

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Andressa Christine Dutra da Silva



UMA REVISÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE
AVIAÇÃO A PARTIR DE BIOETANOL VIA ROTA ATJ

RIO DE JANEIRO

2023

Andressa Christine Dutra da Silva

UMA REVISÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO A
PARTIR DE BIOETANOL VIA ROTA ATJ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Yordanka Reyes Cruz

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

S586r Silva, Andressa Christine Dutra da
UMA REVISÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE
AVIAÇÃO A PARTIR DE BIOETANOL VIA ROTA ATJ /
Andressa Christine Dutra da Silva. -- Rio de
Janeiro, 2023.
75 f.

Orientadora: Yordanka Reyes Cruz.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2023.

1. SPK-ATJ. 2. Bioquerosene de Aviação. 3.
Bioetanol. I. Cruz, Yordanka Reyes, orient. II.
Título.

Andressa Christine Dutra da Silva

UMA REVISÃO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO A
PARTIR DE BIOETANOL VIA ROTA ATJ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado em 9 de janeiro de 2023.

Yordanka Reyes Cruz, D.Sc., UFRJ

Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc., UFRJ

Gisel Chenard Diaz, D.Sc., UFRJ

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, que sempre foi e será meu refúgio e fortaleza.

Aos meus pais, Nilson Simião da Silva e Wiliany Oliveira Dutra da Silva, que me ensinaram o que é o amor e o perdão, apoiaram minhas decisões e fizeram tudo que fosse do alcance deles para que eu me sentisse acolhida em momentos difíceis.

À minha madrinha, Érika Viviane Dutra Chimara, que é uma segunda mãe para mim.

Ao meu namorado, Rafael Xavier de Almeida, que durante os últimos períodos da faculdade soube me passar tranquilidade e dar muito apoio nos momentos em que estive cansada.

Ao meu irmão, Luís Octávio Dutra da Silva, que é a pessoa que me acompanhou desde bebê até os dias de hoje e, por ter uma idade próxima, muitas histórias só nós dois entendemos devido a nos mudarmos tanto de cidade durante a infância e adolescência.

Aos professores da Escola de Química, pelos ensinamentos ao longo da graduação que foram além da sala de aula, por isso, a profissional que estou me tornando é fruto da dedicação e do amor ao magistério que eles tiveram. Em especial, à minha orientadora, Yordanka Reyes Cruz, que aceitou me orientar e apoiar durante esse momento da formação, por saber passar seus conhecimentos de maneira clara e, por fim, ser muito dedicada.

Aos meus amigos que entenderam que durante todos esses anos de faculdade, precisei muitas vezes me ausentar de encontros para estudar para provas, trabalhos e até seminários, o que foi essencial para minha formação.

“E quando o nó cegar
Deixa desatar em nós
Solta a prosa presa
A luz acesa
Já se abre um sol em mim maior”
(O Teatro Mágico)

RESUMO

SILVA, Andressa Christine Dutra da. **Uma Revisão sobre a Produção de Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via Rota ATJ**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

No presente trabalho apresentou-se uma Revisão sobre a Produção de Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via Rota ATJ. Atualmente, o setor de aviação mostra-se como fundamental para a movimentação econômica do país e ainda tende ao crescimento, visto que o mesmo permite o transporte de carga e pessoas de forma mais cômoda e rápida. Com essa propensão, tornou-se importante a busca por combustíveis de origem renovável e rotas sintéticas de tecnologia verde a fim de diminuir os impactos ambientais, e aumentando a sustentabilidade. Com isso, neste trabalho, o produto Querosene de Aviação é apresentado com sua definição, composição, propriedades, relevância no mercado brasileiro, tecnologia de produção a partir de combustível fóssil e rotas tecnológicas do Querosene de Aviação Alternativo regidas pela ASTM D7566-21 e Resolução nº 856 da Agência Nacional de Petróleo. Adiante, contextualizou-se sobre a matéria-prima para o Querosene de Aviação Alternativo SPK-ATJ que é o Etanol e seus processos de obtenção para Primeira e Segunda Geração que são os mais conhecidos atualmente, relatando também sobre o mercado brasileiro de etanol com sua capacidade produtiva e produção. Finalmente, o Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ é discutido pelas suas especificações e aprofundando sobre a Rota ATJ com cada etapa discutida. Ademais, houve um levantamento do andamento de estudos da área em nível nacional e internacional através dos principais congressos da área e dos institutos de fomento à pesquisa: CNPq e Finep. Outrossim, foram investigados os gargalos tecnológicos do processo nas etapas de desidratação e oligomerização, em que a primeira mostrou a necessidade de busca por um catalisador estável, seletivo e que exija temperaturas brandas, enquanto para a segunda, o catalisador permita condições reacionais brandas (pressão e temperatura), seletivo e estável. No presente momento, o processo apresenta-se em escala piloto.

Palavras-chave: SPK-ATJ. Bioquerosene de Aviação. Bioetanol.

ABSTRACT

SILVA, Andressa Christine Dutra da. **Uma Revisão sobre a Produção de Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via Rota ATJ**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In the present work, a Review on the Production of Aviation Biokerosene from Bioethanol via Route ATJ was presented. Currently, the aviation sector proves to be fundamental for the economic movement of the country and still tends to grow, since it allows the transport of cargo and people in a more comfortable and fast way. With this propensity, it has become important to look for fuels from renewable sources and synthetic routes of green technology in order to reduce environmental impacts and increase sustainability. With that, in this work, the Aviation Kerosene product is presented with its definition, composition, properties, relevance in the Brazilian market, production technology from fossil fuel and technological routes of Alternative Aviation Kerosene governed by ASTM D7566-21 and Resolution No. 856 of the National Petroleum Agency. Further on, the raw material for Alternative Aviation Kerosene SPK-ATJ, which is Ethanol, and its obtaining processes for First and Second Generation, which are currently the most popular, were contextualized, also reporting on the Brazilian ethanol market with its productive capacity and production. Finally, SPK-ATJ Aviation Biokerosene is discussed for its specifications and going deeper into the ATJ Route with each step discussed. In addition, there was a survey of the progress of studies in the area at national and international level through the main congresses in the area and research promotion institutes: CNPq and Finep. Furthermore, the technological bottlenecks of the process in the stages of dehydration and oligomerization were investigated, in which the first showed the need to search for a stable, selective catalyst that requires mild temperatures, while for the second, the catalyst allows mild reaction conditions (pressure and temperature), selective and stable. At the moment, the process is on a pilot scale.

Keywords: ATJ-SPK. Aviation Biokerosene. Bioethanol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema comparativo do Ciclo de Vida do Carbono: combustível de origem fóssil x combustível de origem renovável | 14 |
| Figura 2 - Exemplos de Moléculas de Alcanos | 17 |
| Figura 3 - Exemplo de Molécula de Cicloalcano | 18 |
| Figura 4 - Exemplo de Molécula de Alceno | 18 |
| Figura 5 - Exemplos de Moléculas de Aromáticos..... | 19 |
| Figura 6 - Exemplos de Outras Moléculas..... | 19 |
| Figura 7 - Produção de Querosene de Aviação no Brasil entre 2019 e 2022 | 23 |
| Figura 8 - Perspectiva de vendas anuais de Querosene de Aviação no Brasil entre 2019 e 2023 | 24 |
| Figura 9 - Esquema de Produção de Querosene de Aviação de Origem Fóssil..... | 25 |
| Figura 10 – Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-FT e SPK/A | 27 |
| Figura 11 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-HEFA | 28 |
| Figura 12 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-ATJ..... | 29 |
| Figura 13 - Molécula de Farneseno | 30 |
| Figura 14 - Molécula de Farnesano | 30 |
| Figura 15 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SIP | 30 |
| Figura 16 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo CHJ | 31 |
| Figura 17 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-HC-HEFA | 32 |
| Figura 18 - Molécula da Sacarose..... | 33 |
| Figura 19 - Etanol Total Produzido no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23 | 34 |
| Figura 20 - Etanol Produzido a Partir de Cana-de-açúcar no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23 | 34 |
| Figura 21 - Diagrama de Blocos de Produção de Etanol de 1ª Geração via Cana-de-Açúcar..... | 35 |
| Figura 22 - Reação de Fermentação | 36 |
| Figura 23 - Molécula de Amilose | 36 |
| Figura 24 - Molécula de Amilopectina | 37 |
| Figura 25 - Molécula de Glicose..... | 37 |
| Figura 26 - Etanol Produzido a Partir de Milho no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23 | 38 |
| Figura 27 - Produção Agrícola e Geração de Resíduos no Brasil em 2016..... | 39 |

| | |
|---|----|
| Figura 28 - Material Lignocelulósico | 40 |
| Figura 29 - Moléculas Percursoras da Lignina | 40 |
| Figura 30 - Molécula da Lignina de Madeira Serrada | 41 |
| Figura 31 - Molécula de Hemicelulose..... | 41 |
| Figura 32 - Molécula de Celulose..... | 42 |
| Figura 33 - Diagrama de Blocos do Processo de Obtenção do Etanol de Segunda Geração..... | 43 |
| Figura 34 - Diagrama de Blocos de Hidrólise e Fermentação em Separado | 47 |
| Figura 35 - Diagrama de Blocos de Hidrólise e Fermentação Simultânea | 48 |
| Figura 36 - Diagrama de Blocos de Sacarificação e Co-fermentação Simultânea | 49 |
| Figura 37 - Diagrama de Blocos de Bioprocesso Consolidado | 50 |
| Figura 38 - Capacidade produtiva de etanol no Brasil entre 2019 e 2022..... | 51 |
| Figura 39 - Porcentagem de matérias-primas utilizadas para a produção de etanol entre 2019 e 2022 | 51 |
| Figura 40 - Produção de etanol no Brasil entre 2019 e 2022..... | 52 |
| Figura 41 – Fluxograma do Processo SPK-ATJ em Três Etapas | 60 |
| Figura 42 – Fluxograma do Processo SPK-ATJ em Quatro Etapas | 61 |
| Figura 43 - Etapa de Desidratação Intramolecular do Etanol..... | 61 |
| Figura 44 - Etapa de Oligomerização | 64 |
| Figura 45 - Etapa de Hidrogenação do Oligômero | 65 |
| Figura 46 - Curva de maturidade tecnológica das principais rotas de produção de hidrocarbonetos renováveis | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Porcentagem de produção por unidade produtora no Brasil no período entre 2019 e 2022 | 23 |
| Tabela 2 - Limite máximo permitido do JET alternativo que pode ser adicionado ao JET A ou JET A-1 para formular o JET C..... | 26 |
| Tabela 3 - Diferenças entre celulose e hemicelulose..... | 42 |
| Tabela 4 - Acidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 55 |
| Tabela 5 - Aditivos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 55 |
| Tabela 6 - Composição de Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 56 |
| Tabela 7 - Composição de Não Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ | 56 |
| Tabela 8 - Contaminantes do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 57 |
| Tabela 9 - Estabilidade do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 57 |
| Tabela 10 - Fluidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 58 |
| Tabela 11 - Destilação Física do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 58 |
| Tabela 12 - Destilação Simulada do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ..... | 59 |
| Tabela 13 - Catalisadores Suportados em Superfícies Mesoporosas comumente utilizados na Desidratação Intramolecular do Etanol | 62 |
| Tabela 14 - Distribuição de documentos da busca sistemática por etapas | 67 |
| Tabela 15 - Gargalos tecnológicos para cada etapa..... | 67 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------|---|
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CHJ | Catalytic Hydrothermolysis Jet Fuel |
| CNPq | Conselho Nacional de Pesquisas |
| Conab | Companhia Nacional de Abastecimento |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| Finep | Financiadora de Estudos e Projetos |
| GE | General Eletrics |
| LSHV | Liquid Hourly Space Velocity |
| QAV | Querosene de Aviação |
| REDUC | Refinaria Duque de Caxias |
| REFAP | Refinaria Alberto Pasqualini |
| REGAP | Refinaria Gabriel Passos |
| REMAN | Refinaria Isaac Sabbá |
| REPAR | Refinaria do Paraná |
| REPLAN | Refinaria de Paulínia |
| REVAP | Refinaria Henrique Lage |
| RLAM | Refinaria Landulpho Alves |
| SAR | Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| SPK/A | Synthesized Paraffinic Kerosene/Aromatics |
| SPK-ATJ | Synthesized Paraffinic Kerosene From Alcohol To Jet |
| SPK-FT | Synthesized Paraffinic Kerosene From Fischer-Tropsch |
| SPK-HC-HEFA | Synthesized Paraffinic Kerosine From Hydroprocessed Hydrocarbons, Esters And Fatty Acids |
| SPK-HEFA | Synthesized Paraffinic Kerosene From Hydroprocessed Esters And Fatty Acids |
| SIP | Synthesized Iso Paraffinic |
| WHSV | Weight Hourly Space Velocity |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS | 16 |
| 1.2.1 Objetivo geral..... | 16 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos..... | 16 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 QUEROSENE DE AVIAÇÃO..... | 17 |
| 2.1.1 Definição..... | 17 |
| 2.1.2 Composição | 17 |
| 2.1.3 Propriedades | 20 |
| 2.1.4 Relevância do Querosene de Aviação no Mercado Brasileiro..... | 22 |
| 2.1.4.1 Produção Nacional de Querosene de Aviação..... | 22 |
| 2.1.4.2 Vendas de Querosene de Aviação no Brasil..... | 24 |
| 2.1.5 Tecnologia da Produção de Querosene de Aviação a partir de Combustível Fóssil | 24 |
| 2.1.6 Rotas Tecnológicas de Querosene de Aviação Alternativo..... | 25 |
| 2.1.6.1 SPK-FT e SPK/A..... | 26 |
| 2.1.6.2 SPK-HEFA | 28 |
| 2.1.6.3 SPK-ATJ..... | 28 |
| 2.1.6.4 SIP | 29 |
| 2.1.6.5 CHJ | 31 |
| 2.1.6.6 SPK-HC-HEFA | 31 |
| 2.2 MATÉRIA-PRIMA PARA QAV ALTERNATIVO SPK-ATJ: ETANOL..... | 32 |
| 2.2.1 Etanol de 1ª Geração | 33 |
| 2.2.1.1 Obtenção via Sacarose..... | 33 |
| 2.2.1.2 Obtenção via Amido..... | 36 |
| 2.2.2 Etanol de 2ª Geração | 39 |
| 2.2.2.1 Lignina..... | 40 |
| 2.2.2.2 Hemicelulose | 41 |
| 2.2.2.3 Celulose | 42 |
| 2.2.2.4 Obtenção de Etanol de 2ª Geração | 42 |
| 2.2.3 Mercado Brasileiro de Etanol..... | 50 |
| 2.2.3.1 Capacidade Produtiva de Etanol..... | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.3.2 Produção de Etanol..... | 51 |
| 3 METODOLOGIA..... | 53 |
| 4 RESULTADOS | 55 |
| 4.1 BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO SPK-ATJ | 55 |
| 4.1.1 Especificações..... | 55 |
| 4.1.2 Processo | 60 |
| 4.1.2.1 Etapa de Desidratação | 61 |
| 4.1.2.2 Etapa de Oligomerização..... | 63 |
| 4.1.2.3 Etapa de Hidrogenação..... | 65 |
| 4.1.3 Mapeamento Tecnológico | 65 |
| 4.1.3.1 Nacional..... | 65 |
| 4.1.3.2 Internacional | 66 |
| 4.1.4 Gargalo Tecnológico..... | 67 |
| 4.1.4.1 Etapa de Desidratação | 68 |
| 4.1.4.2 Etapa de Oligomerização..... | 68 |
| 4.1.4.3 Maturidade da Rota | 69 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 70 |
| 6 REFERÊNCIAS..... | 71 |

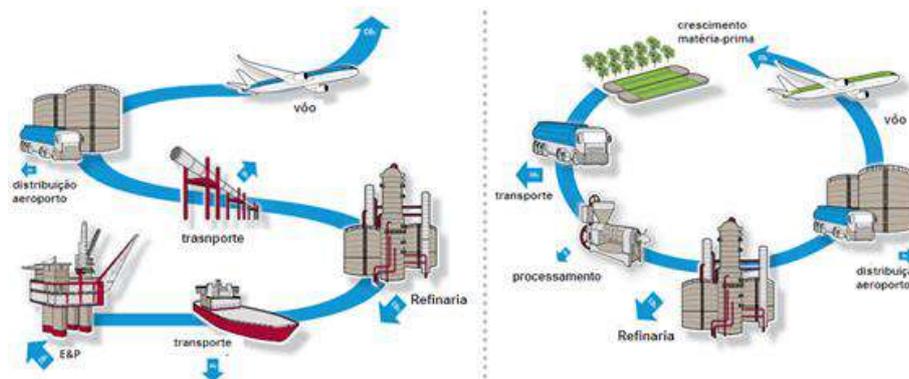
1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

A preocupação com o desenvolvimento de processos de tecnologia verde e o aumento de buscas por fontes renováveis e alternativas de matérias-primas tem se tornado bastante evidente nos últimos anos. Isso acontece devido ao atual cenário de preocupação com sustentabilidade e diminuição de impactos ambientais, podendo ser relacionados ao Ciclo do Carbono, aproveitamento de resíduos gerados por determinado setor de indústria, baixa toxicidade de rejeitos de processos e o estímulo do desenvolvimento de biocombustíveis em razão da constante ascensão do setor aeronáutico.

O Ciclo do Carbono é um ciclo biogeoquímico que pode ser classificado como aberto ou fechado de acordo com a matéria-prima utilizada no processo. No contexto de combustíveis de fontes renováveis e processos de tecnologia verde, surge o interesse de fechar o Ciclo. Em um Ciclo de Carbono Aberto, o que ocorre é a utilização de matéria-prima fóssil tendo um acúmulo de CO₂ na atmosfera após a combustão dela; enquanto no Fechado, utiliza-se uma fonte renovável e não há o aumento de concentração de CO₂ no ar após a queima. Isso ocorre porque o vegetal, durante a fotossíntese, utiliza o gás carbônico do meio e água do solo para sintetizar glicose à luz solar e, por fim, libera oxigênio, dessa forma, há um saldo negativo de CO₂ para aquele vegetal. Pensando nisso, o vegetal que tinha um saldo negativo e é aproveitado em um processo que há combustão, acaba obtendo um resultado balanceado para o meio ambiente, visto que apesar de liberar gás carbônico em uma queima, já havia absorvido o mesmo durante a fotossíntese (Figura 1).

Figura 1 - Esquema comparativo do Ciclo de Vida do Carbono: combustível de origem fóssil x combustível de origem renovável



Fonte: adaptado de SILVA (2019).

O aproveitamento de resíduos gerados por um setor de indústria é de extrema importância considerando a sustentabilidade e, ainda, torna-se mais interessante quando é possível gerar um valor econômico. O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo (BRASIL, 2021), por isso, acaba gerando resíduos que podem ser utilizados como matéria-prima de processos químicos e bioquímicos. Desse modo, mostra-se interessante a utilização de Biomassa Vegetal como matéria-prima de processo de conversão em Etanol, também, conhecido como Etanol de Segunda Geração. Utilizando produtos que estavam sem um destino lucrativo e importando-se de forma indireta com a diminuição do impacto ambiental já que é uma fonte renovável.

