-	-	-
ENSAIOS COMPLEMENTARES (29)					
Teor de biodiesel, máx. (30)	mg/kg	50	-	IP 583 IP585 IP 590 IP 599	D7797
Aditivo redutor de arrasto em dutos (DRA), máx.	µg/l	72	-	-	D7872

Tabela II - Requisitos adicionais da especificação do QAV-C (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
COMPOSIÇÃO					
Aromáticos, mín. (31)	% volume	8,0	14932	IP156	D1319
		8,4	-	IP436	D6379
VOLATILIDADE					
Destilação					
T50 (50% vol. Recuperados) - T10 (10% vol. Recuperados), °C, mín.	°C	15,0	9619	IP123 (9) IP406 (10)	D2887 (10) D86 (9)
T90 (90% vol. Recuperados) - T10 (10% vol. Recuperados), °C, mín.		40,0			
LUBRICIDADE					
Lubricidade, BOCLE, máx.	mm	0,85	-	-	D5001

**FLUIDEZ**

Viscosidade a -40 °C, máx. (32)	mm <sup>2</sup> /s	12	10441	IP 71 (14)	D445 (14) D7945
---------------------------------	--------------------	----	-------	------------	--------------------

Tabela III - Requisitos adicionais da especificação do QAV-1 formulado a partir do coprocessamento de mono-, di- e triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres de ácidos graxos (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
<b>ESTABILIDADE</b>					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 280°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0			
Depósito no tubo - método visual (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)		323	D3241
Depósito no tubo - método instrumental, máx. (16) (18)	-	85			
<b>FLUIDEZ</b>					
Viscosidade a -40 °C, máx.	mm <sup>2</sup> /s	12	10441	IP171	D445 D7945
Ésteres e ácidos graxos não convertidos, máx.	mg/kg	15	-	583	D7797

Tabela IV - Especificação dos querosenes de aviação alternativos SPK-FT e SPK-HEFA (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
<b>COMPOSIÇÃO</b>					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015		354	D3242
<b>VOLATILIDADE</b>					
Destilação Física					
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	°C	anotar	9619 (9)	123 (9)	D86 (9) D7345 (10)
10% vol. recuperados, máx.		205,0			
50% vol. recuperados		anotar			
90% vol. recuperados		anotar			
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0			
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín.		22,0			
Resíduo, máx.	% volume	1,5			
Perda, máx. (11)					
Destilação Simulada					
10% vol. Recuperados (T10)	°C	anotar	-	406	D2887
50% vol. Recuperados (T50)					
90% vol. Recuperados (T90)					
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.					



Ponto de fulgor (12), mín.	°C	38,0	7974	170 523	D56 D3828
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	725,9 - 766,2	7148 14065	160 365	D1298 D4052
<b>FLUIDEZ</b>					
Ponto de congelamento (13), máx.	°C	- 40,0	7975	16 435 529 528	D2386 D5972 D7153 D7154
<b>ESTABILIDADE</b>					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 325°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0			
Depósito no tubo - método visual (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)	-	323	D3241
Depósito no tubo - método instrumental (16) (18), máx.	-	85			
<b>CONTAMINANTE</b>					
Goma atual, máx. (19) (33)	mg/100 ml	7,0	14525	540	D381
Teor de biodiesel, máx. (33)	mg/kg	5	-	585 590	-
<b>ADITIVOS</b>					
Antioxidante (34) (35)	mg/l	17,0 a 24,0	-	-	-
<b>COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS</b>					
Cicloparafinas, máx.	%(m/m)	15	-	-	D2425
Aromáticos, máx.	%(m/m)	0,5	-	-	D2425
Parafinas	%(m/m)	anotar	-	-	D2425
Carbono e hidrogênio, mín.	%(m/m)	99,5	-	-	D5291
<b>COMPOSIÇÃO DE NÃO-HIDROCARBONETOS</b>					
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	379	D4629
Água, máx.	mg/kg	75	-	438	D6304
Enxofre, máx. (36)	mg/kg	15	-	-	D5453 D2622
Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), máx. (37)	mg/kg	0,1 por metal	-	-	D7111 UOP 389
Halogênios, máx.	mg/kg	1	-	-	D7359

Tabela V - Especificação do querosene de aviação alternativo SIP (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
<b>COMPOSIÇÃO</b>					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	354	D3242
Hidrocarbonetos saturados, mín.	% (m/m)	98	-	-	D7974

Farnesano, mín.	% (m/m)	97	-	-	D7974
Hexahidroxifarnesol, máx.	% (m/m)	1,5	-	-	D7974
Olefinas, máx.	mgBr <sub>2</sub> /100 g	300	-	299	D2710
Aromáticos, máx.	% (m/m)	0,5	-	-	D2425
Carbono e hidrogênio, mín.	% (m/m)	99,5	-	-	D5291
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	379	D4629
Água, máx.	mg/kg	75	-	438	D6304
Enxofre (36), máx.	mg/kg	2	-	-	D5453 D2622
Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V e Zn), máx.	mg/kg	0,1 por metal	-	-	UOP389 D7111
Halogênios, máx.	mg/kg	1 por halogênio	-	-	D7359
<b>VOLATILIDADE</b>					
<b>Destilação Física</b>					
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	°C	anotar	9619 (9)	123 (9)	D86 (9)
10% vol. recuperados, máx.		250,0			
50% vol. recuperados		anotar			
90% vol. recuperados		anotar			
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		255,0			
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, máx.		5,0			
Resíduo, máx.	% volume	1,5			
Perda, máx. (11)					
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	-	34 523	D93 D3828
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	761,2 - 776,3	7148 14065	160 365	D1298 D4052
<b>FLUIDEZ</b>					
Ponto de congelamento (12), máx.	°C	- 60,0	7975	435 529 528 16	D2386 D5972 D7153 D7154
<b>ESTABILIDADE</b>					
<b>Estabilidade térmica 2,5h - mín. 355°C</b>					
Queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0		323	D3241
Depósito no tubo - método visual (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)			
Depósito no tubo - método instrumental (16) (18), máx.	-	85			

