



UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

CURSOS DE MESTRADO ACADÊMICO E DOUTORADO



LUIZ VITOR LEONARDI HARTER

DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE BIODIESEIS DERIVADOS DO ÓLEO DA
AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) E DO PALMISTE (*Elaeis
guineensis*) PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO DE ÉSTERES LEVES PARA USO EM
MISTURAS COM O QUEROSENE DE AVIAÇÃO

Uberlândia

2019

LUIZ VITOR LEONARDI HARTER

**DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE BIODIESEIS DERIVADOS DO ÓLEO DA
AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) E DO PALMISTE (*Elaeis
guineensis*) PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO DE ÉSTERES LEVES PARA USO EM
MISTURAS COM O QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia e Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Biocombustíveis.

Área de concentração: Produtos e coprodutos.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos

Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

Uberlândia

2019

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

H328
2019

Harter, Luiz Vitor Leonardi, 1970-
Destilação Atmosférica de Biodieseis Derivados do Óleo da
Amêndoa da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do Palmiste (*Elaeis
guineensis*) para Obtenção da Fração de Ésteres Leves para Uso
em Misturas com o Querosene de Aviação [recurso eletrônico] /
Luiz Vitor Leonardi Harter. - 2019.

Orientador: Douglas Queiroz Santos.

Coorientador: José Domingos Fabris.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2338>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Santos, Douglas Queiroz, 1980-, (Orient.).
II. Fabris, José Domingos, 1948-, (Coorient.). III. Universidade
Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. IV.
Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

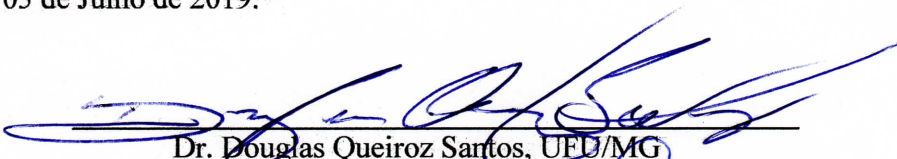
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

LUIZ VITOR LEONARDI HARTER

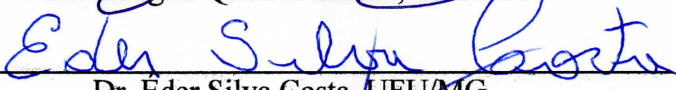
**DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE BIODIESEIS DERIVADOS DO
ÓLEO DA AMÊNDOA DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*) E DO
PALMISTE (*Elaeis guineensis*) PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO DE
ÉSTERES LEVES PARA USO EM MISTURAS COM O QUEROSENE
DE AVIAÇÃO**

Tese aprovada para a obtenção do Título de
Doutor no Programa de Pós-graduação em
Biocombustíveis da Universidade Federal
de Uberlândia (MG) e Universidade Federal
dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (MG)
pela banca examinadora formada por:

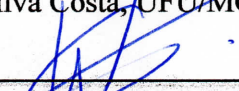
Uberlândia, 05 de Julho de 2019.



Dr. Douglas Queiroz Santos, UFU/MG



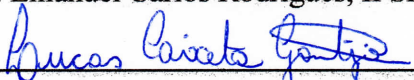
Dr. Eder Silva Costa, UFU/MG



Dr. Wellington de Oliveira Cruz, UFU/MG



Dr. Emanuel Carlos Rodrigues, IFSP/Barretos



Dr. Lucas Caixeta Gontijo, IFGO/Urutaí

As minhas queridas filhas Gabriela e Isadora,
presença diária de amor, carinho e motivação.

A minha esposa Joyce, companheira de todos os
momentos, pela compreensão e carinho ao longo do
período de elaboração deste trabalho.