A baixa toxicidade de rejeitos de processos torna-se um fator de interesse quando há a menor necessidade de uso de tratamentos complexos e caros para o descarte, reutilização ou venda dos mesmos. O que demonstra simpatizar com as ideias de sustentabilidade e, também, redução de custos no procedimento que são fatores importantes para a indústria.

Em 2020 em relação à 2019, ocorreu a queda em 53% do número de passageiros e 29,6% de carga aérea (IBGE, 2021) e, juntamente a esse fato, também houve o aumento da qualidade do ar (SILVA; NASCIMENTO; ARAGON, 2021), sendo essa situação estimulada pela Pandemia Mundial do coronavírus SARS-CoV-2 em que a circulação de pessoas nos ambientes diminuiu consideravelmente. Atualmente, com a normalização das rotinas devido ao aumento de pessoas vacinadas, o setor voltou a crescer (CASA CIVIL, 2021).

Importante ressaltar que a aviação tem como participação 2% de emissões de carbono anualmente e essa porcentagem só tende a crescer devido ao crescimento do setor (CORTEZ, 2014). Sendo assim, surge a necessidade do desenvolvimento de Biocombustíveis, aqueles originados de biomassa orgânica, substituindo parcialmente ou até integralmente o uso de combustíveis de origem fóssil.

Frente às circunstâncias citadas, focou-se na realização de um mapeamento sobre Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via rota ATJ. Tendo em vista que a busca por novas rotas de produção para combustíveis é de suma importância atualmente, principalmente, por se tratar da utilização de matéria-prima renovável e tecnologia verde. Pensando nisso, os resultados deste presente trabalho tornam-se de grande valia para pesquisadores da área.

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é realizar uma Revisão sobre a Produção de Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via Rota Alcohol-to-Jet. Sendo uma rota tecnológica sustentável devido à utilização de matéria-prima de fonte renovável, ou seja, diminuindo impactos ambientais.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Relatar sobre o Querosene de Aviação a partir de definição, composição, propriedades, relevância no mercado brasileiro e rotas tecnológicas.
- Explanar de forma geral sobre a matéria-prima de querosene de aviação alternativo SPK-ATJ que é o Etanol, mas focando em Primeira e Segunda Geração.
- Apontar o Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ com especificações e condições de processo.
- Levantar informações de como estão os estudos em relação ao processo através da consulta aos principais congressos da área em nível nacional e internacional. Além da investigação em instituições de fomento à pesquisa: CNPq e Finep.
- Identificação dos gargalos tecnológicos (desafios nas etapas de desidratação e oligomerização e, ainda, maturidade da rota).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

2.1.1 Definição

O Querosene de Aviação é um combustível que pode ser obtido de fonte renovável ou não, sendo utilizado em motores à turbina de aviões e helicópteros. Seu aspecto é líquido claro e possui um odor bem característico, tendo sua faixa ideal de carbonos entre C₉ e C₁₅ (PETROBRAS, 2019; RAHMES et al., 2009).

2.1.2 Composição

O Querosene de Aviação é, expressivamente, composto por Alcanos e Cicloalcanos obtendo um valor de 70-72% de sua proporção total, os Aromáticos representam 20%, os Alcenos totalizam em torno de 5% e, por fim, outras moléculas como enxofre, nitrogênio e oxigenados retratam 3% (RAHMES et al., 2009).

Alcanos e Cicloalcanos

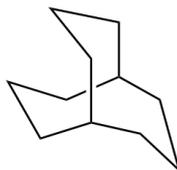
Os Alcanos e Cicloalcanos, também conhecidos como Parafinas e Naftenos, são Hidrocarbonetos Alifáticos saturados, sendo que o primeiro apresenta cadeia aberta enquanto o segundo manifesta sua cadeia de forma fechada, exemplos podem ser vistos nas Figuras 2 e 3. São compostos de estrutura estável, o que significa que não reagem imediatamente quando em contato com outros materiais. Esses representam a maior parte da formulação do combustível (CRC, 1983).

Figura 2 - Exemplos de Moléculas de Alcanos



Fonte: elaboração própria.

Figura 3 - Exemplo de Molécula de Cicloalcano



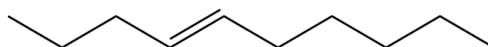
Fonte: elaboração própria.

Em virtude da razão hidrogênio-carbono, há uma queima estável e limpa por unidade de massa. Mas para os Alcanos, a liberação de calor é maior devido ao número de carbonos dividido pelo de hidrogênios ser maior do que de Cicloalcanos. Outro ponto importante a ser comentado é que Naftênicos reduzem o ponto de congelamento do Querosene de Aviação (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

Alcenos e Aromáticos

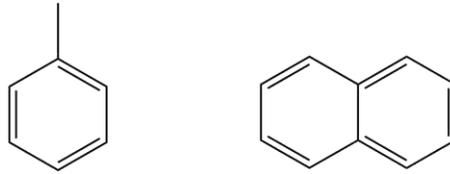
Os Alcenos se apresentam como Hidrocarbonetos Alifáticos insaturados acíclicos (Figura 4). Estes são conhecidos na Indústria Petroquímica como Olefinas. Por serem mais instáveis que hidrocarbonetos saturados, apresentam comportamento reativo, ou seja, tendem a reagir com outros materiais. Essa reação permite a polimerização, obtendo gomas e polímeros, o que causa instabilidade térmica. Sendo assim, é importante evitar que a concentração desse grupo esteja acima do permitido (CRC, 1983).

Figura 4 - Exemplo de Molécula de Alceno



Fonte: elaboração própria.

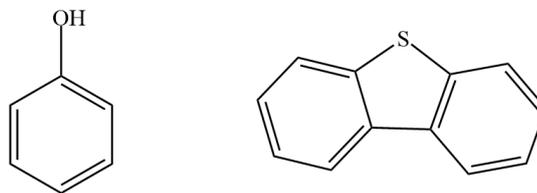
Os Aromáticos são moléculas formadas por apenas carbonos e hidrogênios, possuem uma estrutura com seis carbonos que se encontram numa cadeia fechada insaturada, também conhecido como anel aromático (Figura 5). Esses compostos podem ser ligados entre si e até apresentar ramificações. Apresentam três características muito significativas para o combustível: tendência de formação de coque, compatibilidade com uma vasta variedade de materiais e inchamento de borrachas iônicas. O segundo ponto citado se deve ao fato de que os aromáticos são compatíveis com metais, polímeros e elastômeros. Já o terceiro é de grande importância para selar e evitar algum vazamento do sistema (CRC, 1983).

Figura 5 - Exemplos de Moléculas de Aromáticos

Fonte: elaboração própria.

Outras Moléculas

Alguns compostos podem ser encontrados no combustível como: ácido naftênicos, aditivos, goma, solúveis em água e sulfurados (Figura 6). Havendo a necessidade de cautela com suas quantidades devido aos riscos que podem apresentar.

Figura 6 - Exemplos de Outras Moléculas

Fonte: elaboração própria.

Quando em contato com zinco na presença de água, o ácido naftênico causa oxidação em materiais como alumínio e magnésio. Ainda, há formação de compostos solúveis e, também, complexos tensoativos, que permite que a água se encontre em suspensão.

A fim de aprimorar o Querosene de Aviação, pode-se utilizar aditivos que evitam corrosão e formação de gomas, mas apenas os aprovados pelo governo podem ser manuseados com suas devidas especificações.

Átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e, até mesmo, nitrogênio quando em contato com ar e, ao mesmo tempo, armazenados podem formar gomas. Esses compostos tendem a acarretar o entupimento de filtros e orifícios, fora a colagem de válvulas e controles.

Os sulfurados como sulfeto, dissulfeto, mercaptano, tiofeno e, até mesmo, enxofre livre podem estar no combustível. Esses oferecem risco de corrosão ao motor e deterioração de borrachas. Além disso, as moléculas solúveis em água como sabões de sódio e álcool, por exemplo, apresentam a mesma ameaça e, mais ainda, mau desempenho dos filtros separadores, entupimento de filtro e dificuldade na separação água e combustível (CRC, 1983).

2.1.3 Propriedades

Combustão

Os compostos aromáticos estão diretamente ligados ao desempenho da turbina. Isso ocorre porque um alto teor de moléculas aromáticas no combustível permite a formação de fuligem e depósitos nas superfícies internas do motor quando a temperatura se eleva, o que ocasiona a corrosão e obstrução do fluxo de ar dentro do equipamento. Sendo importante o controle da quantidade dessas substâncias.

A massa específica e o poder calorífico são importantes fatores para a combustão também. Os dois permitem que haja a produção de energia necessária pelo combustível, o que fornece a possibilidade de ministrar de forma mais autônoma o voo (PETROBRAS, 2021).

Compatibilidade de Materiais

A compatibilidade de materiais é uma propriedade de extrema importância quando a acidez do combustível e a quantidade de aromáticos podem influenciar nos materiais utilizados.

A concentração de ácidos, sulfurados e compostos solúveis em água pode causar a degradação de materiais como metais. Enquanto isso, quando o teor de aromáticos está acima de 25%, pode vir a provocar o desgaste e inchaço de elastômeros como borrachas e vedações, podendo levar a escapes do combustível (BAUEN et al., 2009).

Corrosividade e Dissolução de Elastômeros

A corrosividade e a dissolução de elastômeros podem ser relacionadas à presença de sulfurados, ácidos e, até mesmo, de produto solúveis em água como álcool e sabões de sódio. A corrosão acarreta danos para os metais do sistema de abastecimento, enquanto a dissolução de elastômeros ocasiona depreciação das vedações de conexões, por exemplo. É fundamental o avaliar a presença dos compostos citados e respeitar os limites estabelecidos (PETROBRAS, 2021).

Estabilidade Térmica

Ao atingir altas temperaturas, existe a possibilidade de ocorrerem reações químicas que produzem goma e/ou coque. Quando surgem esses dois componentes, há a deposição em bicos injetores, filtros e outros materiais do sistema, o que vem a entupir ou bloquear parcialmente a

passagem do líquido. A realização de ensaios de estabilidade térmica se torna necessária devido aos riscos citados.

Essa condição térmica extrema é resultado de trocas térmicas que acontecem devido ao fato de o Querosene de Aviação desempenhar funções de combustível e lubrificante ao mesmo tempo, circulando pelo equipamento (PETROBRAS, 2021; BAUEN et al., 2009).

Lubricidade

A lubrificação é fundamental para manutenção de equipamentos, evitar falhas mecânicas e eficiência energética. Esta última é devido à diminuição de atrito entre peças e, por isso, utiliza-se menos energia para que o movimento ocorra. O Querosene de Aviação atua tanto como combustível quanto como lubrificante e, pensando nisso, a presença de elementos como aromáticos, enxofre, nitrogênio e oxigênio pode interferir no desempenho do produto, sendo importante o controle da qualidade do mesmo (BAUEN et al., 2009).

Ponto de Congelamento

Os tanques de combustível estão localizados, normalmente, nas asas da aeronave, para que se possa atingir períodos prolongados em altitudes elevadas, é necessário que o líquido permaneça bombeável mesmo em temperaturas baixíssimas. Assim, surge o ponto de congelamento que é a temperatura associada ao momento que a cristalização, que foi atingida ao resfriar, deixa de existir numa amostra ao reaquecer a mesma sob agitação constante (BAUEN et al., 2009).

Segurança e Meio Ambiente

Medidas de segurança devem ser adotadas de acordo com a FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico) do produto para seu manuseio. Tendo em vista que ele é um líquido inflamável, torna-se necessário que a manipulação seja em um ambiente aerado e ausente de fontes de ignição como, por exemplo, faíscas e/ou chamas.

Além da preocupação com o fato de ser altamente inflamável, o composto também apresenta riscos a quem o manuseia como irritação à pele, aos olhos e até mesmo à área respiratória. Ameaças mais graves como efeitos narcóticos (sonolência e vertigem) e cancerígenos também são referenciadas na FISPQ. É imprescindível a utilização de óculos de proteção, luvas com proteção de PVC e vestuário adequado ao lidar com a substância.

Como o produto é tóxico para organismos aquáticos e aos seres humanos, é essencial o controle para seu descarte, ou seja, não deve ser derramado em cursos d'água e rede de esgoto sem devido tratamento (PETROBRAS, 2019).

Teor de Água

Quando o Querosene de Aviação apresenta água, permite-se a possibilidade de crescimento de microrganismos no meio de armazenamento e formação de H_2SO_4 , o que causa a corrosão de equipamentos. Além disso, também é factível a cristalização à baixa temperatura (PETROBRAS, 2021).

Viscosidade

A viscosidade surge como um importante fator a ser avaliado no combustível quando o tamanho de sua gota e o padrão de pulverização não estão ideais. Isso quer dizer que dependendo do tamanho da gota formada pelo produto, pode-se obter uma combustão incompleta que gera como consequência, em altitude, a dificuldade em reacender o motor. No caso da pulverização, quando o padrão não está decente, é possível atingir a combustão antes do ideal para o combustível e resultando em danificação do motor (BAUEN et al., 2009).

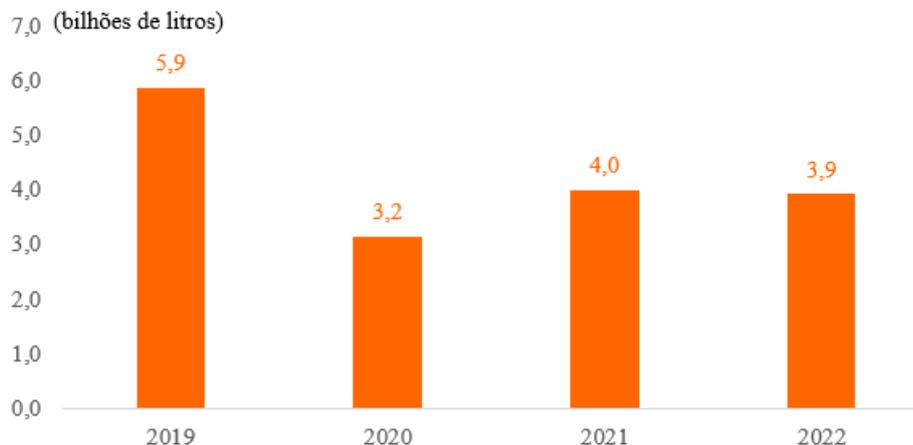
2.1.4 Relevância do Querosene de Aviação no Mercado Brasileiro

2.1.4.1 Produção Nacional de Querosene de Aviação

Foram levantados dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, especificamente na base de dados do Painel Dinâmico dos Produtores de Derivados de Petróleo, sobre o volume de produção total no Brasil e a porcentagem de produção por unidade produtora do país no período entre 2019 e 2022. Importante ressaltar que para o ano de 2022, foram coletados dados até novembro como foi disponibilizado na plataforma no momento da pesquisa.

Na Figura 7, é possível visualizar a produção total de querosene de aviação no país com o intervalo de tempo estabelecido entre 2019 e 2022. Pode-se observar também que de 2019 a 2020, houve uma queda bruta nos números causada pelo impacto da pandemia do coronavírus, mas com a caminhada para a normalização da economia, os números voltaram a crescer em 2021 e 2022.

Figura 7 - Produção de Querosene de Aviação no Brasil entre 2019 e 2022



Fonte: elaboração própria.

Com base na Tabela 1, constata-se que o Sudeste é responsável pela maior parte da produção de querosene de aviação. Pode-se destacar o estado de São Paulo que foi responsável por 54,3% da produção nacional do combustível no período entre 2019 e 2022, quando somadas as produções das cidades de São José dos Campos e Paulínia, A mesma tabela apresenta todas as unidades produtoras do querosene de aviação no Brasil, somando nove unidades, e suas porcentagens de produção durante o período de 2019 e 2022.

Tabela 1 - Porcentagem de produção por unidade produtora no Brasil no período entre 2019 e 2022

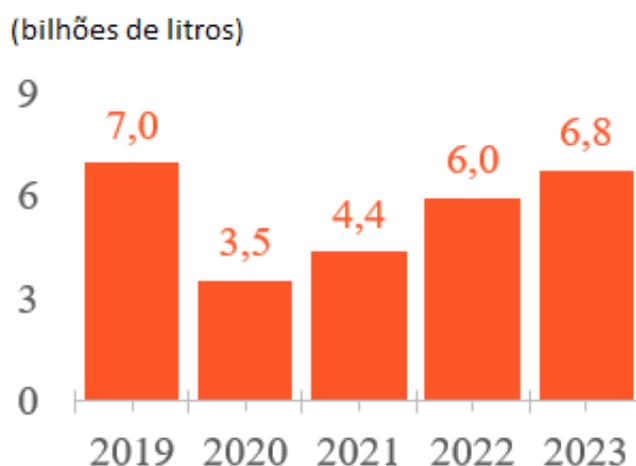
| Unidade | Estado | Cidade | % Produção |
|----------------------------|--------|------------------------|------------|
| REVAP | SP | São José dos Campos | 34,4 |
| REPLAN | SP | Paulínia | 19,9 |
| REDUC | RJ | Duque de Caxias | 19,3 |
| REGAP | MG | Betim | 11,1 |
| RLAM | BA | São Francisco do Conde | 4,0 |
| REPAR | PR | Araucaria | 3,7 |
| REMAN | AM | Manaus | 3,1 |
| REFAP | RS | Canoas | 2,8 |
| Refinaria de Mataripe S.A. | BA | São Francisco do Conde | 1,8 |

Fonte: elaboração própria.

2.1.4.2 Vendas de Querosene de Aviação no Brasil

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), instituição do governo que realiza pesquisas a fim de dar base e planejamento para o setor energético, publicou um relatório chamado “Perspectivas para o Mercado Brasileiro de Combustíveis no Curto Prazo” em dezembro de 2022. O documento expôs as perspectivas de vendas anuais de Querosene de Aviação no Brasil entre 2019 e 2023. Os bilhões de litros vendidos no Brasil podem ser vistos na Figura 8, esses números correspondem às vendas tanto de produto local quanto importados naquele ano.

Figura 8 - Perspectiva de vendas anuais de Querosene de Aviação no Brasil entre 2019 e 2023



Fonte: EPE (2022).

A queda nas vendas em 2020 segue o mesmo motivo de baixa produção relatado anteriormente, a pandemia impactou as rotinas de viagens e necessidade de abastecimento do setor aéreo, o que diminuiu as vendas em território nacional. O crescimento a partir de 2021 é relacionado ao abrandamento da pandemia e, ainda, com o ascendente percentual da vacinação da população mundial, a perspectiva de vendas em 2023 é justificada.