CONTAMINANTE					
Goma atual, máx. (19)	mg/100 mL	7	14525	540	D381
Índice de separação de água, MSEP sem dissipador de cargas estáticas, mín.		85	-	-	D3948
COMBUSTÃO					
Entalpia de combustão (38), mín.	MJ/kg	43,5	-	-	D3338 D4809
ADITIVOS					
Antioxidante (34) (35)	mg/l	17,0 a 24,0	-	-	-

Tabela VI- Especificação do querosene de aviação alternativo SPK/A (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
COMPOSIÇÃO					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	354	D3242
Teor de aromáticos, máx.	% volume	20	-	156	D1319
		21,2	-	436	D6379
VOLATILIDADE					
Destilação Física					
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	°C	anotar	-	123 (9)	D86 (9)
10% vol. recuperados, máx.		205,0			
50% vol. recuperados		anotar			
90% vol. recuperados		anotar			
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0			
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín.		22,0			
Resíduo, máx.	% volume	1,5			
Perda, máx. (11)					
Destilação Simulada					
10% vol. Recuperados (T10)	°C	anotar	-		D2887
50% vol. Recuperados (T50)					
90% vol. Recuperados (T90)					
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.					
Ponto de fulgor (12), mín.	°C	38,0	7974	170 523	D56 D3828
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	751,1 - 796,5	7148 14065	160 365	D1298 D4052

FLUIDEZ					
Ponto de congelamento (13), máx.	°C	- 40,0	7975	16 435 529 528	D2386 D5972 D7153 D7154
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 325°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0			
Depósito no tubo - método visual (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)	-	323	D3241
Depósito no tubo - método instrumental (16) (18), máx.		85			
CONTAMINANTE					
Goma atual, máx. (19)	mg/100 ml	4,0	14525	540	D381
Índice de separação de água, MSEP sem dissipador de cargas estáticas, mín.	mg/100ml	90	-	-	D3948
ADITIVOS					
Antioxidante (34) (35)	mg/l	17,0 a 24,0	-	-	-
COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS					
Cicloparafinas, máx.	%(m/m)	15	-	-	D2425
Aromáticos, máx.	%(m/m)	20	-	-	D2425
Parafinas	%(m/m)	anotar	-	-	D2425
Carbono e hidrogênio, mín.	%(m/m)	99,5	-	-	D5291
COMPOSIÇÃO DE NÃO-HIDROCARBONETOS					
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	379	D4629
Água, máx.	mg/kg	75	-	438	D6304
Enxofre, máx. (36)	mg/kg	15	-	-	D5453 D2622
Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), máx.	mg/kg	0,1 por metal	-	-	D7111 UOP 389
Halogênios, máx.	mg/kg	1	-	-	D7359

Tabela VII - Especificação do Querosene de aviação alternativo SPK-ATJ (1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	EI	ASTM
COMPOSIÇÃO					
Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	354	D3242
VOLATILIDADE					

Destilação Física					
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		anotar			
10% vol. recuperados, máx.		205,0			
50% vol. recuperados		Anotar			
90% vol. recuperados	°C	Anotar			
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0		123 (9)	D86 (9)
(90% vol. Recuperados) T90 - (10% vol. Recuperados) T10, mín.		21,0			
Resíduo, máx.					
Perda, máx. (11)	% volume	1,5			
Ponto de fulgor, mín. (12)	°C	38,0	7974	170 523	D56 D3828
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	725,9 - 766,2	7148 14065	160 365	D1298 D4052
FLUIDEZ					
Ponto de congelamento (13), máx.	°C	- 40,0	7975	16 435 529 528	D2386 D5972 D7153 D7154
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica 2,5h - mín. 325°C					
Queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0			
Depósito no tubo - método visual (16) (17)	-	<3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)		323	D3241
Depósito no tubo - método instrumental, máx. (16) (18)	-	85			
ADITIVOS					
Antioxidante (34) (35)	mg/l	17,0 a 24,0	-	-	-
COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS					
Cicloparafinas, máx.	% (m/m)	15	-	-	D2425
Aromáticos, máx.	% (m/m)	0,5	-	-	D2425
Parafinas	% (m/m)	anotar	-	-	D2425
Carbono e hidrogênio, mín.	% (m/m)	99,5	-	-	D5291
COMPOSIÇÃO DE NÃO-HIDROCARBONETOS					
Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	379	D4629
Água, máx.	mg/kg	75	-	438	D6304
Enxofre, máx. (36)	mg/kg	15	-	-	D5453 D2622
Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), máx.	mg/kg	0,1 por metal	-	-	D7111 UOP 389
Halogênios, máx.	mg/kg	1	-	-	D7359