A toda minha família, em especial aos meus pais, a
quem dedico todas as minhas vitórias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força e perseverança e por iluminar meus caminhos como sempre o fez;

À minha família, pelo amor, compreensão, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida;

A minha esposa, amiga e companheira, Joyce, por todo carinho, paciência e incentivo. Minha gratidão;

Ao meu irmão Fábio pelo apoio na logística do querosene de aviação utilizado nessa pesquisa;

Ao meu orientador professor Dr. Douglas Queiroz Santos pela oportunidade de realizar o meu doutorado, por todo apoio, ensinamentos e confiança depositada em meu trabalho me proporcionando um amadurecimento profissional e pessoal. Meus sinceros agradecimentos;

Ao meu coorientador professor Dr. José Domingos Fabris pelos conhecimentos transmitidos ao longo deste período e pelo apoio. Meus sinceros agradecimentos;

Aos professores Waldomiro, Welington, Emanuel e Tatiana, membros da banca de qualificação, pela atenção dedicada;

A Direção da Escola Técnica de Saúde – ESTES, pela oportunidade e apoio na realização do doutorado;

Aos meus alunos bolsistas de iniciação científica, Renes, Ana Carolina, Carlos, Lucas, Jéssica, Kelly e Reginaldo pela ajuda nos experimentos e pela amizade;

A todos os integrantes do Laboratório de Biocombustível e Tecnologia Ambiental da Escola Técnica de Saúde da Universidade Federal de Uberlândia que contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio na realização de análises térmicas e de cromatografia gasosa;

Ao professor Ricardo Reis Soares pela oportunidade de realização das análises de cromatografia gasosa e poder calorífico;

Ao técnico do Laboratório Multiusuário, Magayver, do Instituto de Química, pelo apoio na realização das análises de cromatografia gasosa.

*“A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez”*
(George Bernard Shaw)

Resumo

O trabalho relata sobre a produção de ésteres metílicos via reação de transesterificação de triacilglicerídeos de óleos de amêndoa de macaúba e palmiste, com posterior destilação atmosférica e separação de seis frações do biodiesel produzido, correspondente a 60 % do seu volume inicial. A composição em ésteres do biodiesel produzido, suas frações e resíduos remanescentes da destilação foram determinados por cromatografia gasosa. Este procedimento analítico permitiu monitorar o conteúdo em ésteres para cada fração destilada. As frações mais ricas em C8:0, C10:0, C12:0, C14:0 devem ser usadas como combustível de aviação, em misturas com o bioquerosene Jet-A1. Os resíduos da destilação com massas moleculares superiores aos correspondentes ésteres C16:0, C18:0 e C18:1 são destinados a outros motores de combustão como qualquer biodiesel convencional. Para o biodiesel obtido a partir da amêndoa da macaúba, a destilação levou a um enriquecimento de 45,86 % para até 74,35 % no éster C12:0. Para o biodiesel de palmiste, o enriquecimento correspondente foi de 66,76 % para 82,96 %. Através dessa destilação simples, foi possível enriquecer efetivamente, em ésteres C8:0 a C14:0, o biocombustível bruto inicial, com uma eficiência de 30 % para a macaúba e 11,5 % para o biodiesel palmiste. No presente estudo, as misturas dos destilados leves foram preparadas com o querosene Jet A-1 e caracterizadas através dos parâmetros, massa específica, ponto de fulgor, faixa de destilação, teor de umidade, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) – ponto de congelamento e poder calorífico. Essas análises foram realizadas como parâmetros para se determinar a melhor relação entre o JET A-1 e o biodiesel leve (destilado), fundamentando-se nos valores indicados pela ANP para as características verificadas. As misturas equivalentes a 5 %, 10 % e 20 % em volume de destilado de ésteres de cadeia curta de amêndoa de macaúba ou de palmiste, com o Jet A-1 apresentaram resultados dentro dos limites recomendados pelas resoluções ANP 37 e ASTM D1655, com exceção do ponto de congelamento, ficando próximo para a mistura a 5 %.

Palavras-chave: Bioquerosene. Destilação. Palma. Macaúba.