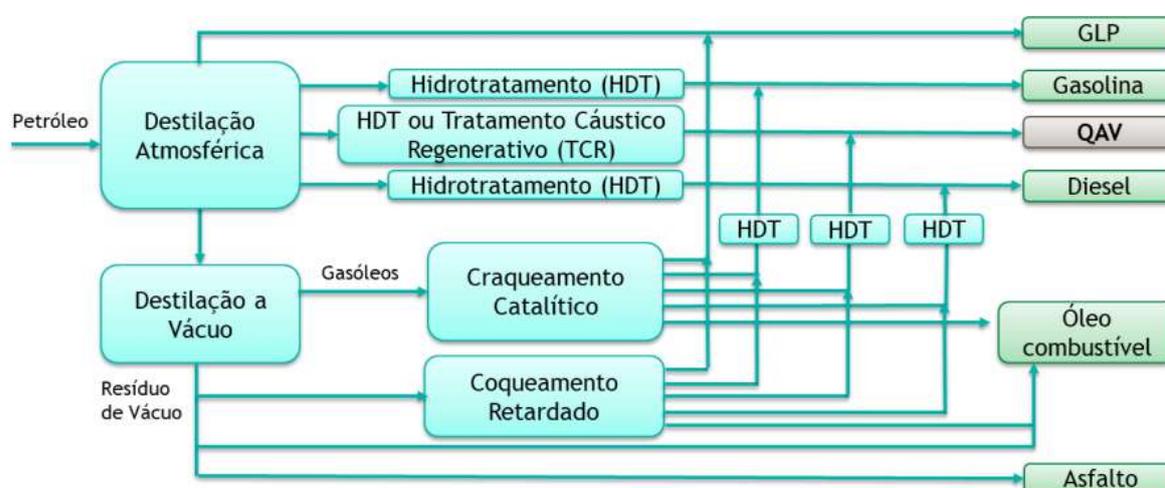
2.1.5 Tecnologia da Produção de Querosene de Aviação a partir de Combustível Fóssil

O querosene de aviação a partir de combustível fóssil é denominado pela ANP como JET A ou JET A-1 (também pode ser chamado de QAV A ou QAV A-1), dependendo do ponto de congelamento máximo. Isso quer dizer que os dois são definidos como querosene de aviação de origem fóssil e de uso exclusivo para consumo em turbinas de aeronaves, mas o JET A

apresenta o ponto de congelamento máximo de - 40 °C, enquanto o JET A-1 é de - 47 °C (ANP, 2021). Esse tipo de combustível pode ser obtido por quatro processos de produção como ilustra a Figura 9, sendo eles:

1. Destilação atmosférica e hidrotratamento;
2. Destilação atmosférica e tratamento cáustico regenerativo;
3. Destilação a vácuo, craqueamento catalítico e hidrotratamento;
4. Destilação a vácuo, coqueamento retardado e hidrotratamento.

Figura 9 - Esquema de Produção de Querosene de Aviação de Origem Fóssil



Fonte: PETROBRAS (2019).

2.1.6 Rotas Tecnológicas de Querosene de Aviação Alternativo

O conceito de Querosene de Aviação Alternativo, também conhecido por JET alternativo ou QAV alternativo, adotado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de acordo com a Resolução nº 856 (2021) é de um “combustível derivado de fontes alternativas, como biomassa, óleos vegetais, gordura animal, gases residuais, resíduos sólidos, carvão gás natural, produzido pelos processos que atendam ao estabelecido nesta Resolução”. O Bioquerosene de Aviação é um termo que está dentro da qualidade de Querosene de Aviação Alternativo, isto é, esse significa que é um combustível produzido a

partir de óleos vegetais, gorduras animais, resíduos urbanos e outras biomassas (BRASIL, 2021).

No entanto, a Resolução nº 856 (2021) apresenta algumas restrições para a utilização desse combustível em turbinas de aeronaves como:

1. É proibida utilização do JET alternativo sem misturá-lo ao JET A ou JET A-1, essa mistura formula o JET C (QAV C);
2. Não é permitido misturar mais de um tipo de JET alternativo ao JET A ou JET A-1;
3. Os JET alternativos devem respeitar limites máximos de mistura conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Limite máximo permitido do JET alternativo que pode ser adicionado ao JET A ou JET A-1 para formular o JET C

| Querosene de Aviação Alternativo | Limite máximo (% volume) |
|----------------------------------|--------------------------|
| SPK-FT | |
| SPK-HEFA | |
| SPK/A | ≤50 |
| SPK-ATJ | |
| CHJ | |
| SIP | ≤10 |
| SPK-HC-HEFA | |

Fonte: ANP (2021).

Atualmente, existem sete Rotas Tecnológicas para obtenção do Querosene de Aviação Alternativo que contêm Hidrocarbonetos Sintetizados com suas devidas especificações normatizadas pela ASTM de designação D7566-21 (ASTM, 2021) e pela Resolução nº 856 (2021):

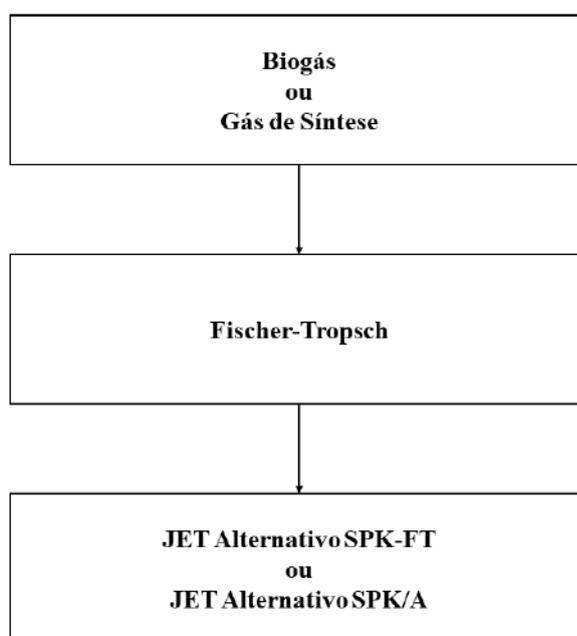
2.1.6.1 SPK-FT e SPK/A

O Synthesized Paraffinic Kerosene - Fischer Tropsch (Querosene Parafínico Hidroprocessado e Sintetizado por Fischer-Tropsch) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021 como: “querosene parafínico sintetizado obtido de um ou mais precursores produzidos

pelo processo Fischer-Tropsch”. Já o Synthesized Paraffinic Kerosene/Aromatics (Querosene Parafínico Sintetizado com Aromático) é determinado pela mesma Resolução como: “querosene parafínico sintetizado a partir de variação do processo Fischer-Tropsch com adição de aromáticos”. Os dois são realizados da mesma forma, sendo a única diferença entre eles é a presença de aromáticos no SPK/A através da alquilação de aromáticos leves não derivados do petróleo com olefinas derivadas do processo de Fischer-Tropsch (ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015).

Tanto carvão quanto biomassa podem ser matéria-prima para gás de síntese ou biogás. No caso do carvão, este é convertido em gás de síntese (mistura de CO e H₂) para, em seguida, em um reator de Fischer-Tropsch, ocorrer a conversão a parafinas e olefinas que, posteriormente, são hidrocraqueadas e isomerizadas, obtendo um produto bruto que deve ser destilado para, enfim, adquirir o combustível. Já para a biomassa, realiza-se a pirólise desta e obtêm-se bio-óleo e/ou biochar, sendo gaseificado para chegar ao biogás e prosseguir com Fischer-Tropsch (ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015; CORTEZ et al., 2014). A Figura 10 apresenta um diagrama de blocos simplificado do método.

Figura 10 – Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-FT e SPK/A



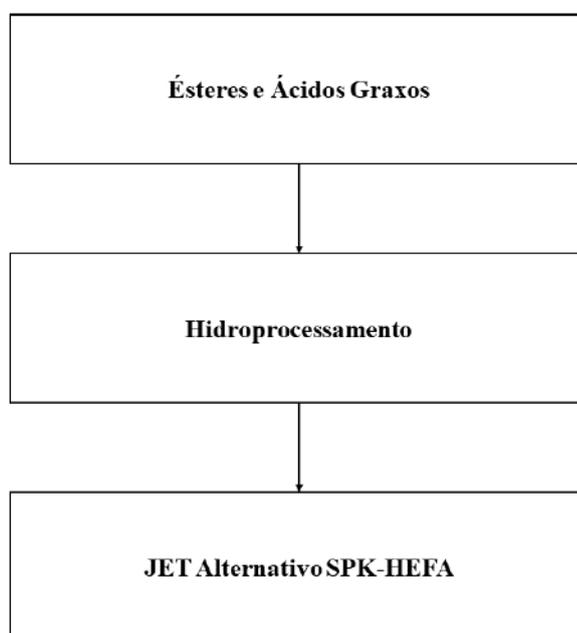
Fonte: elaboração própria.

2.1.6.2 SPK-HEFA

O Synthesized Paraffinic Kerosine From Hydroprocessed Esters And Fatty Acids (ou Querosene Parafínico Sintetizado por Ácidos Graxos e Ésteres Hidroprocessados) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021 como: “querosene parafínico sintetizado obtido pela hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres”.

A obtenção do combustível ocorre a partir da desoxigenação dos ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres, esses são alimentados em um reator de hidrotreatamento com catalisador a fim de realizar a estabilização e retirada de oxigênio. Em seguida, acontece a isomerização e craqueamento do óleo que passou pela desoxigenação. Por fim, é necessário separar os produtos em correntes individuais visto que SPK- HEFA, diesel e nafta são obtidos (ALVES et al., 2016). A Figura 11 mostra um diagrama de blocos simplificado do processo.

Figura 11 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-HEFA



Fonte: elaboração própria.

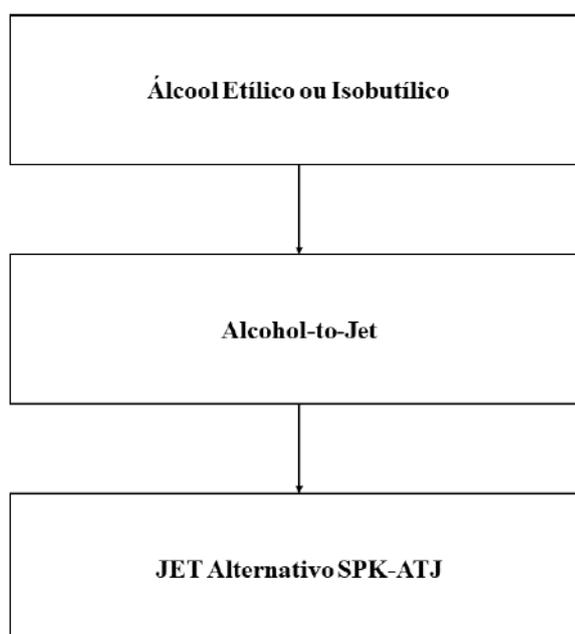
2.1.6.3 SPK-ATJ

O Synthesized Paraffinic Kerosene From Alcohol To Jet (Querosene Parafínico Sintetizado com Álcool) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021 como: “querosene

parafínico sintetizado a partir de álcool etílico ou isobutílico, processado através de desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento”.

O processo tem como material de partida álcoois produzidos a partir de matérias-primas renováveis como o etanol ou isobutanol que passam pelo processo ATJ que abrange os estágios de desidratação do álcool, oligomerização do etileno, hidrogenação do oligômero e separação para chegar ao produto JET alternativo SPK-ATJ (ASTM, 2021). A Figura 12 apresenta um diagrama de blocos simplificado do processo.

Figura 12 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-ATJ

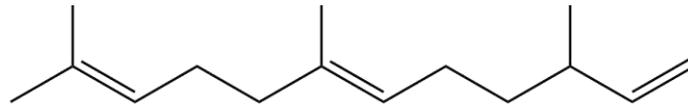


Fonte: elaboração própria.

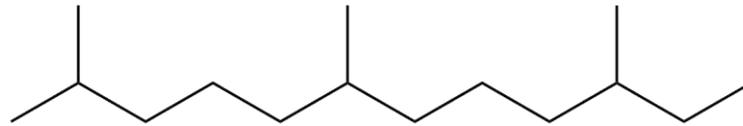
2.1.6.4 SIP

O Synthesized Iso Paraffinic (Iso-parafinas Sintetizadas) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021: “querosene iso-parafínico sintetizado a partir de açúcares com subsequente hidrogenação”.

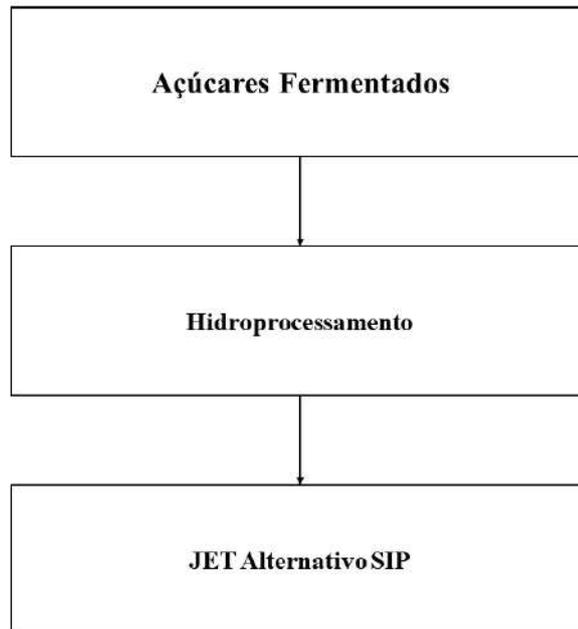
O processo de produção do SIP apresenta duas etapas principais: fermentação da sacarose a Farneseno (Figura 13) utilizando micro-organismos e o hidroprocessamento de Farneseno em leito catalítico a Farnesano (Figura 14). Após as etapas fundamentais, ocorre o refino (HBBA, 2017). A Figura 15 mostra um diagrama de blocos simplificado do processo.

Figura 13 - Molécula de Farneseno

Fonte: elaboração própria.

Figura 14 - Molécula de Farnesano

Fonte: elaboração própria.

Figura 15 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SIP

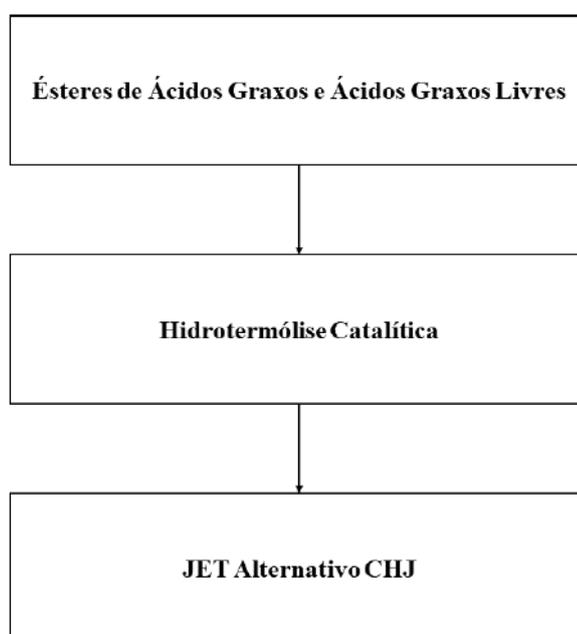
Fonte: elaboração própria.

2.1.6.5 CHJ

O Catalytic Hydrothermolysis Synthesized Kerosene (Hidrotermólise Catalítica para Querosene Sintético) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021: “querosene contendo compostos aromáticos produzido a partir de craqueamento catalítico e hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres”.

A tecnologia utiliza a hidrotermólise, ou seja, craqueamento catalítico e hidrogenação para converter ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres em Querosene Sintético que contém parafinas, iso-parafinas, cicloparafinas e até aromáticos (Figura 16). Em seguida ao CHJ, comumente, utiliza-se de outros processos como Hidrotratamento, Hidrocraqueamento, Hidroisomerização ou outro processo de refino (ASTM, 2021).

Figura 16 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo CHJ



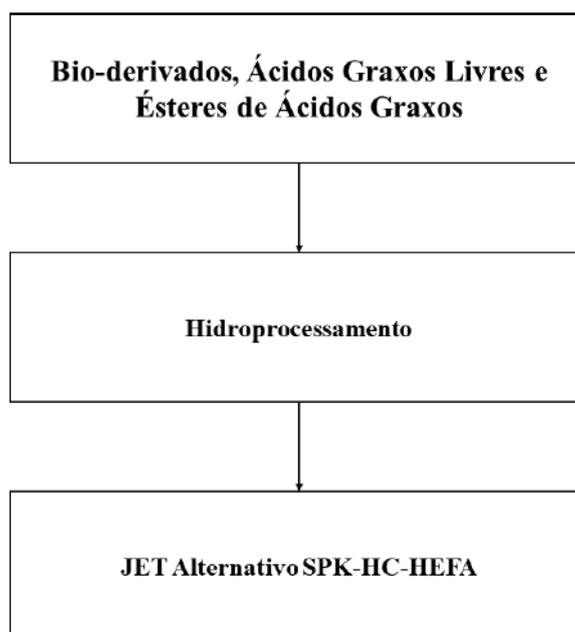
Fonte: elaboração própria.

2.1.6.6 SPK-HC-HEFA

O Synthesized Paraffinic Kerosene From Hydroprocessed Hydrocarbons, Esters And Fatty Acids (ou Querosene Parafínico Sintetizado por Hidrocarbonetos Bio-derivados, Ácidos Graxos e Ésteres Hidroprocessados) é definido pela Resolução nº 856 da ANP de 2021: “querosene parafínico sintetizado obtido pela hidrogenação de hidrocarbonetos bio-derivados

da microalga *Botryococcus braunii*, ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres”. A Figura 17 apresenta um diagrama de blocos simplificado do processo.

Figura 17 - Diagrama de Blocos Simplificado do Processo SPK-HC-HEFA



Fonte: elaboração própria.

2.2 MATÉRIA-PRIMA PARA QAV ALTERNATIVO SPK-ATJ: ETANOL

De acordo com a matéria-prima utilizada em sua produção, o etanol pode ser classificado como de Primeira, Segunda, Terceira ou Quarta Geração. Na Primeira Geração, o etanol é obtido a partir de matérias-primas sacarídeas e amiláceas, culturas de base alimentar. Enquanto na Segunda Geração, o etanol é oriundo de biomassa vegetal (especificamente matéria-prima lignocelulósica) como, por exemplo, resíduos vegetais de cana-de-açúcar, beterraba e milho. Para a Terceira Geração, existem estudos que desenvolvem a produção do álcool etílico a partir dos carboidratos produzidos por micro-organismos, como por exemplo microalgas. Por fim, na direção da Quarta Geração, tem sido pesquisada a produção de etanol proveniente de culturas geneticamente modificadas, podendo ser microalgas ou grãos (GAVAHIAN et al., 2019). As tecnologias de Segunda, Terceira e Quarta Geração utilizam matérias-primas que não competem com a Indústria de Alimentos (SILVA et al., 2019).

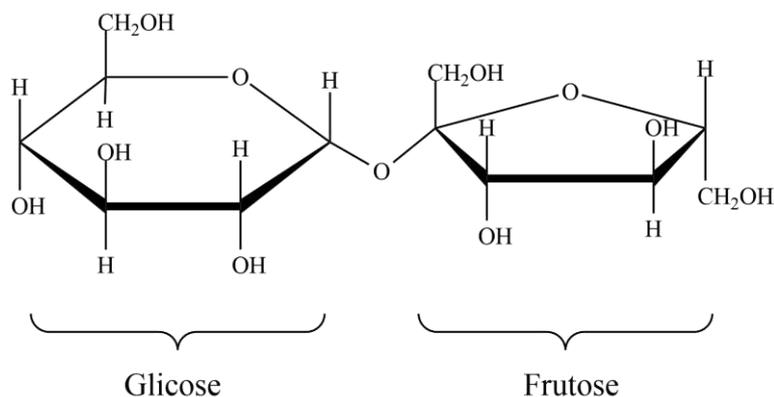
2.2.1 Etanol de 1ª Geração

O Etanol de Primeira Geração, produzido através da fermentação de matérias-primas sacarídeas e amiláceas, é o mais popularmente conhecido e desenvolvido em indústrias. Porém, seu gargalo é quando compete com a Indústria Alimentícia como já foi citado.

2.2.1.1 Obtenção via Sacarose

A Sacarose é um dissacarídeo formado pela síntese por desidratação dos monossacarídeos α -Glicose e β -Frutose, sendo conectados por ligação covalente (Figura 18). Na maioria das plantas, o composto é a forma na qual o açúcar é transportado ao longo das mesmas (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2013).

Figura 18 - Molécula da Sacarose



Fonte: elaboração própria.

A obtenção de etanol de 1ª geração via sacarose se utiliza, comumente, da matéria-prima cana-de-açúcar. É importante ressaltar que existem diversas outras matérias-primas para este processo como beterraba, sorgo sacaríneo, mas, no Brasil, a cana é a mais utilizada e, por isso, a tecnologia descrita será referente à mesma. É importante ressaltar que existem diversas outras matérias-primas para este processo, mas, no Brasil, de acordo com a Conab no Boletim de Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar de 2022/2023, a produção total será de 30,35 bilhões de litros de etanol (Figura 19), sendo 25,83 bilhões de litros a partir da cana-de-açúcar (Figura 20), ou seja, 80,11% serão produzidos a partir da cana-de-açúcar, por isso, a tecnologia descrita será referente à mesma.

Figura 19 - Etanol Total Produzido no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23

|  Brasil – Safras 2021/22 e 2022/23 <i>Produtos da indústria sucroalcooleira - Estimativa da produção de etanol total (milho e cana-de-açúcar)</i> | | | | |
|--|-------------------------|---------------------|------------------|------------|
| REGIÃO/UF | ETANOL TOTAL (Em mil l) | | | |
| | Safr a 2021/22 | Safr a 2022/23 | Variação | |
| | | | Absoluta | % |
| NORTE | 262.835,0 | 268.577,0 | 5.742,0 | 2,2 |
| NORDESTE | 1.877.191,0 | 2.073.078,0 | 195.887,0 | 10,4 |
| CENTRO-OESTE | 11.596.924,0 | 12.959.768,2 | 1.362.844,2 | 11,8 |
| SUDESTE | 14.961.123,0 | 13.872.775,3 | (1.088.347,7) | (7,3) |
| SUL | 1.177.623,0 | 1.178.506,8 | 883,8 | 0,1 |
| NORTE/NORDESTE | 2.140.026,0 | 2.341.655,0 | 201.629,0 | 9,4 |
| CENTRO-SUL | 27.735.670,0 | 28.011.050,3 | 275.380,3 | 1,0 |
| BRASIL | 29.875.696,0 | 30.352.705,2 | 477.009,2 | 1,6 |

Fonte: CONAB (2022).

Figura 20 - Etanol Produzido a Partir de Cana-de-açúcar no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23

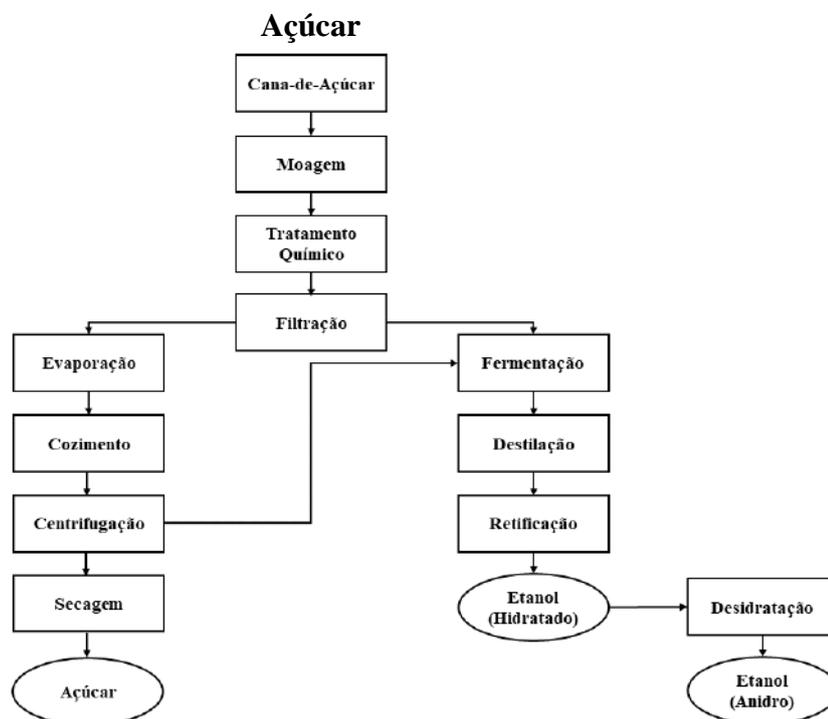
|  Brasil – Safras 2021/22 e 2022/23 <i>Produtos da indústria sucroalcooleira - Estimativa de etanol total a partir da cana-de-açúcar</i> | | | | | | | |
|--|---|------------------|---------------|-------------------------|---------------------|--------------------|--------------|
| REGIÃO/UF | CANA-DE-AÇÚCAR DESTINADA AO ETANOL TOTAL (Em mil t) | | | ETANOL TOTAL (Em mil l) | | | |
| | Safr a 2021/22 | Safr a 2022/23 | VAR. % | Safr a 2021/22 | Safr a 2022/23 | Variação | |
| | | | | | | Absoluta | % |
| NORTE | 3.181,3 | 3.242,8 | 1,9 | 262.835,0 | 268.577,0 | 5.742,0 | 2,2 |
| NORDESTE | 26.116,6 | 21.231,9 | (18,7) | 1.877.191,0 | 2.073.078,0 | 195.887,0 | 10,4 |
| CENTRO-OESTE | 100.682,6 | 96.132,3 | (4,5) | 8.236.479,0 | 8.547.676,2 | 311.197,2 | 3,8 |
| SUDESTE | 180.415,0 | 148.622,6 | (17,6) | 14.961.123,0 | 13.872.775,3 | (1.088.347,7) | (7,3) |
| SUL | 14.329,2 | 13.266,3 | (7,4) | 1.064.599,0 | 1.065.733,8 | 1.134,8 | 0,1 |
| NORTE/NORDESTE | 29.298,0 | 24.474,7 | (16,5) | 2.140.026,0 | 2.341.655,0 | 201.629,0 | 9,4 |
| CENTRO-SUL | 295.426,8 | 258.021,2 | (12,7) | 24.262.201,0 | 23.486.185,3 | (776.015,7) | (3,2) |
| BRASIL | 324.724,8 | 282.495,8 | (13,0) | 26.402.227,0 | 25.827.840,2 | (574.386,8) | (2,2) |

Fonte: CONAB (2022).

O processo pode ser dividido em quatro principais etapas: preparação da matéria-prima, obtenção do substrato para fermentação, fermentação e destilação (MANOCHIO, 2014). A

Figura 21 apresenta o diagrama de blocos de produção de etanol de 1ª geração via cana-de-açúcar.

Figura 21 - Diagrama de Blocos de Produção de Etanol de 1ª Geração via Cana-de-



Fonte: elaboração própria.

Preparação da Matéria-Prima e Obtenção do Substrato para Fermentação

As etapas de preparação de matéria-prima e obtenção do substrato para fermentação se subdividem em lavagem da cana-de-açúcar, picagem e desfibrilação, extração do caldo, peneiramento, calagem, aquecimento e decantação, preparo do mosto e preparo do fermento (MANOCHIO, 2014).

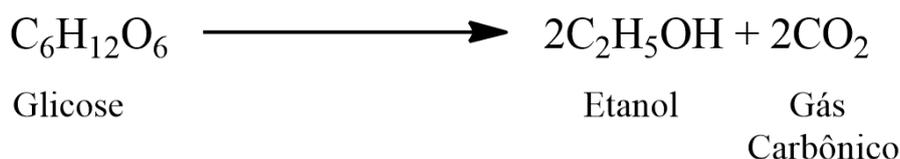
A lavagem do caldo visa eliminar impurezas do material para, em seguida, passar pela picagem e desfibrilação que consistem na facilitação da extração do caldo que ocorre através de moagem e/ou difusão. Após, o peneiramento surge para a separação de partículas grandes e pequenas, podendo assim, realizar a calagem que consiste no ajuste de pH com a adição de cal (MANOCHIO, 2014).

Posteriormente ao ajuste de pH, o aquecimento e decantação aparecem objetivando a eliminação de micro-organismos e sedimentação de produtos indesejados. Depois, há o preparo do mosto com o ajuste de água do caldo e preparo do fermento com a diluição do fermento em uma suspensão e acidificação (MANOCHIO, 2014).

Fermentação

Quando o mosto é misturado à suspensão de fermento diluído e acidificado ocorre a fermentação. O processo consiste na transformação de glicose em etanol como pode ser visto na Figura 22, além do produto desejado, obtém-se gás carbônico. Alguns produtos secundários são formados como aldeídos e glicerol, por exemplo (MANOCHIO, 2014).

Figura 22 - Reação de Fermentação



Fonte: elaboração própria.

Ao final da reação, leva-se a mistura à centrifuga a fim de recuperar o fermento e tratá-lo para usar novamente em uma próxima fermentação (MANOCHIO, 2014).

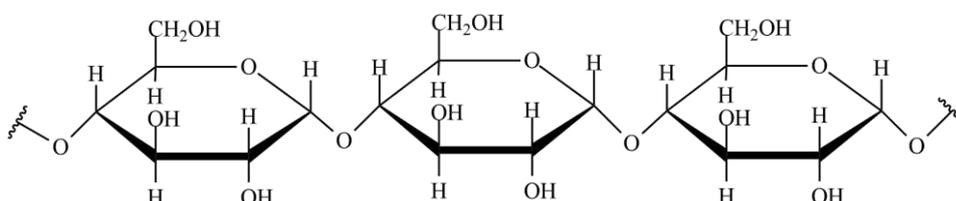
Destilação

A destilação visa separar o produto desejado de componentes que são formados e, até mesmo, insumos remanescentes das etapas que ocorreram ao longo do processo. Dessa forma, recupera-se o etanol hidratado (MANOCHIO, 2014).

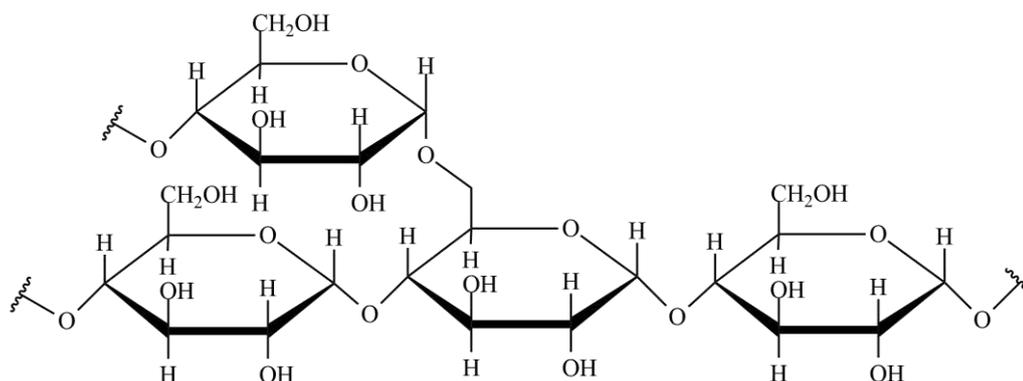
2.2.1.2 Obtenção via Amido

O Amido é um polissacarídeo que possui como principal função armazenar energia nas plantas. Pode ser encontrado de duas formas: amilose e amilopectina (Figuras 23 e 24), a primeira é não ramificada e a segunda apresenta ramificação, mas as duas apresentam monômeros de α -Glicose repetidos como fator em comum (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2013).

Figura 23 - Molécula de Amilose

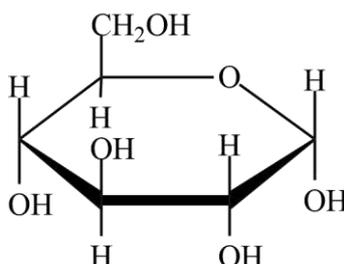


Fonte: elaboração própria

Figura 24 - Molécula de Amilopectina

Fonte: elaboração própria.

Essa matéria-prima precisa ser hidrolisada para obter os monômeros de glicose (Figura 25) que são posteriormente fermentados e transformados em etanol.

Figura 25 - Molécula de Glicose

Fonte: elaboração própria.

Apesar dos processos de produção de etanol de 1ª geração a partir de sacarose e amido serem semelhantes, os dois diferem no preparo da matéria-prima e no procedimento de fermentação. As matérias-primas amiláceas por possuírem amido, necessitam passar por etapas de processamento responsáveis por hidrolisar este polissacarídeo em monossacarídeos (glicose). Para assim, poderem passar pela fermentação que ocorre, através do uso de enzimas, o cozimento e sacarificação (OLIVEIRA; SERRA et al., 2012).

Na produção de etanol via amido, algumas matérias-primas podem ser utilizadas sendo elas: milho, trigo, mandioca, batata e batata-doce, mas a principal é o milho, visto que dos 30,35 bilhões de litros de etanol total que estão previstos para serem produzidos no Brasil na safra de 2022/23 (Figura 15), 4,52 bilhões de litros serão a partir do milho (Figura 26), o que significa 19,89%. Este apresenta o amido como grânulos insolúveis e relativamente cristalinos em seu

endosperma. Tendo em vista que sua composição é de 27% de amilose e 73% de amilopectina, não é possível levar a fermentação diretamente (MANOCHIO, 2014).

Figura 26 - Etanol Produzido a Partir de Milho no Brasil nas Safras 2021/22 e 2022/23

|  Brasil – Safras 2021/22 e 2022/23 Produtos da Indústria sucroalcooleira - Estimativa da produção de etanol a partir do milho | | | | | | | | | | | | |
|--|--------------------------|--------------|-----------|------|------------------------------|--------------|-----------|------|--------------------------|--------------|-------------|------|
| REGIÃO/UF | ETANOL AMIDO (Em mil t) | | | | ETANOL HIDRATADO (Em mil t) | | | | ETANOL TOTAL (Em mil t) | | | |
| | Safr 2021/22 | Safr 2022/23 | Variação | | Safr 2021/22 | Safr 2022/23 | Variação | | Safr 2021/22 | Safr 2022/23 | Variação | |
| | | | Absoluta | % | | | Absoluta | % | | | Absoluta | % |
| CENTRO-OESTE | 854.600,0 | 1.266.363,0 | 312.363,0 | 34,5 | 2.465.845,0 | 3.295.123,0 | 739.264,0 | 30,0 | 3.360.445,0 | 4.412.092,0 | 1.051.647,0 | 31,3 |
| SUL | 77.945,0 | 77.945,0 | -- | -- | 34.828,0 | 34.828,0 | -- | -- | 112.773,0 | 112.773,0 | -- | -- |
| NORTE/NORDESTE | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| CENTRO-SUL | 972.545,0 | 1.284.908,0 | 312.363,0 | 32,1 | 2.500.673,0 | 3.239.957,0 | 739.264,0 | 29,5 | 3.473.218,0 | 4.524.865,0 | 1.051.647,0 | 30,3 |
| BRASIL | 972.545,0 | 1.284.908,0 | 312.363,0 | 32,1 | 2.500.673,0 | 3.239.957,0 | 739.264,0 | 29,5 | 3.473.218,0 | 4.524.865,0 | 1.051.647,0 | 30,3 |

Fonte: CONAB (2022).

Como é necessário converter o amido (polissacarídeo) em açúcares (monossacarídeos), a hidrólise enzimática utiliza a gelatinização, liquefação e sacarificação para, em seguida, fermentá-los. Em primeiro lugar, a gelatinização, acontece pelo aquecimento de suspensões de amido, tornando o ataque de enzimas à molécula de forma mais fácil e eficiente. Os grânulos incham de modo irreversível e, em paralelo, amilose e amilopectina solubilizadas permitem que a integridade granular vá se perdendo aos poucos. Se a expansão de grânulos continue a ocorrer, a amilose é lixiviada para a fase aquosa entre os grânulos, o que resultaria em aumento da viscosidade. Importante citar que a gelatinização do amido depende do genótipo da planta e condições do meio, majoritariamente pela temperatura de desenvolvimento do grânulo (CAMPOS, 2018).

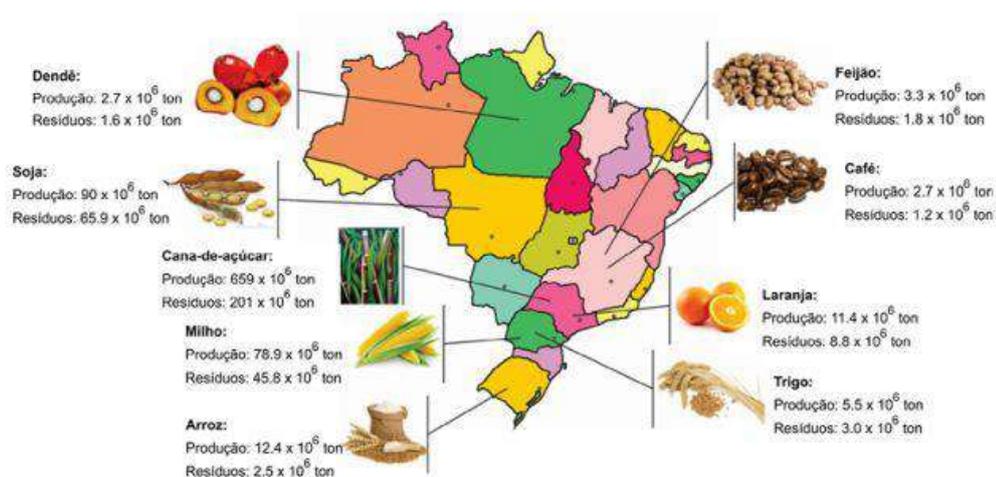
A liquefação é o momento em que acontece a quebra de ligações glicosídicas resultando em 15 - 30% de moléculas de açúcares pequenos, sendo estas as dextrinas. As endoamilases, como alfa-amilases, realizam a liquefação enzimática (CAMPOS, 2018).

Por fim, a sacarificação consiste na hidrólise das dextrinas geradas na liquefação enzimática em glicoses. A glucoamilase, uma exo-amilase, é a enzima que catalisa a reação de sacarificação, agindo na retirada, pelas extremidades das cadeias, dos resíduos de glicose. O tempo da reação e a concentração de enzimas depende do tipo de hidrolisado desejado. Assim, podendo realizar a fermentação (MANOCHIO, 2014).