Abstract

The production of methyl esters via transesterification reaction of triacylglycerides of macaúba and palm kernel oils, with subsequent atmospheric distillation and separation of six fractions of the produced biodiesel, corresponding to 60 % of its initial volume, is reported. The composition in esters of the produced biodiesel, its fractions and remaining residue of the distillation was determined by gas chromatography. This analytical procedure has allowed to monitor the content in esters for each distilled fraction. The fractions richer in C8:0, C10:0, C12:0, C14:0 is intended to be used as an aviation fuel, in blends with the Jet-A1 biokerosene. The residues from the distillation with higher molecular weights than those corresponding to esters C16:0, C18:0 and C18:1 are destined to other combustion engines as any conventional biodiesel. For the biodiesel obtained from the macaúba kernel, this distillation led to an enrichment from 45.86 % to up to 74.35 % in the C12:0 ester. For the palm kernel biodiesel, the corresponding enrichment was from 66.76 % up to 82.96 %. Through this simple distillation, it was thus possible to effectively enrich, in C8:0 to C14:0 esters, the initial crude biofuel, with an efficiency of 30 % for the macaúba and 11.5 % for the palmiste biodiesel. In the present study, the light distillate mixtures were prepared with Jet A-1 kerosene and characterized by parameters, specific mass, flash point, distillation range, moisture content, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) - freezing point and calorific value. These analyzes were performed as parameters to determine the best relationship between JET A-1 and light (distilled) biodiesel, based on the values indicated by the ANP for the verified characteristics. Mixtures equivalent to 5 %, 10 % and 20 % by volume of distilled short chain esters of macauba or palm kernel, with Jet A-1 showed results within the limits recommended by resolutions ANP 37 and ASTM D1655, except the freezing point, being close to the 5 % mixture.

Keywords: Biokerosene. Distillation. Palm. Macaúba.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no perfil brasileiro	18
Figura 2 – Fruto da Palmeira de Macaúba	25
Figura 3 - Composição do fruto da macaúba.....	25
Figura 4 - Representação da utilização dos componentes do fruto de Macaúba após processamento	30
Figura 5 - Fluxograma do processo de biorrefinaria para a produção de biocombustíveis.....	32
Figura 6 - Palmeira no período de colheita	34
Figura 7 - Fruto da palma e suas características.....	34
Figura 8 - Ácidos graxos do óleo de palma bruto, aquecido por 5 minutos e por 20 minutos	36
Figura 9 - Produtos da combustão emitidos por motores a jato	45
Figura 10 - Rotas identificadas para a produção de biocombustíveis sustentáveis de aviação no Brasil.....	54
Figura 11 - Etapas de produção do biodiesel de óleo vegetal	61
Figura 12 - Representação do mecanismo da reação de transesterificação.....	62
Figura 13 - Óleo de amêndoa de macaúba	63
Figura 14 - Óleo de palmiste	63
Figura 15 - Produção de biodiesel através de transesterificação metílica de óleo de amêndoa de macaúba	64
Figura 16 - Produção de biodiesel através de transesterificação metílica de óleo de palmiste	64
Figura 17 - Etapa de decantação, separação do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba da glicerina	65
Figura 18 - Etapa de decantação, separação do biodiesel de óleo de palmiste da glicerina....	65
Figura 19 - Etapa de purificação do biodiesel, evaporador rotativo.....	66
Figura 20 - Etapa de purificação do biodiesel, secagem em estufa a 105°C	66
Figura 21 - Resfriamento do biodiesel em dessecador	66
Figura 22 - Biodiesel produzido através da utilização de óleo de palmiste e de amêndoa de macaúba	67
Figura 23 - Etapas de produção do biodiesel leve (destilado).....	67
Figura 24 - Coluna de destilação utilizada no processo, sem e com o isolamento.....	68
Figura 25 - Destilação do biodiesel separado em frações, para posterior análise do teor de ésteres	69