2.2.2 Etanol de 2ª Geração

O Etanol de Segunda Geração é obtido a partir de biomassa lignocelulósica. Sendo um processo bastante interessante para o Brasil vide que o país é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, tendo como resultado uma grande geração de resíduos vegetais e a necessidade de procurar uma solução para eles. Em 2017, a Conab mostrou em seu relatório anual, a produção agrícola e a geração de resíduos em toneladas no Brasil referente ao ano anterior, como pode ser visto na Figura 27:

Figura 27 - Produção Agrícola e Geração de Resíduos no Brasil em 2016

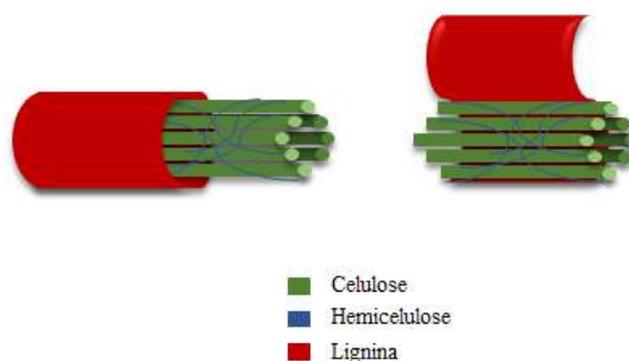


Fonte: CONAB (2017).

Atualmente, grande parte da matéria orgânica gerada da produção agrícola é destinada ao consumo animal como ração, adubo para solos e, até mesmo, descartados sem destinação que agregue valor econômico (CONAB, 2017). Acredita-se que com os atuais incentivos governamentais e a constante procura por diversificação na obtenção do produto álcool, a lignocelulose torna-se cada vez mais interessante.

A biomassa vegetal dispõe do material lignocelulósico, que também pode ser chamado de lignocelulose, sendo este composto por: lignina, hemicelulose e celulose (Figura 28).

Figura 28 - Material Lignocelulósico

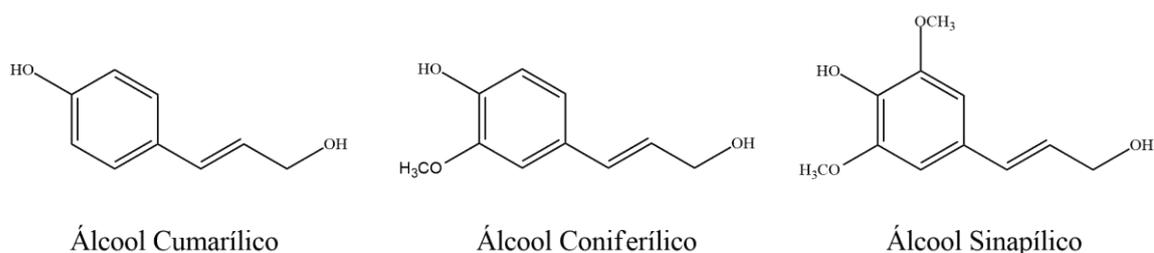


Fonte: elaboração própria.

2.2.2.1 Lignina

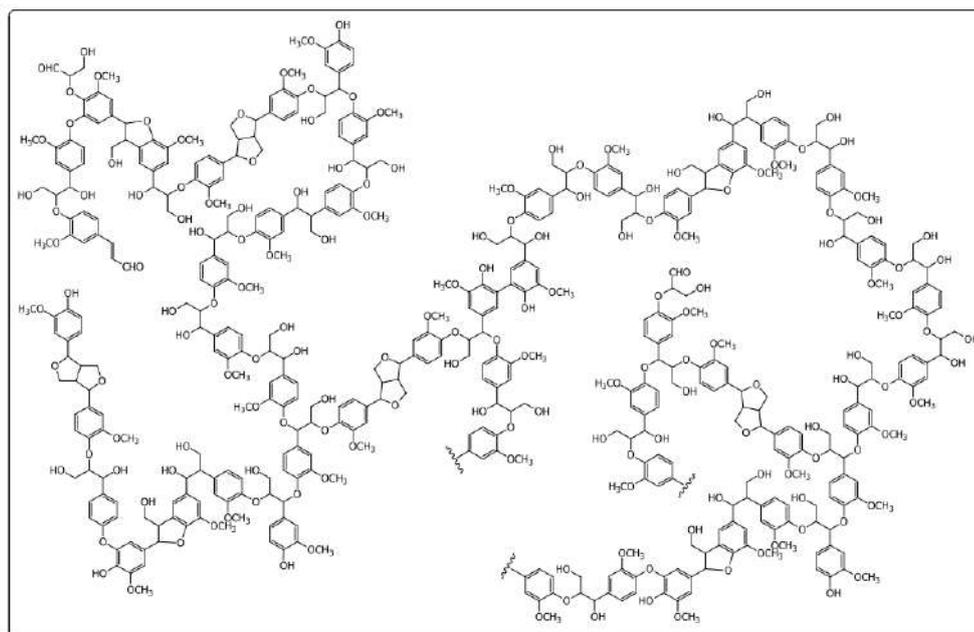
De forma habitual, a lignina é encontrada na parede celular dos vegetais fornecendo resistência à compressão e rigidez, ou seja, função mecânica (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2013). Pelo fato de não ser composta por moléculas de monossacarídeos simples (Glicose e Frutose, por exemplo) e ser formada pela polimerização de álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 29), tendo como exemplo a molécula de lignina de Madeira Serrada (Figura 30), torna-se não interessante para o processo de Fermentação. Mas é de grande importância para o desenrolar da hidrólise, isso ocorre devido à lignina apresentar uma forma tridimensional, fazendo com que haja como uma espécie de barreira, o que dificulta um pouco que a hidrólise ocorra na celulose (LEMOS, 2001).

Figura 29 - Moléculas Precursoras da Lignina



Fonte: elaboração própria.

Figura 30 - Molécula da Lignina de Madeira Serrada

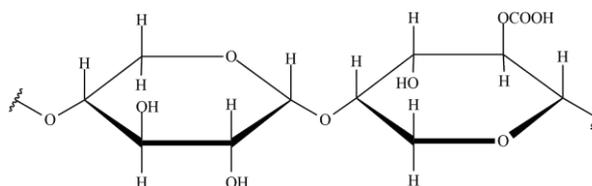


Fonte: CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE (2013).

2.2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose pode ser encontrada de forma diferente em diversos tipos de plantas, mas com a condição de ser constituída por pentoses (Figura 31). Elas se conectam à celulose a partir de pontes de hidrogênio, o que limita o alongamento da parede celular, ou seja, apresenta importante função no controle da expansão celular. Ao passar pela hidrólise, fragmentam-se em pentoses que podem ser, posteriormente na fermentação, modificadas para o etanol de segunda geração (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2013).

Figura 31 - Molécula de Hemicelulose

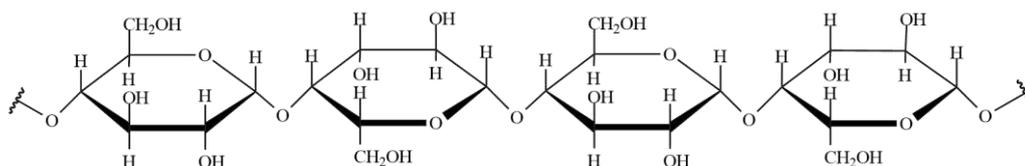


Fonte: elaboração própria.

2.2.2.3 Celulose

A celulose é um polissacarídeo que surge como principal componente da parede celular, sendo um polímero composto por monômeros de β -glicose (Figura 32). É o material de maior interesse para a fermentação, visto que a tecnologia de transformação de glicose em etanol é amplamente conhecida, sendo necessária a hidrólise anteriormente para obter a glicose separadamente (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2013).

Figura 32 - Molécula de Celulose



Fonte: elaboração própria.

De modo geral, as principais diferenças entre os compostos de celulose e hemicelulose podem ser vistas na Tabela 3:

Tabela 3 - Diferenças entre celulose e hemicelulose

| Celulose | Hemicelulose |
|--|---|
| Unidades de glicose ligadas entre si | Unidades de pentose e hexose ligadas entre si |
| Alto grau de polimerização (1000 a 1500 unidades de glicose) | Baixo grau de polimerização (60 a 300 unidades de açúcares) |
| Forma de arranjo fibroso | Não forma de arranjo fibroso |
| Regiões amorfas e cristalinas | Regiões amorfas |
| Ácido inorgânico diluído e quente ataca lentamente | Ácido inorgânico diluído e quente ataca rapidamente |
| Insolúvel em álcalis | Solúvel em álcalis |

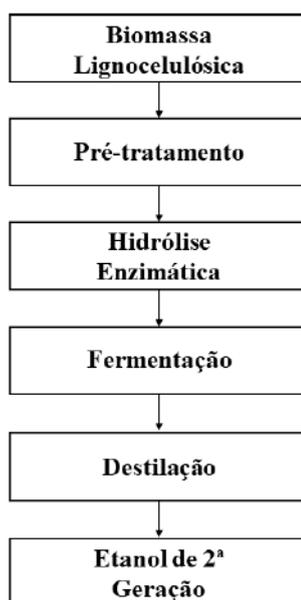
Fonte: adaptado de PEREIRA Jr. et al. (2008).

2.2.2.4 Obtenção de Etanol de 2ª Geração

A lignocelulose deve primeiramente passar por um pré-tratamento em que a estrutura do composto é fragmentada a fim de expor as fibras de celulose e hemicelulose. Essas são

submetidas à Hidrólise Enzimática que atua na quebra delas em açúcares mais simples para a etapa seguinte. Na Fermentação, os açúcares são modificados para etanol através de micro-organismos. Por fim, o etanol é destilado com a intenção de purificá-lo (BHUTTO et al., 2017). O diagrama de blocos do processo pode ser visto na Figura 33:

Figura 33 - Diagrama de Blocos do Processo de Obtenção do Etanol de Segunda Geração



Fonte: elaboração própria.

Pré-tratamento de Biomassa Lignocelulósica

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica é uma etapa fundamental do processo de obtenção do etanol. Isso se deve ao fato de que é o momento em que a estrutura irá se abrir e melhorar a acessibilidade à lignina, hemicelulose e celulose, permitindo que ocorra a hidrólise e fermentação posteriormente (BHUTTO et al., 2017). Algumas técnicas têm sido estudadas:

- **Pré-tratamento Biológico**

Apresenta grandes vantagens frente aos outros métodos, visto que é uma tecnologia verde, ou seja, não há liberação de toxinas, ecologicamente correto, baixa demanda de energia e não há geração de efluentes. Além disso, não produz furfural e hidroximetilfurfural que são inibidores de fermentação. O malefício é o tempo de processo (BHUTTO et al., 2017).

- Pré-tratamento Mecânico

No processo, a partícula tem seu tamanho diminuído, o que acarreta melhor transferência de calor e, também, aumenta o rendimento da etapa seguinte. Mesmo assim, a operação é pouco eficiente porque demanda alta energia (BHUTTO et al., 2017).

- Radiação Gamma

A técnica de apresenta um aumento da taxa de hidrólise enzimática (etapa seguinte do processo), mas quando excessiva, diminui o rendimento de glicose (BHUTTO et al., 2017).

- Irradiação em Feixe de Elétrons

A estratégia exibe penetração limitada no material lignocelulósico, apesar disso já é uma tecnologia utilizada industrialmente (BHUTTO et al., 2017).

- Radiação Micro-ondas

O procedimento dispõe da limitação que é a degradação de polissacarídeos, diminuindo o rendimento. No entanto, a velocidade da reação é rápida, o que reduz tempo e investimento em equipamentos (BHUTTO et al., 2017).

- Energia Ultrassônica

A técnica se utiliza de tecnologia verde. Contudo, a eficácia está diretamente ligada ao tamanho das partículas, ou seja, maior rendimento é alcançado quando a partícula é menor (BHUTTO et al., 2017).

- Oxidação Molhada

Tanto o ar quanto o oxigênio são baratos e disponíveis de imediato, ademais, são aptos à mineralizar compostos orgânicos a H_2O , CO_2 e sais inorgânicos. Por um lado, os agentes oxidantes são baratos, mas por outro, os custos com materiais para as condições de reação com alta temperatura e pressão são bem altos (BHUTTO et al., 2017).

- Água Quente

A metodologia dispõe de baixa concentração de produtos separados da solução no final. Mas não apresenta problemas com corrosão de equipamentos e por utilizar baixas temperaturas

em sua operação, há menor formação de produtos de degradação e inibidores de fermentação (BHUTTO et al., 2017).

- Explosão de Vapor

A tecnologia demonstra baixo consumo de energia. Apesar disso, as desvantagens se sobressaem: formação de inibidores de fermentação quando se utiliza temperaturas altas e biomassa menos digestível devido à destruição incompleta da matriz lignocelulósica (BHUTTO et al., 2017).

- Ácido Diluído

Apresenta desvantagens significativas como: produção de inibidores de micro-organismos (furfural e hidroximetilfurfural) e a corrosão de equipamentos ao longo do tempo. Mesmo assim, o método consegue atingir uma taxa alta de reação, o que significa que a acessibilidade à celulose, hemicelulose e lignina é atingida (BHUTTO et al., 2017).

- Fluido Supercrítico

O método é muito interessante para a atualidade e isso se deve ao fato de que não gera toxinas, utiliza temperaturas brandas e tecnologia verde. Mas sua eficácia ainda é baixa e apresenta elevado custo para equipamentos (BHUTTO et al., 2017).

- Solvente Orgânico

De modo geral, a estratégia é muito eficaz na etapa de pré-tratamento, visto que a produção de produtos indesejados como furfural e hidrometilfurfural é baixa, recuperação do solvente é possível por destilação quando apresenta baixo ponto de ebulição e o processo é bastante seletivo por separar lignina seca, solução de hemicelulose e celulose com alto grau de pureza. Mas as limitações são o custo, pressão de equipamentos e a preocupação com segurança devido ao risco de explosão (BHUTTO et al., 2017).

- Explosão de Fibra de Amônia

Mesmo que o processo indique a exigência por equipamentos que não sejam reativos à amônia, ambiente controlado dado ao perigo relacionado ao produto químico e o alto custo envolvido em razão dos dois pontos citados, a explosão de fibra de amônia apresenta benefícios. Esses são a baixa produção de inibidores de fermentação, alto rendimento de celulose,

temperaturas brandas e, por fim, o reagente é abundantemente utilizado na indústria (BHUTTO et al., 2017).

- Extração Alcalina

Reagentes alcalinos permitem a remoção da lignina e das cadeias xilanas, elevando a eficiência da etapa seguinte. Além disso, costumam apresentar preço baixo e, também, são mais seguros que outros produtos. No entanto, existe a dificuldade em neutralizar caso haja necessidade (BHUTTO et al., 2017).

- Líquidos Iônicos

No método, apesar do alto custo dos líquidos iônicos, o que faz com que o processo se torne caro, é possível os reutilizar devido a não serem miscíveis em diversos solventes orgânicos (BHUTTO et al., 2017).

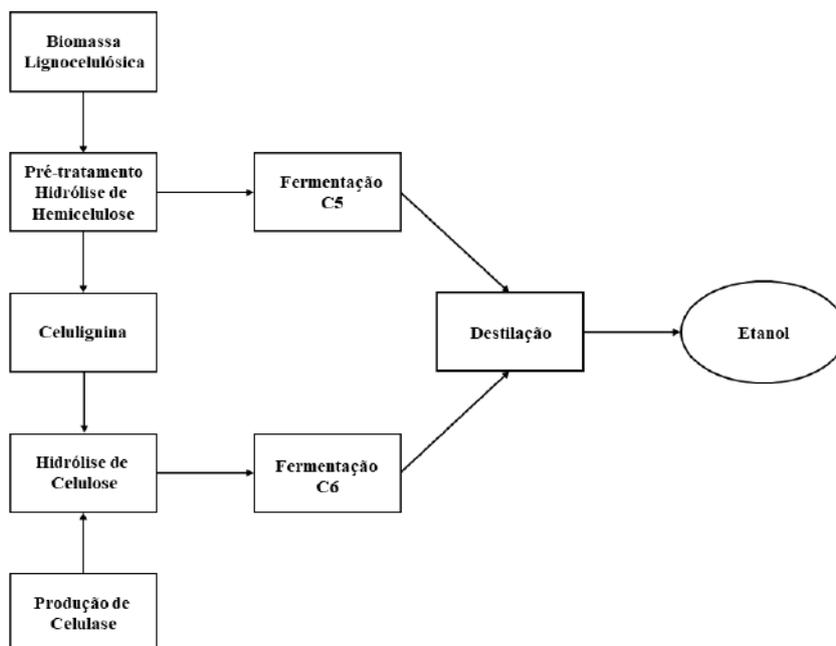
Hidrólise e Fermentação

A hidrólise enzimática age na fragmentação da celulose e hemicelulose à glicose para, imediatamente, acontecer a fermentação que visa a transformação da glicose à etanol por meio de micro-organismos. Algumas táticas para essas etapas são conhecidas e podem ser aplicadas, sendo retratadas a seguir:

- Hidrólise e Fermentação em Separado

As técnicas de hidrólise e fermentação ocorrem separadamente como o próprio nome já diz, o que permite que as duas etapas atuem em condições ótimas. A temperatura bacana para as enzimas degradadoras de celulose é entre 45 e 50 °C, enquanto para os micro-organismos envolvidos na fermentação é de 30 °C até 37 °C (OLSSON et al., 2006). Sendo assim, a glicose proveniente do pré-tratamento pode ir diretamente ao fermentador para sua conversão para etanol, enquanto celulose e hemicelulose são direcionadas à hidrólise para que sejam fragmentadas a fim de obter o açúcar mais simples (PATEL; SHAH, 2021). A Figura 34 apresenta um diagrama de blocos do processo.

Figura 34 - Diagrama de Blocos de Hidrólise e Fermentação em Separado



Fonte: elaboração própria.

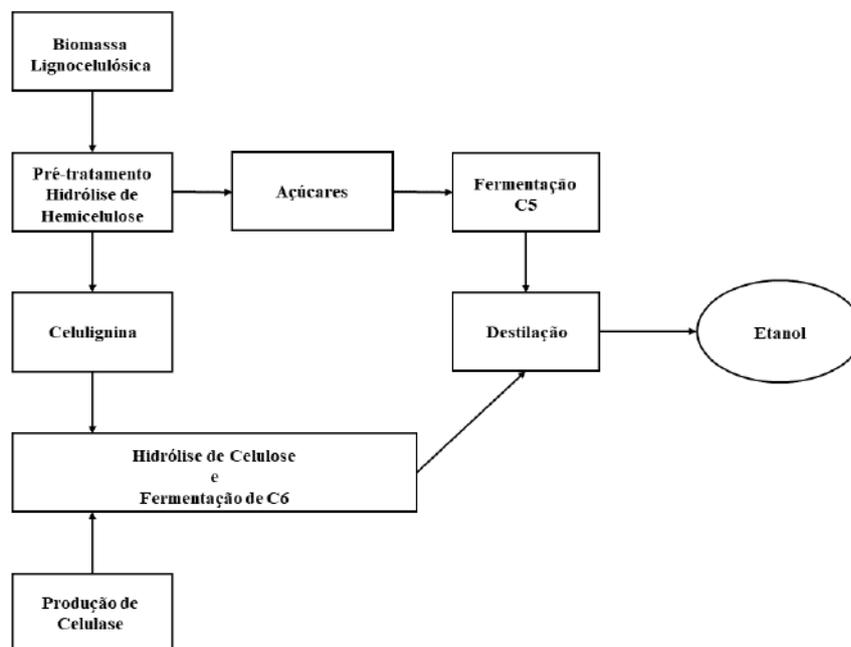
Apesar da grande vantagem do método, existem duas desvantagens significativas que são a possibilidade de contaminação graças ao tempo de residência na hidrólise, os micro-organismos podem se multiplicar devido a fonte de glicídios (TAHERZADEH; KARIMI, 2007), e a potencial hidrólise incompleta da celulose e hemicelulose em virtude da inibição do complexo celulósico pela glicose da hidrólise (WINGREINI et al., 2005).

- **Sacarificação e Fermentação Simultânea**

O método retrata que tanto a hidrólise quanto a fermentação acontecem de forma simultânea para hexoses, o que é bastante interessante dado que quando a glicose produzida é consumida rapidamente pelos micro-organismos responsáveis pela fermentação. A técnica reduz a probabilidade de ocorrer contaminação tendo em vista a presença de etanol no reator. Em contrapartida, torna-se fundamental encontrar condições reacionais favoráveis em relação à temperatura e o pH, lembrando que, geralmente, sacarificação e fermentação se distinguem nesse ponto. Mas com o avançar dos estudos, cada vez mais micro-organismos fermentadores são descobertos e, também, desenvolvidos, tendo a qualidade dos mesmos aprimorada. Enquanto para pentoses, após o pré-tratamento, um reator diferente recebe a solução rica em

pentose já hidrolisada e acontece a fermentação (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). A Figura 35 apresenta um diagrama de blocos do processo.

Figura 35 - Diagrama de Blocos de Hidrólise e Fermentação Simultânea

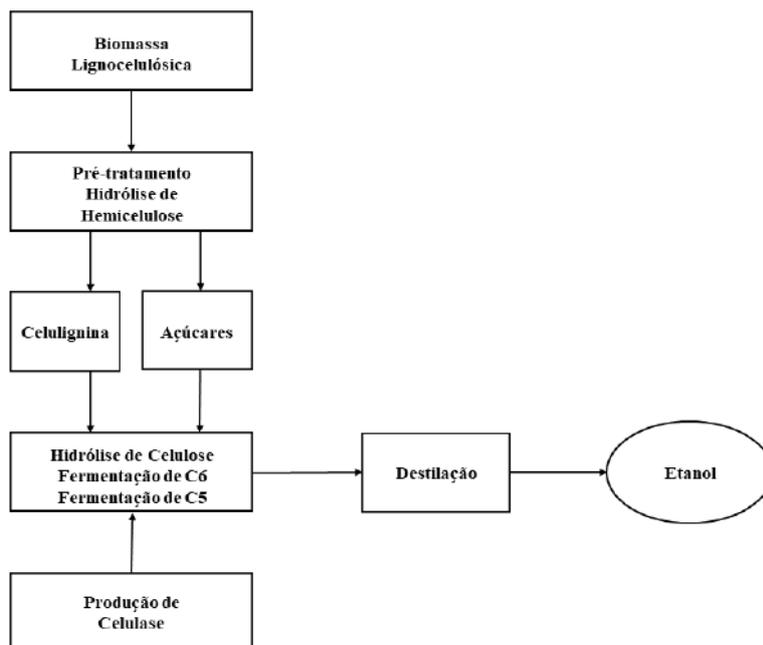


Fonte: elaboração própria.

- **Sacarificação e Co-fermentação Simultânea**

Na técnica de sacarificação e co-fermentação simultânea, as pentoses e hexoses são fermentadas no mesmo reator, utilizando o mesmo micro-organismo com as mesmas condições reacionais, o que se diferencia do método anterior. A sacarificação ocorre em um reator diferente. O que foi desenvolvido a partir de engenharia genética e muita pesquisa (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). A Figura 36 apresenta um diagrama de blocos do processo.

Figura 36 - Diagrama de Blocos de Sacarificação e Co-fermentação Simultânea

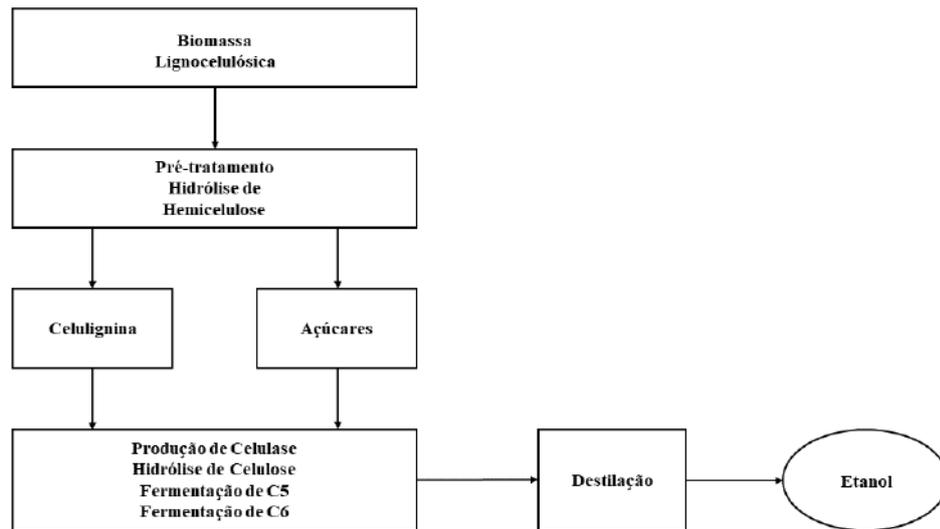


Fonte: elaboração própria.

- **Bioprocesso Consolidado**

No Bioprocesso consolidado, as enzimas e o etanol desejado são produzidos no mesmo reator por uma ou mais culturas de micro-organismos. Nas outras operações explicadas, as enzimas eram fornecidas separadamente, ou seja, era necessário um reator para desenvolvê-las. Essa técnica mostra-se bastante promissora visto que utiliza uma mesma operação unitária tantas técnicas. Mas a hidrólise é realizada separadamente (TAHERZADEH; KARIMI, 2007). A Figura 37 apresenta um diagrama de blocos do processo.

Figura 37 - Diagrama de Blocos de Bioprocesso Consolidado

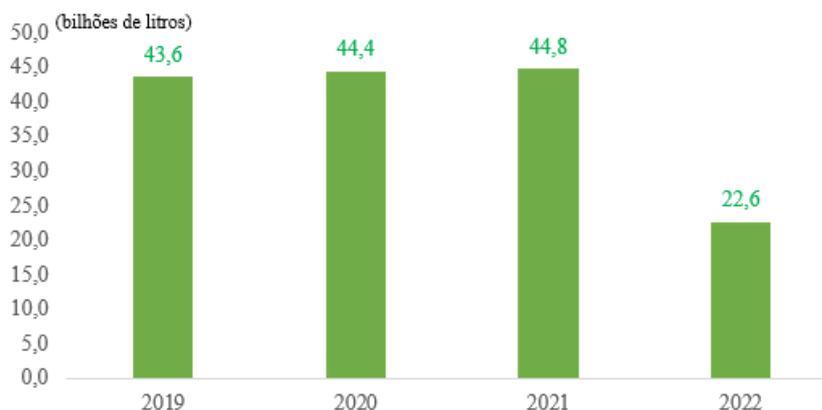


Fonte: elaboração própria.

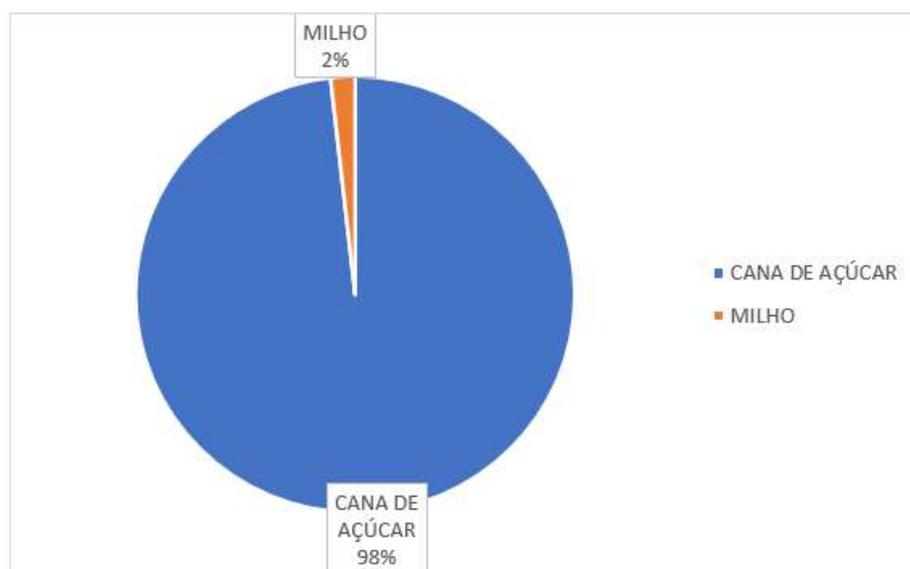
2.2.3 Mercado Brasileiro de Etanol

2.2.3.1 Capacidade Produtiva de Etanol

De acordo com a base de dados do “Painel Dinâmico de Produtores de Etanol” da ANP, atualizada até julho de 2022 quando foi feita a consulta, a capacidade produtiva de etanol do Brasil apresenta números altos como pode ser visto na Figura 38. Essa medida pode ser abalada, principalmente, por dois fatores: safra de cana-de-açúcar e destinação da cana-de-açúcar para produção de etanol ou açúcar. Isso se deve ao fato de que a principal matéria-prima utilizada para a produção do etanol é a cana de açúcar como está exposto na Figura 39 que apresenta as porcentagens de matérias-primas utilizadas para a produção de etanol no intervalo de 2019 e 2022 (outras matérias-primas além do milho e cana de açúcar são utilizadas, mas são ínfimas quando comparadas às principais citadas).

Figura 38 - Capacidade produtiva de etanol no Brasil entre 2019 e 2022

Fonte: elaboração própria.

Figura 39 - Porcentagem de matérias-primas utilizadas para a produção de etanol entre 2019 e 2022

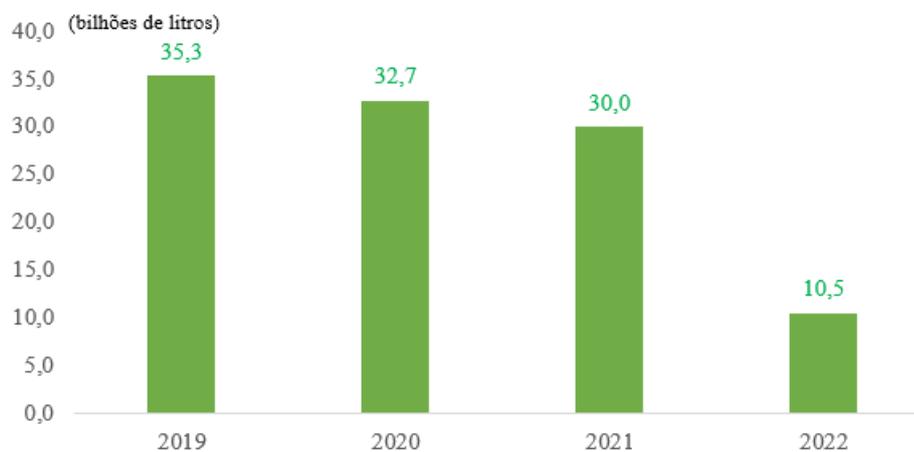
Fonte: elaboração própria.

2.2.3.2 Produção de Etanol

A base de dados do “Painel Dinâmico de Produtores de Etanol” da ANP, atualizado de janeiro de 2019 até julho de 2022 no momento em que foi feita a pesquisa, expõe informações sobre a produção de etanol no Brasil em volume e meses ou anos. Esses resultados foram tratados e a Figura 40 foi obtida, esta apresenta o que pode ser considerado uma estabilidade e

produção anual, tendo em vista os anos de 2019, 2020 e 2021 e que os dados de 2022 foram até julho do mesmo ano.

Figura 40 - Produção de etanol no Brasil entre 2019 e 2022



Fonte: elaboração própria.

3 METODOLOGIA

Majoritariamente, pode-se estabelecer que o propósito do trabalho é uma pesquisa descritiva a fim de expor de forma abrangente o Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ a partir do Bioetanol. Dessa forma, empregou-se a pesquisa de literatura bibliográfica em fontes confiáveis. Segue uma descrição da metodologia utilizada especificamente para os tópicos do presente trabalho.

No segundo capítulo, realizou-se uma revisão bibliográfica de forma abrangente frente ao querosene de aviação em sua definição, composição química, propriedades, relevância no mercado brasileiro, tecnologia de produção de querosene de aviação a partir de combustível fóssil e as rotas tecnológicas normatizadas pela ASTM de designação D7566-21 e pela Resolução nº 856 para a obtenção do combustível. Ainda no mesmo capítulo, debateu-se sobre o etanol de primeira e segunda geração desde suas definições até o processo de produção, além do mercado brasileiro para o produto.

No quarto capítulo, relatou-se sobre o Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ com suas especificações, o processo e o mapeamento tecnológico, sendo que para a coleta de dados foram utilizados alguns meios diferentes. As informações sobre as especificações do combustível foram obtidas pela Resolução nº 856 publicada no dia 25 de outubro de 2021 no Diário Oficial da União. Enquanto, o processo foi apurado por artigos e trabalhos acadêmicos obtidos pelo Google Acadêmico e o Portal de Periódicos da UFRJ utilizando o espaço de tempo entre 2016 e 2022 a fim de levantar uma quantidade significativa de informações, utilizando as palavras-chave: “dehydration of ethanol to ethylene”, “oligomerization of ethylene”, “atj-spk” e “review of atj-spk process”, chegando ao número de 22 textos científicos, o que inclui artigos em revistas científicas, monografias e teses de mestrado e doutorado. Já o mapeamento tecnológico foi analisado a partir das pesquisas da área em nível nacional e internacional no ano de 2022, utilizando o levantamento de dados pelas instituições de fomento à pesquisa CNPq, Finep e Fundações de Amparo de cada estado brasileiro, além dos principais congressos da área em nível nacionais que são Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e o Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação, ao passo que internacionais são Global Conference on Biofuels and Bioenergy e European Biomass Conference & Exhibition. Ademais, buscou-se pelos gargalos tecnológicos do processo SPK-ATJ, através de artigos científicos obtidos pelo Portal de Periódicos da CAPES utilizando as mesmas palavras-chave anteriores e os critérios de seleção de revistas pertencentes ao quartil 1, revisão por pares, inovação, intervalo de tempo para publicação entre 2018 e 2022 e, por fim,

documentos dentro do escopo da pesquisa. Ainda foi possível trazer o grau de maturidade da rota comparadas às outras de querosene de aviação alternativo no ano de 2021 de acordo com a General Eletrics em 2021.

4 RESULTADOS

4.1 BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO SPK-ATJ

4.1.1 Especificações

Conforme a Resolução nº 856 publicada no dia 25 de outubro de 2021 no Diário Oficial da União, cada Querosene de Aviação Alternativo responde às especificações estabelecidas para regime de Controle de Qualidade visando a comercialização em território nacional. Os critérios são regidos pelas normas ABNT NBR, EI e ASTM (BRASIL, 2021).

Acidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

O máximo de acidez total permitido é 0,015 mg de KOH/g de combustível utilizando as metodologias EI 35 e ASTM D3242, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Acidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|----------------------|---------|--------|----------|----|-------|
| Acidez total, máximo | mgKOH/g | 0,015 | - | 35 | D3242 |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Aditivos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

O aditivo antioxidante deve respeitar o limite de 17 a 24 mg/l de combustível, podendo ser visualizado na Tabela 5.

Tabela 5 - Aditivos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|----------------|---------|---------|----------|----|------|
| Antioxidante | mg/L | 17 a 24 | - | - | - |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Composição de Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

A composição de hidrocarbonetos no combustível deve respeitar os limites de 15 %(m/m) máximo de cicloparafinas, 0,5 %(m/m) máximo de aromáticos, 99,5 %(m/m) mínimo

de carbono e hidrogênio e, para parafinas, o valor deve ser anotado. Na Tabela 6 podem ser vistos os hidrocarbonetos com seus limites e metodologias utilizadas.

Tabela 6 - Composição de Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|------------------------------------|---------|--------|----------|----|-------|
| Cicloparafinas, máximo | %(m/m) | 15 | - | - | D2425 |
| Aromáticos, máximo | %(m/m) | 0,5 | - | - | D2425 |
| Parafinas | %(m/m) | Anotar | - | - | D2425 |
| Carbono e Hidrogênio, mínimo | %(m/m) | 99,5 | - | - | D5291 |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Composição de Não Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

Os compostos que não são hidrocarbonetos devem ter seus limites máximos de 2 mg/kg de nitrogênio, 75 mg/kg de água, 15 mg/kg de enxofre, 0,1 mg/kg por metal e 1 mg/kg de halogênios. Os Metais que podem ser encontrados no QAV do tipo SPK-ATJ são Alumínio, Cálcio, Cobalto, Cromo, Cobre, Ferro, Potássio, Lítio, Magnésio, Manganês, Molibdênio, Sódio, Níquel, Fosforo, Chumbo, Paládio, Platina, Estanho, Estrôncio, Titânio, Vanádio e Zinco. Os métodos e os devidos compostos com seus limites estão sinalizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição de Não Hidrocarbonetos do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|-----------------------|---------|---------------|----------|-----|-----------------|
| Nitrogênio, máximo | mg/kg | 2 | - | 379 | D4629 |
| Água, máximo | mg/kg | 75 | - | 438 | D6304 |
| Enxofre, máximo | mg/kg | 15 | - | - | D5453 D2622 |
| Metais, máximo | mg/kg | 0,1 por metal | - | - | D7111 UOP389 |

| | | | | | |
|-----------------------|-------|---|---|---|-------|
| Halogênios, máximo | mg/kg | 1 | - | - | D7359 |
|-----------------------|-------|---|---|---|-------|

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Contaminantes do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

O limite máximo de goma atual deve ser 4 mg/100 ml de combustível e o índice de separação de água, MSEP, sem dissipador de cargas estáticas figura até 90. As metodologias referentes à características estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Contaminantes do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|--|-----------|--------|----------|-------|-------|
| Goma atual, máximo | mg/100 ml | 4 | 14525 | IP540 | D381 |
| Índice de separação de água, MSEP, sem dissipador de cargas estáticas | - | 90 | - | - | D3948 |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Estabilidade do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

Para a estabilidade do Querosene de Aviação Alternativo SPK-ATJ, respeita-se o limite máximo de 25 mmHg no método queda de pressão com filtro, enquanto, o depósito no tubo (método visual) deve ser menor que 3. Ademais, o depósito no tubo pelo método instrumental é 85. Cada método citado regido por sua norma está na Tabela 9.

Tabela 9 - Estabilidade do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|---|---------|--------|----------|-------|-------|
| Queda de pressão (filtro), máximo | mmHg | 25 | - | IP323 | D3241 |

| | | | | | |
|--|---|----|---|-------|-------|
| Depósito no tubo (método visual) | - | <3 | - | IP323 | D3241 |
| Depósito no tubo (método instrumental), máximo | - | 85 | - | IP323 | D3241 |
| Estabilidade térmica 2,5 h – mínimo 325 °C | | | | | |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Fluidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

O ponto de congelamento determinará a fluidez do combustível, seu limite máximo é de -40 °C. As metodologias que podem ser utilizadas estão na Tabela 10.