Figura 26 - Amostras para análise de cromatografia gasosa do teor de ésteres das amostras.	69
Figura 27 - Biodiesel produzido por transesterificação metílica de óleo de palmiste.....	70
Figura 28 - Biodiesel produzido por transesterificação metílica de óleo de amêndoa de macaúba	70
Figura 29 - Aparelho utilizado na destilação dos biodieseis	71
Figura 30 - Aparelho utilizado na destilação fracionada, processo de obtenção do biodiesel leve	71
Figura 31 - Destilado do biodiesel produzido contendo os “ésteres leves”, biodiesel leve	72
Figura 32 - Resíduo de fundo da destilação (A), destilado (B) e biodiesel (C)	72
Figura 33 - Querosene de aviação QAV-1	73
Figura 34 - Destilados dos biodieseis de amêndoa de macaúba e palmiste e o querosene de aviação QAV-1, utilizados nas misturas volumétricas	73
Figura 35 - Misturas de querosene QAV-1 com ésteres leves de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba, na proporção de 5, 10 e 20%	74
Figura 36 - Misturas de querosene QAV-1 com ésteres leves de biodiesel de óleo de palmiste, na proporção de 5, 10 e 20%	74
Figura 37 - Representação do cromatograma da análise do teor de ésteres do biodiesel de amêndoa de macaúba.....	84
Figura 38 - Representação do cromatograma da análise do teor de ésteres do biodiesel de palmiste.....	85
Figura 39 - Teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba	86
Figura 40 - Teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de palmiste	87
Figura 41 - Teor de ésteres do biodiesel do óleo de amêndoa de macaúba, do destilado total e resíduo de fundo	88
Figura 42 - Somatório do teor de ésteres do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre.....	89
Figura 43 - Somatório do teor de ésteres do destilado total do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre	89

Figura 44 - Somatório do teor de ésteres do resíduo de fundo do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre	90
Figura 45 - Teor de ésteres do biodiesel do óleo de palmiste, do destilado total e do resíduo de fundo	91
Figura 46 - Somatório do teor de ésteres do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre	92
Figura 47 - Somatório do teor de ésteres do destilado total do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre.....	92
Figura 48 - Somatório do teor de ésteres do resíduo de fundo do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre	93
Figura 49 - Massa específica a 20°C do QAV, QAVB100M e suas misturas.....	95
Figura 50 - Massa específica a 20 °C do QAV, QAVB100P e suas misturas.....	96
Figura 51 - Resultados do ponto de fulgor (°C) para o QAV, QAVB100M e suas misturas..	97
Figura 52 - Resultados do ponto de fulgor (°C) para o QAV, QAVB100 P e suas misturas ..	98
Figura 53 - Resultados da Análise de Destilação para o QAV, QAVB100 de palmiste e de amêndoa de macaúba e suas respectivas misturas	100
Figura 54 - Resultados do teor de umidade para o QAV, QAV B100M e suas misturas	101
Figura 55 - Resultados do teor de umidade para o QAV, QAVB100P e suas misturas.....	101
Figura 56 - Resultados da análise TGA para o QAV, QAVB100M e suas misturas	102
Figura 57 - Resultados análise TGA para o QAV, QAVB100P e suas misturas	102
Figura 58 - Resultados análise DSC para o QAV, QAVB100P, QAVB100M e suas respectivas misturas	104
Figura 59 - Resultados análise Poder Calorífico para o QAV, QAVB100M e suas misturas	106
Figura 60 - Resultados análise Poder Calorífico para o QAV, QAVB100P e suas misturas	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matéria-prima para extração de óleo, teor de óleo e umidade	19
Tabela 2 - Características do fruto de Macaúba	25
Tabela 3 - Composição, teor de óleo e densidade do fruto da Macaúba	26
Tabela 4 - Composição de ácidos graxos da fração lipídica da amêndoa dos frutos de Macaúba.....	27
Tabela 5 - Composição (%) de ácidos graxos em diferentes amostras de frutos de palmáceas, em diferentes partes do fruto	28
Tabela 6 - Características físico-químicas dos óleos do fruto de Macaúba.....	29
Tabela 7 - Rendimento potencial de biodiesel baseado nas características agrônômicas de cada espécie (L Há ⁻¹).....	31
Tabela 8 - Composição em ácidos graxos da palma.....	35
Tabela 9 - Características físico-químicas do óleo de palma	35
Tabela 10 - Composição de ácidos graxos do óleo de palmiste	37
Tabela 11 - Propriedades dos ésteres metílicos de óleo de palma (EMOP) comparado com limites estipulados pelas normas americanas (ASTM) e europeias (EN)	38
Tabela 12 - Características do biodiesel produzido do óleo de palma refinado	39
Tabela 13 - Emissão de poluentes químicos por aeronaves e os respectivos impactos.....	47
Tabela 14 - Parâmetros para os querosenes utilizados na aviação civil	50
Tabela 15 - Identificação do querosene, destilados puros e das misturas produzidas.....	74
Tabela 16 - Pontos de interesse das curvas de destilação para cada combustível	81
Tabela 17 - Especificação de Querosene de Aviação QAV-1 para análise de destilação	81
Tabela 18 - Temperaturas de acompanhamento da destilação na separação em frações	83
Tabela 19 - Massa específica a 20 °C do QAV, QAVB100M, QAVB100P e respectivas misturas.....	95
Tabela 20 - Resultados da análise de destilação para o QAV, QAVB100M e suas misturas ..	99
Tabela 21 - Resultados da análise de destilação para o QAV, QAVB100P e suas misturas ..	100
Tabela 22 - Ponto de congelamento do QAV, QAV B100M, QAV B100P e suas misturas ..	105
Tabela 23 – Resultados obtidos para os parâmetros analisados para o QAV-1, QAV B100M e QAVB100P.....	108
Tabela 24 - Resultados obtidos para os parâmetros analisados para as misturas volumétricas de 5, 10 e 20 % (v/v) entre o QAV-1 e o QAVB100M e QAVB100P.....	109

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRABA	Aliança Brasileira para Biocombustíveis de Aviação
ANAC	Agência Nacional de Aviação Civil
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível
ASTM	(sigla em inglês) Sociedade Americana para Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials)
ATJ	(sigla em inglês) Álcool para combustível de aviação (The alcohol-to-jet)
Bio-GtL	(sigla em inglês) Biogás para líquido (The biogas-to-liquid)
BL	Biodiesel leve
BIT	(sigla em inglês) Biomassa para líquido (The biomass-to-liquid)
DSHC	(sigla em inglês) Fermentação direta de açúcares para hidrocarbonetos (The direct sugar to hydrocarbons)
DT	Destilado Total (60% de destilado recolhido do biodiesel)
EN	(sigla em inglês) Norma Europeia (European Standard)
FAEs	(sigla em inglês) Ésteres de ácidos graxos (Fatty Acid Esters)
FAME	(sigla em inglês) Éster metílico de ácidos graxos (Fatty Acid Methyl Ester)
FT	Fischer-Tropsch
GEE	Gases de Efeito Estufa
HDCJ	(sigla em inglês) Celulósico despolimerizado hidrotratado para combustível de aviação (Hydrotreated depolymerized cellulosic jet)
HEFA	(sigla em inglês) Éster e ácidos graxos hidroprocessados (Hydrotreated Ester and Fatty Acids)
HVO	(sigla em inglês) Óleo vegetal hidrotratado (Hidroteated Vegetable Oil)
IATA	(sigla em inglês) Associação internacional de transporte aéreo (International Air Transport Association)
JET A	(sigla em inglês) Querosene de aviação (Aviation Turbine Fuel)
JET B	(sigla em inglês) Querosene de aviação (Wide-Cut Aviation Turbine Fuel)
JP-1	(sigla em inglês) Propelente a jato (Jet Propellant #1)