Tabela 10 - Fluidez do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|-------------------------------|---------|--------|----------|-----|-------|
| Ponto de Congelamento, máximo | °C | -40 | 7975 | 16 | D2386 |
| | | | | 435 | D5972 |
| | | | | 529 | D7153 |
| | | | | 528 | D7154 |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Volatilidade do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

As metodologias regidas por suas devidas normas para a volatilidade do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ com suas características e limites quando a destilação é física estão na Tabela 11. Quando a destilação é simulada, os métodos com suas normas e temperaturas para cada característica estão na Tabela 12.

Tabela 11 - Destilação Física do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|---------------------------|---------|--------|----------|----------|--------|
| Ponto Inicial de Ebulição | °C | Anotar | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |

| | | | | | |
|-------------------------------------|----------|--------|----------|----------|--------|
| 10% volume recuperados, máximo | °C | 205 | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| 50% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| 90% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| Ponto Final de Ebulição | °C | 300 | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| (90% volume) – (10% volume), mínimo | % volume | 21 | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| Resíduo, máximo | % vol. | 1,5 | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |
| Perda, máximo | % vol. | 1,5 | 9619 (7) | IP123(7) | D86(7) |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

Tabela 12 - Destilação Simulada do Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ

| Característica | Unidade | Limite | ABNT NBR | EI | ASTM |
|--------------------------------|---------|--------|----------|-------|-----------|
| 10% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |
| 20% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |
| 50% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |
| 80% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |

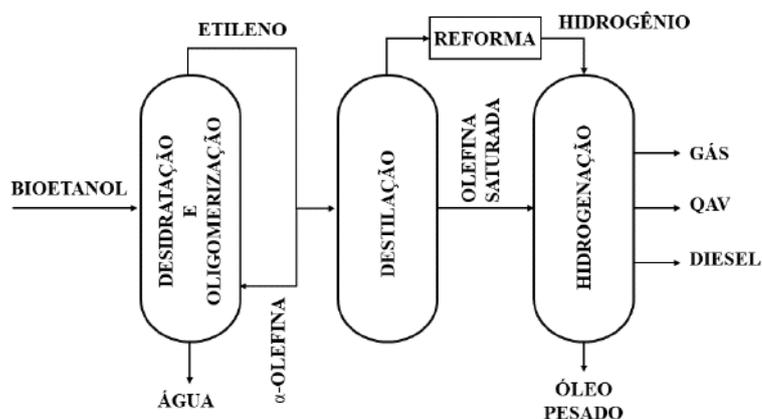
| | | | | | |
|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|
| 90% volume recuperados, máximo | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |
| Ponto Final de Ebulição | °C | Anotar | - | IP406 | D2887(39) |
| Ponto de Fulgor, mínimo | °C | 38 | 7974 | IP170 IP523 IP534 | D56 D3828 D7236 |
| Massa específica à 20 °C | Kg/m ³ | 725,9 a 766,2 | 7148 14605 | IP160 IP365 | D1298 D4052 |

Fonte: adaptado de Resolução nº 856 (2021).

4.1.2 Processo

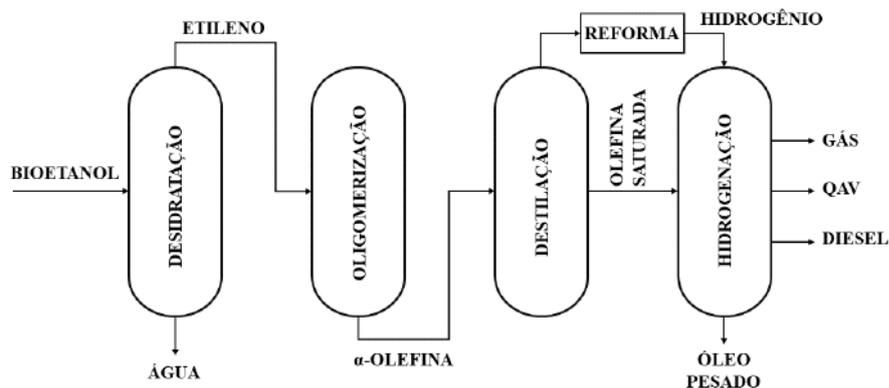
O processo SPK-ATJ tem como etapas, na ordem: Desidratação do Etanol ou Isobutanol, Oligomerização, Hidrogenação e, por fim, separação do produto obtendo o QAV ATJ-SPK. Sendo que o Etanol se apresenta para o processo como o que possui maior facilidade para obter eteno em condições mais brandas, uma vez que seletividade e conversão são bem altas; além disso, a faixa de hidrocarbonetos é C₉-C₁₅ (GUTIÉRREZ-ANTONIO et al., 2017). Pode ser realizado de duas formas: três ou quatro etapas (Figuras 41 e 42), como pode ser visto adiante.

Figura 41 – Fluxograma do Processo SPK-ATJ em Três Etapas



Fonte: elaboração própria.

Figura 42 – Fluxograma do Processo SPK-ATJ em Quatro Etapas



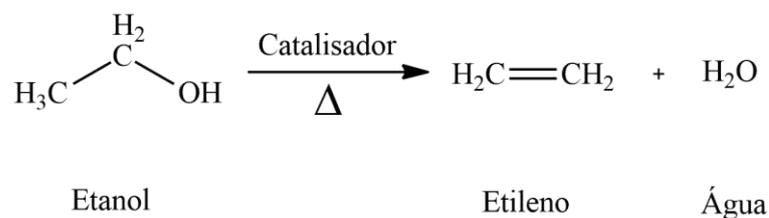
Fonte: elaboração própria.

4.1.2.1 Etapa de Desidratação

A etapa desidratação do etanol (Figura 26) apresenta dois caminhos possíveis: reação endotérmica intramolecular, o que privilegia formação de etileno, e a reação exotérmica intermolecular que favorece a produção de éter dietílico. Os dois mecanismos são dependentes da temperatura, sendo assim, temperaturas mais baixas favorecem a formação do éter dietílico, enquanto, mais altas permitem que o etileno seja sintetizado (CHENG et al., 2020; ZHANG et al., 2008).

No processo SPK-ATJ, o produto de interesse na desidratação é o etileno, então, preocupa-se com a reação endotérmica intramolecular do etanol (Figura 43). Para essa situação, existem catalisadores já estudados e, também, em estudo, entre eles: zeólitas, Al_2O_3 , heteropoliácidos e óxidos de metal de transição (WEI et al., 2019).

Figura 43 - Etapa de Desidratação Intramolecular do Etanol



Fonte: elaboração própria.

É possível dizer que, atualmente, os materiais de zeólitas são os mais utilizados, sendo eles: HZSM-5, SAPO (Fosfato de Aluminossilicato) e beta zeólita. Isso se deve ao fato de que catalisadores, quando apoiados em superfícies mesoporosas como sílica (um exemplo é Pd-HBz), há o aumento de atividade catalítica, além da diminuição da desativação dos mesmos (KAWSUWAN et al., 2020).

As zeólitas são compostos de aluminossilicatos cristalinos microporosos que conferem estabilidade térmica, grande área superficial, elevada acidez interna (Brönsted e Lewis) e a capacidade de atuar como sítio ativo para reações devido à troca iônica com diversas espécies moleculares. Os sólidos zeolíticos são formados por uma rede tridimensional de tetraedros de silício e alumínio unidos por átomos de oxigênio e, normalmente, são um aglomerado polimérico inorgânico, formado por uma rede tridimensional de tetraedros (CHAI et al., 2021).

É importante se preocupar com o valor de SAR da zeólitas, este quando elevado provoca a desativação antecipada do catalisador e alta produção de compostos aromáticos. Pode se dizer que para SAR, a faixa 50 - 250 é ideal. Além disso, a temperatura reacional deve receber atenção, tendo em vista que acima de 400 °C, ocorre a decomposição de α -olefinas e formação de CO, CO₂ e H₂. Sendo assim, a faixa de temperatura para formação de olefinas deve ser 300 - 400 °C (FILHO et al., 2019).

Goh e colaboradores (2022) levantaram os principais catalisadores suportados em superfícies mesoporosas utilizados no processo de desidratação intramolecular, no momento presente, como pode ser visto na Tabela 13:

Tabela 13 - Catalisadores Suportados em Superfícies Mesoporosas comumente utilizados na Desidratação Intramolecular do Etanol

| Catalisador | Seletividade (%) | Referência |
|--|------------------|--------------------------|
| Pd-HBz | 62,0 | (KAWSUWAN et al., 2020) |
| γ -Al ₂ O ₃ | 99,4 | (CHEN et al., 2018) |
| Aluminossilicato Amorfo | 49,2 – 57,2 | (STYSKALIK et al., 2020) |
| SBA-15 | 86,6 | (CHENG et al., 2020) |
| Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | 75,0 | (VERDES et. al., 2021) |

Fonte: adaptado de GOH (2022).

Kawsuwan e colaboradores (2020) conseguiram obter a seletividade de 62% com o catalisador Pd-HBz quando utilizou-se 0,05 g do mesmo em um reator com WHSV = 22,9

($\text{getanol} \cdot \text{gcatalisador}^{-1}$) h^{-1} , fluxo de 1,45 mL por hora de álcool, na temperatura de 200 °C e com coalimentação de O_2 na razão de etanol/oxigênio igual à 2.

Chen e colaboradores (2018) chegaram à 99,4% de seletividade, no entanto, recorreram ao $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As condições reacionais foram de 0,06 g do catalisador com o bombeamento de etanol à uma taxa de 2 $\mu\text{L}/\text{min}$ por 30 minutos à 350 °C.

Styskalik e colaboradores (2020) atingiram em seus estudos a seletividade de 49,2 - 57,2% para etileno e esta foi obtida por 0,192 g de Aluminossilicato Amorfo (preparado por gel não hidrolítico) e 4,4 mol% de etanol em um reator com N_2 à pressão atmosférica por 1,1 h e à 240 °C.

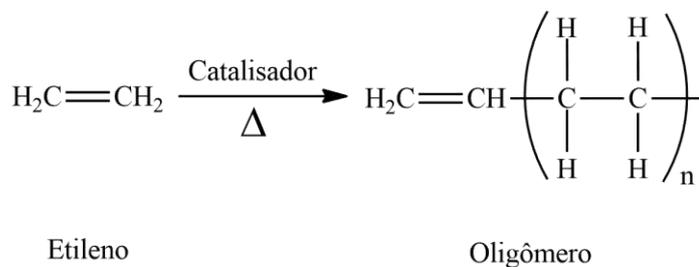
O SBA-15, derivado de óleo de palma, permitiu uma seletividade de 86,59% quando se utilizou 0,3 g dele em um reator com LHSV igual à 16 $\text{mL}/\text{g} \cdot \text{h}$ à 400 °C e concentração de inicial de etanol em 50% em peso. Sendo a taxa de N_2 e etanol vaporizado de 150 mL com condições ideais de temperatura e pressão por minuto para WHSV igual à 30 $\text{mL}/\text{g} \cdot \text{h}$ (CHENG et al., 2020).

O heteropoliácido $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pode chegar a seletividade em torno de 75% quando 100 mg deste é usado em um reator com etanol à 275-300 °C e fluxo de 1,2 mL/h , mas também fluxo constante de 30 mL/min de N_2 (VERDES et al., 2021).

As condições de reação de desidratação são bastante críticas para a seletividade do produto desejado. Quando há queda na produção de eteno, aumenta-se a de éter dietílico, o que pode ocorrer devido à instabilidade do catalisador e seu desempenho ao longo do tempo (MASIH et al., 2019).

4.1.2.2 Etapa de Oligomerização

Na etapa de oligomerização (Figura 44), o etileno obtido na etapa anterior é convertido em oligômero, que são hidrocarbonetos de cadeia longa, através do processo de oligomerização. A reação requer catalisador para que seja realizada e, por muito tempo, utilizou-se até três catalisadores. Atualmente, os estudos apontam para que seja o mesmo catalisador empregado tanto na etapa de desidratação quanto na de oligomerização (GUO et al., 2021).

Figura 44 - Etapa de Oligomerização

Fonte: elaboração própria.

Geralmente, a oligomerização do etileno ocorre em temperaturas altas (100 - 300 °C), pressão entre 0 e 70 bar e, por fim, utilizando catalisadores de zeólitas ácidas, resinas de ácido sulfônico e ácido fosfórico sólido (FINIELS; FAJULA; HULEA, 2014; RYAN, 2019).

Os catalisadores dessa etapa podem ser tanto homogêneos quanto heterogêneos. Um catalisador do tipo Ziegler Natta, na faixa de temperatura de 90 - 110 °C, chegou à conversão de 96 - 97% com a pressão de 89 bar, sendo as α -olefinas obtidas na faixa de C₄ - C₂₀. Quando se aumentou a pressão para 250 bar e a temperatura para 250 °C, foram obtidos: 5% C₄, 50% C₆ - C₁₀, 30% C₁₂ - C₁₄, 12% C₁₆ - C₁₈ e 3% C₂₀ - C₂₀₊, importante frisar que tanto pressão quanto temperatura têm efeito direto na formação de hidrocarbonetos com uma cadeia carbônica maior. Esse tipo de catalisador é constituído por cloreto de metal de transição mais um organoaluminado e/ou metilaluminoxano (WANG; TAO, 2016).

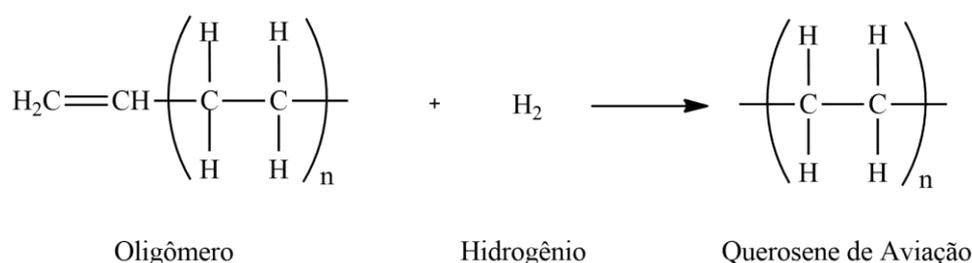
A etapa de oligomerização também pode ocorrer de forma simultânea à desidratação, quando se utiliza catalisadores como MCM-41, Al-MCM-41 e zeólitas mesoporosas como SAR 38 (zeólitas HZSM-5 tratadas com NaOH). Esses se apresentam eficiente nas duas reações, tendo características bifuncionais (FILHO et al., 2019).

Ao final da reação, torna-se essencial a destilação do produto obtido e isso se deve ao fato de que são obtidos hidrocarbonetos desde contendo apenas quatro carbonos até acima de dezesseis carbonos. A faixa C₄-C₈ deve retornar à etapa de oligomerização, visto que o querosene de aviação apresenta parafinas entre C₉-C₁₅, enquanto o diesel verde está na faixa C₁₆-C₂₂. Um dado interessante é que cerca de 50% dos produtos formados corresponde à faixa de C₆-C₁₀ que devem ser reinseridos na nesta etapa para aumento do rendimento do combustível desejado (WANG; TAO, 2016).

4.1.2.3 Etapa de Hidrogenação

A etapa de hidrogenação (Figura 45) surge da necessidade de converter as α -olefinas, obtidas na etapa anterior, em parafinas ou isoparafinas. Essas α -olefinas possuem baixa estabilidade, o que não é prudente em combustível para jatos. Assim, sendo feita a saturação de ligações através da hidrogenação (ATTANATHO et al., 2020).

Figura 45 - Etapa de Hidrogenação do Oligômero



Fonte: elaboração própria.

Os oligômeros que estão compreendidos na faixa C₁₀-C₁₆ são os principais insumos para a etapa de hidrogenação. Esta consiste na introdução de hidrogênio num reator com oligômero para obter querosene de aviação e, também, muitas vezes diesel verde (WANG; TAO, 2016).

4.1.3 Mapeamento Tecnológico

4.1.3.1 Nacional

Atualmente, não existem projetos de pesquisas financiados pelo CNPq que desenvolvam o processo ou estudem os catalisadores para cada etapa (CNPQ, 2022). Enquanto isso, a Finep está financiando alguns projetos na área de biocombustíveis, principalmente, pelo “Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis”, mas não há informações sobre como está o andamento dos mesmos no site e qual tema é abordado exatamente. As instituições contempladas pelo financiamento são: PUC, SENAI, UERJ, UFABC, UFERSA, UFMG, UFPE, UFPR, UFRJ, UFRN, UFSC, UFSCAR, UFSM e UNIFEI (FINEP, 2022). Quanto às Fundações de Amparo dos Estados brasileiros, não foi possível obter informações sobre pesquisas relacionadas à área.

Na 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, não foram apresentados projetos referentes ao tema abordado neste trabalho (SBQ, 2022). Ao mesmo tempo que na

SBQ não foram citadas pesquisas na área, a Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação realizou o “2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação” em Natal, Rio Grande do Norte. Neste evento, foram expostos os estudos já desenvolvidos na área e citados neste presente trabalho em relação aos catalisadores das etapas e o processo de forma geral (REDE BRASILEIRA DE BIOQUEROSENE E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO, 2022).

4.1.3.2 Internacional

Durante o evento “2nd of Global Conference on Biofuels and Bioenergy” realizado em Boston dos Estados Unidos da América no ano de 2022, não houve apresentação de projeto de pesquisa que realizasse o estudo do processo ou etapas do mesmo (GLOBAL CONFERENCE ON BIOFUELS AND BIOENERGY, 2022). Por outro lado, na Europa, ocorreu “30st European Biomass Conference & Exhibition” em que aconteceu um workshop denominado “Market outlook and EU-funded R&I actions on Sustainable Aviation Fuels”, a empresa norueguesa FLITE mostrou sua missão e a rota ATJ como caminho sustentável, defendendo ser capaz de implementar a tecnologia na indústria (EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE & EXHIBITION, 2022).

A Shell planeja construir uma instalação de produção de Bioquerosene de Aviação SPK-ATJ e diesel verde em sua refinaria de Convent, como documentos arquivados no Louisiana Economic Development sinalizam. Mas, por enquanto, não foi lançado um plano ou data para que comece a construção (THE ADVOCATE, 2022).

Outra sinalização muito importante é que a Breakthrough Energy, empresa fundada por Bill Gates, anunciou que irá realizar o financiamento da primeira planta de Bioquerosene de Aviação com tecnologia Alcohol-To-Jet do mundo. O projeto LanzaJet’s Freedom Pines Fuels recebeu a contribuição de US\$ 50 milhões e a planta LanzaJet estará localizada na cidade de Soperton, estado de Geórgia, situada nos Estados Unidos da América, e tem a previsão de que seja operacional em 2023 (BREAKTHROUGH ENERGY, 2022).

4.1.4 Gargalo Tecnológico

Inicialmente, foram separados 94 artigos científicos obtidos pelo Portal de Periódicos da CAPES. Foram excluídos 87, porque para a pesquisa de gargalo tecnológico, utilizou-se os seguintes critérios:

1. Revistas pertencentes ao quartil Q1, avaliado pela plataforma Clarivate;
2. Revisão por pares;
3. Inovação;
4. Intervalo de tempo entre 2018 e 2022;
5. Documentos dentro do escopo da pesquisa.

Então, após a análise realizada de cada artigo, obteve-se 7 artigos. A Tabela 14 apresenta os documentos distribuídos pelas etapas de desidratação do etanol a etileno e oligomerização do etileno.

Tabela 14 - Distribuição de documentos da busca sistemática por etapas

| Total de documentos | Desidratação de Etanol a Etileno | Oligomerização de Etileno |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 7 | 3 | 4 |

Fonte: elaboração própria.

Os gargalos tecnológicos identificados ao realizar a leitura de cada artigo estão descritos na Tabela 15. As informações obtidas foram estruturadas, sendo assim o primeiro nível da tabela refere-se às etapas de desidratação de etanol a etileno e oligomerização do etileno, enquanto o segundo nível corresponde aos gargalos tecnológicos de cada etapa e, por fim, o terceiro nível é sobre a quantidade de artigos em cada gargalo.

Tabela 15 - Gargalos tecnológicos para cada etapa

| Etapa | Gargalo Tecnológico | Artigos |
|--------------|-----------------------------|---------|
| Desidratação | Seletividade | 3 |
| | Estabilidade do catalisador | 3 |

| | | |
|----------------|-----------------------------|---|
| | Temperatura | 3 |
| | Estabilidade do catalisador | 4 |
| Oligomerização | Pressão | 4 |
| | Tempo | 4 |
| | Seletividade | 4 |

Fonte: elaboração própria.

4.1.4.1 Etapa de Desidratação

Levando em conta que a desidratação do etanol pode gerar dois produtos principais que são o etileno e o éter dietílico, a seletividade do catalisador se apresenta de extrema importância. O etileno é resultado de uma desidratação aliada ao catalisador e temperatura alta, o que exige a necessidade de um catalisador estável e seletivo.

Os estudos para esses têm avançado e, atendendo aos gargalos parcialmente, mostraram-se como estáveis e seletivos Pd-HBz, γ -Al₂O₃, Aluminossilicato Amorfo, SBA-15 e Cs₃PW₁₂O₄₀. Mas ainda há espaço para outros catalisadores visto que γ -Al₂O₃, SBA-15 e Cs₃PW₁₂O₄₀ que apresentam a seletividade de 99,4, 86,6 e 75,0%, respectivamente, necessitam de temperaturas acima de 275 °C para atingir esses valores. Enquanto Pd-HBz e Aluminossilicato Amorfo com seletividades de 62,0 e 49,2 – 57,2%, utilizam temperaturas abaixo e 250 °C. Dado essas informações, tem-se que ao apresentar maior seletividade, exigiu maior temperatura, o que impõe risco de diminuição da vida útil do catalisador. Ao passo que menor temperatura, impôs menor seletividade. A busca por um catalisador estável, seletivo e que exija temperaturas brandas ainda é necessária (GUO et al., 2021; BETZ et al., 2022; GOH et al., 2022).

4.1.4.2 Etapa de Oligomerização

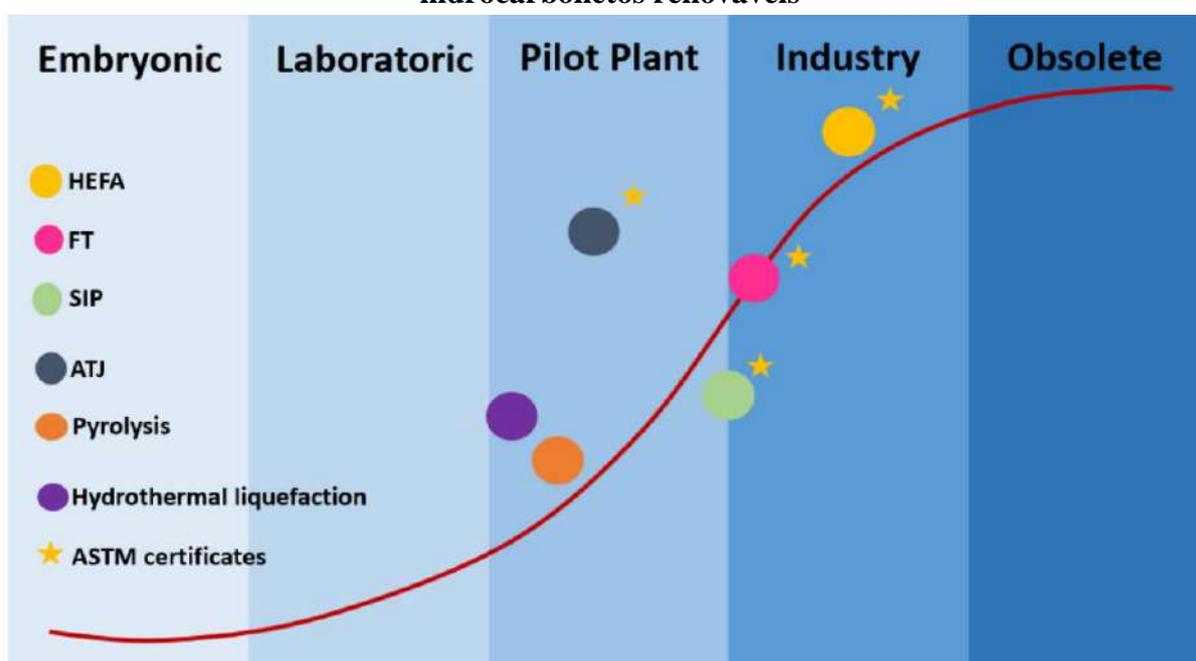
A etapa oligomerização corresponde ao momento em que há a formação de oligômeros, que são compostos de múltiplos monômeros de etileno. As condições específicas sob as quais ocorre a reação de oligomerização, como temperatura, pressão e estabilidade de catalisadores, podem influenciar o resultado da reação e em sua seletividade. Esses fatores podem induzir no número de monômeros no oligômero, a estrutura específica do oligômero que, no caso, o

desejado é na faixa entre $C_9 - C_{15}$ correspondente ao Querosene de Aviação Alternativo SPK-ATJ. A investigação por um catalisador que permita condições reacionais brandas e seja altamente seletivo é fundamental (RYAN, 2019; FILHO et al., 2019; GUO et al., 2021; BETZ et al., 2022).

4.1.4.3 Maturidade da Rota

Frente às informações levantadas no presente trabalho e de acordo com a empresa General Eletrics (2021), é possível observar o grau de maturidade das tecnologias propostas para a produção de hidrocarbonetos renováveis na Figura 46. Sendo possível visualizar que a Tecnologia ATJ ainda está em nível piloto, certificada tanto pela ASTM e ANP.

Figura 46 - Curva de maturidade tecnológica das principais rotas de produção de hidrocarbonetos renováveis



Fonte: adaptado de GE (2021).

5 CONCLUSÕES

O QAV SPK-ATJ é um combustível que pode vir a impactar de forma positiva o setor socioeconômico do país e do mundo, tendo em vista que por ser mais sustentável, gera menos impacto à biodiversidade.

Apesar de, atualmente, não existir uma planta com a tecnologia Alcohol to Jet em território nacional, o Brasil torna-se um ambiente interessante para a implementação do processo. Tendo em vista que para produzir o Bioquerosene de Aviação por esta rota tecnológica utiliza-se etanol, matéria-prima que pode ser produzida inclusive de biomassa lignocelulósica, encontrada em diversas fontes como resíduos agroindustriais e florestais, por exemplo, o que mostra uma grande flexibilidade.

As etapas do Processo SPK-ATJ já são conhecidas visto que são embasadas em processos altamente utilizados em indústrias: desidratação de álcoois, oligomerização, hidrogenação e fracionamento (CARVALHO, 2017). Mas ainda há pouca experiência com a otimização do processo de produção de combustível de aviação (GÜELL et al., 2012).

O governo vem estimulando o uso do combustível sustentável, Bioquerosene, através da criação do Programa Nacional de Bioquerosene. A Lei 14.248/21 publicada no dia 26 de novembro de 2021 propõe o incentivo da pesquisa e produção de energia utilizando biomassas, preocupando-se com a sustentabilidade da aviação brasileira (BRASIL, 2021).

O Brasil é um país tradicional na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, sendo muito utilizado como combustível automotivo, o que vem a tornar o etanol uma matéria-prima de alto custo. Por isso, o etanol de segunda geração se apresenta como uma nova via, visto que utiliza a biomassa que, normalmente, é descartada ou pouco aproveitada, não competindo com o mercado de combustíveis automotivos (GÜELL et al., 2012).

No presente momento, não existem tantos trabalhos de pesquisa sendo desenvolvidos quanto ao processo e suas etapas, porém, a primeira planta do mundo começará sua operação em 2023 conforme os planos da Breakthrough Energy e LanzaJet's Freedom Pines Fuels. O que sinaliza um grande avanço e incentiva que outras empresas sigam o mesmo caminho.

A partir do estudo realizado para identificar os gargalos tecnológicos do processo, verificou-se que na etapa de desidratação existem três fatores que devem ser aprimorados: - temperatura de reação; e - seletividade e estabilidade do catalisador. Enquanto isso, na etapa de oligomerização o foco deve ser nas seguintes condições: - temperatura e tempo de reação; e - estabilidade e seletividade do catalisador.

6 REFERÊNCIAS

- ANP. PAINÉIS DINÂMICOS SOBRE COMBUSTÍVEIS. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-dinamicos-sobre-combustiveis>>. Acesso em: 20 dez. 2022.
- ANP. PAINEL DINÂMICO DE PRODUTORES DE ETANOL. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-etanol>>. Acesso em: 21 dez. 2022.
- ANP. Resolução ANP N° 856, DE 22 DE OUTUBRO DE 2021. 2021. ISSN 1677-7042. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-354349404>>. Acesso em: 30 set. 2022.
- ASTM. Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons. USA: ASTM International, 2021.
- ATTANATHO, L. et al. Jet fuel range hydrocarbon synthesis through ethylene oligomerization over platelet ni-alsba-15 catalyst. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 2, n. 5, p. 1–12, 2020.
- BAUEN, A. et al. Review of the potential for biofuels in aviation. Final report prepared for the Committee on Climate Change. E4tech: Switzerland, 2009.
- BETZ, Matthias et al. Production of hydrocarbon fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of ethylene: Tuning of the product distribution. *Biomass and Bioenergy*, v. 166, p. 106595, 2022.
- BHUTTO, A. W. et al. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. *Energy*, Elsevier, v. 122, p. 724–745, 2017.
- BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proceedings of the combustion institute*, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 2863–2885, 2011.
- BRASIL. Lei n° 14.248, de 25 de novembro de 2021. 2021. ISSN 1677-7042. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br/ccivil\03\Ato2011-2014/2012/Lei/L12651.html>>. Acesso em: 25 jun. 2022.
- BREAKTHROUGH ENERGY. Breakthrough Energy Announces First Catalyst Project Funding in 50 Million Grant to LanzaJet. 2022. Brasil. Disponível em: <<https://breakthroughenergy.org/news/breakthrough-energy-announces-first-catalyst-project-funding-in-50-million-grant-to-lanzajet/#:~:text=Seattle%2C%20Washington%E2%80%94Breakthrough%20Energy%20announced,of%20a%20%2450%20million%20grant.>>. Acesso em: 6 dez. 2022.
- CARVALHO, F. Evaluation of the brazilian potential for producing aviation biofuels through consolidated routes. Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ), 2017.

- CASA CIVIL. Setor aéreo brasileiro registra crescimento pelo quinto mês consecutivo. 2021. Brasil. Disponível em: (<https://www.gov.br/casacivil/pt-br/assuntos/noticias/2021/setembro/setor-aereo-brasileiro-registrou-crescimento-pelo-quinto-mes-consecutivo>). Acesso em: 20 jun. 2022.
- CHAI, Y. et al. Confinement in a zeolite and zeolite catalysis. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 54, n. 13, p. 2894–2904, 2021.
- CHEN, S. et al. Crown ether induced assembly to γ - Al_2O_3 nanosheets with rich pentacoordinate Al^{3+} sites and high ethanol dehydration activity. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 457, p. 626–632, 2018.
- CHENG, Y. W. et al. Ethylene production from ethanol dehydration over mesoporous sba-15 catalyst derived from palm oil clinker waste. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 249, p. 119323, 2020.
- CNPQ. Projetos de Pesquisa. 2022. Brasil. Disponível em: (<https://memoria.cnpq.br/projetos-pesquisa>). Acesso em: 6 dez. 2022.
- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira - Grãos. Brasil: Safra 2016/17, 2017.
- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar, Brasília, DF, v. 9, n. 2, 2022.
- CORTEZ, L. A. B. Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A flightpath to aviation biofuels in Brazil. Brasil: Editora Edgard Blücher Ltda, 2014.
- CRC. Handbook of Aviation Fuel Properties. Atlanta: Society of Automotive Engineers, Inc., 1983.
- EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE & EXHIBITION. 30st European Biomass Conference & Exhibition. 2022. EU. Disponível em: (<https://www.eubce.com/wp-content/uploads/2022/05/EUBCE-2022-Detailed-Conference-Programme.pdf>). Acesso em: 7 dez. 2022.
- FILHO, J. F. Souza de C. et al. Application of response surface methodology for ethanol conversion into hydrocarbons using zsm-5 zeolites. *Catalysts*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 617, 2019.
- FINEP. Relatórios projetos contratados e valores liberados. 2022. Brasil. Disponível em: (<http://www.finep.gov.br/transparencia-finep/relatorios-projetos-contratados-e-valores-liberados>). Acesso em: 6 dez. 2022.
- FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA, V. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization— a review. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 8, p. 2412–2426, 2014.
- GAVAHIAN, M. et al. Emerging techniques in bioethanol production: from distillation to waste valorization. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 6, p. 1171– 1185, 2019.

GLOBAL CONFERENCE ON BIOFUELS AND BIOENERGY. 2nd Edition of Global Conference on Biofuels and Bioenergy. 2022. USA. Disponível em: (<https://biofuels-energy.magnusconferences.com/uploads/past-events/global-conference-on-biofuels-and-bioenergy-2022-program.pdf>). Acesso em: 7 dez. 2022.

GOH, Brandon Han Hoe et al. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. *Energy Conversion and Management*, v. 251, p. 114974, 2022.

GÜELL, B. M. et al. Benchmark of conversion and production technologies for synthetic biofuels for aviation. Norway: SINTEF Energy Research, 2012.

GUO, X. et al. Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite beta. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 368, p. 196–203, 2021.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 79, p. 709–729, 2017.

IBGE. Ligações aéreas: 2019-2020. Brasil: Ministério da Economia, 2021.

LE MOS, J. Estudo da produção de xilanases por *aspergillus awamori* em bagaço de cana. Teses de Doutorado. Escola de Química. Universidade Federal de Rio de Janeiro. Brasil, 2001.

MANOCHIO, C. Produção de bioetanol de cana de açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, MG, 2014.

MASIH, D. et al. Catalytic dehydration of ethanol-to-ethylene over rho zeolite under mild reaction conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 282, p. 91–99, 2019.

OLIVEIRA, L. M.; SERRA, J. C. V. et al. Estudo comparativo das diferentes tecnologias utilizadas para produção de etanol? *Geoambiente on-line*, n. 19, p. 01–23, 2012.

OLSSON, L. et al. Separate and simultaneous enzymatic hydrolysis and fermentation of wheat hemicellulose with recombinant xylose utilizing *saccharomyces cerevisiae*. In: SPRINGER. *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*. [S.l.], 2006. p. 117–129.

PATEL, A.; SHAH, A. R. Integrated lignocellulosic biorefinery: Gateway for production of second generation ethanol and value added products. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, Elsevier, v. 6, n. 2, p. 108–128, 2021.

PETROBRAS. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ: QAV-1 com antiestático. Brasil, 2019. Disponível em: (<https://www.vibraenergia.com.br/sites/default/files/2021-08/seguranca-querosene-de-aviacao-com-antiestatico.pdf>).

PETROBRAS. QUEROSENE DE AVIAÇÃO - Informações Técnicas. Brasil, 2021. Disponível em: <https://petrobras.com.br/data/files/9A/47/97/3E/104ED7105FC7BCD7E9E99EA8/>

Manual\%20de\%20Querosene\%20de\%20Aviacao\%202021.pdf).

RAHMES, T. et al. Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (bio-spk) jet fuel flights and engine tests program results. In: 9th AIAA aviation technology, integration, and operations conference (ATIO) and aircraft noise and emissions reduction symposium (ANERS). [S.l.]: USA, 2009. p. 7002.

RAVEN, P.; EVERT, R.; EICHHORN, S. *Biologia Vegetal*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan Ltda, 2013.

REDE BRASILEIRA DE BIOQUEROSENE E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO. 2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação. 2022. Brasil. Disponível em: <<https://www.metallum.com.br/2congressoRBQAV/>>. Acesso em: 8 dez. 2022.

RYAN, C. An overview of gevo's biobased isobutanol production process. Gevo. [https://gevo.com/wp-content/uploads/2019/11/Gevo-WP Isobutanol](https://gevo.com/wp-content/uploads/2019/11/Gevo-WP%20Isobutanol.pdf), v. 1, 2019.

SBQ. ANAIS DA 45ª REUNIÃO ANUAL DA SBQ. 2022. Brasil. Disponível em: <[http://www.s bq.org.br/45ra/anexos/45RASBQ\ resumos.pdf](http://www.s bq.org.br/45ra/anexos/45RASBQ/resumos.pdf)>. Acesso em: 6 dez. 2022.

SOH, Jiah Chee et al. Catalytic ethylene production from ethanol dehydration over non-modified and phosphoric acid modified Zeolite HY (80) catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 158, p. 85-95, 2017.

SILVA, G. da; NASCIMENTO, R. B. do; ARAGON, V. F. As mudanças no comportamento social como estratégia de redução dos índices de poluição atmosférica na pandemia da covid-19. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 8, p. 81115–81131, 2021.

SILVA, V. M. E. S. et al. Jet Fuel Market in Brazil: The Relevance of Pipeline Infrastructure. IBP1109 19. *Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels: Rio Pipeline Conference and Exhibition 2019*, 2019.

STYSKALIK, A. et al. Mildly acidic aluminosilicate catalysts for stable performance in ethanol dehydration. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 271, p. 118926, 2020.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*, North Carolina State University, v. 2, n. 4, p. 707–738, 2007.

THE ADVOCATE. Shell to convert Convent site to sustainable aviation fuel, renewable diesel production facility. 2022. USA. Disponível em: <<https://www.theadvocate.com/baton/rouge/news/business/article/f523a7c6-2325-11ed-b1ee-b3d162eb0e0c.html>>. Acesso em: 6 dez. 2022.

VERDES, O. et al. Catalytic activity of heteropoly tungstate catalysts for ethanol dehydration reaction: Deactivation and regeneration. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 366, p. 123–132, 2021.

WANG, W. C.; TAO, L. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 53, p. 801–822, 2016.

WEI, H. et al. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel*, Elsevier, v. 254, p. 115599, 2019.

WINGREINI, A. et al. Effect of reduction in yeast and enzyme concentrations in a simultaneous-saccharification-and-fermentation-based bioethanol process. In: SPRINGER. *Twenty-sixth symposium on biotechnology for fuels and chemicals*. [S.l.], 2005. p. 485–499.

ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 116, n. 1-3, p. 210–215, 2008.