M	Macaúba
NBR	Norma Brasileira
P	Palmiste
QAV-1	Querosene de Aviação ou QAV
QAV B-X	Querosene de Aviação comercial composto de Querosene de Aviação Alternativo misturado ao Querosene de Aviação (QAV-1)
QAV B0M	Querosene de aviação puro (QAV-1)
QAV B5M	5% destilado de biodiesel de macaúba mais 95% de QAV-1
QAVB10M	10% destilado de biodiesel de macaúba mais 90% de QAV-1
QAVB20M	20% destilado de biodiesel de macaúba mais 80% de QAV-1
QAVB100M	100% destilado de biodiesel de macaúba (destilado puro)
QAVB0P	Querosene de aviação puro (QAV-1)
QAVB5P	5% destilado de biodiesel de palmiste mais 95% de QAV-1
QAVB10P	10% destilado de biodiesel de palmiste mais 90% de QAV-1
QAVB20P	20% destilado de biodiesel de palmiste mais 80% de QAV-1
QAVB100P	100% destilado de biodiesel de palmiste (destilado puro)
QAV C	Querosene de Aviação comercial composto de Querosene de Aviação Alternativo misturado ao Querosene de Aviação (QAV-1)
RANP	Resolução da Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustível
SIP	(sigla em inglês) Isoparafinas sintetizadas (Synthetic Isoparaffins)
SME	(sigla em inglês) Ésteres de metila de soja (Soy methyl esters)
SPK	(sigla em inglês) Querosene parafínico sintetizado (Synthetic Paraffinic Kerosene)
UHC	(sigla em inglês) Hidrocarbonetos não queimados ou parcialmente queimados (Unburned hydrocarbons)
UOP	Unidade Operadora

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	FONTES OLEAGINOSAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS ÉSTERES LEVES	24
2.1.	Macaúba	24
2.1.1.	Frutos da Macaúba	24
2.1.2.	Produção e Colheita da Macaúba.....	26
2.1.3.	Óleo de Macaúba	26
2.1.4.	Produção de Biocombustível	30
2.2.	Palma.....	32
2.2.1.	Frutos da Palma.....	33
2.2.2.	Produção de Biocombustível	37
3.	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	40
3.1.	Objetivos do Trabalho.....	40
3.1.1.	Objetivo Geral.....	40
3.1.2.	Objetivos Específicos.....	40
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	42
4.1.	Querosene	42
4.1.1.	Querosene de Aviação	42
4.2.	A Relação do Transporte Aéreo com a Poluição Atmosférica	43
4.2.1.	O Transporte Aéreo e as Emissões de Gases	45
4.2.2.	Combustíveis Utilizados no Transporte Aéreo Brasileiro	47
4.2.3.	Combustíveis Renováveis Disponíveis para a Aviação	48
4.2.4.	Principais Parâmetros dos Querosenes de Aviação	49
4.3.	Combustíveis Alternativos Tipo <i>Drop-in</i>	50
4.3.1.	Querosene Parafínico Produzido por Fischer-Tropsh.....	52
4.3.2.	Querosene Parafínico Produzido por Hidroprocessamento	53
4.4.	Rotas de Produção Identificadas	53
4.5.	Exemplos do Desenvolvimento e Utilização de Biocombustível na Área da Aviação	55
5.	METODOLOGIA – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS.....	61
5.1.	Produção do Biodiesel de Óleo de Amêndoa de Macaúba e Palmiste.....	61
5.2.	Destilação Fracionada - Concentração dos Ésteres Leves (Biodiesel Leve)	67
5.2.1.	Destilação em Frações	68
5.2.2.	Destilação Total	70
5.3.	Realização das Misturas com o Querosene Fóssil (QAV-1).....	73

5.4.	Análise das Misturas Produzidas	75
5.4.1.	Escoamento a Baixa Temperatura.....	75
5.4.2.	Estabilidade Térmica.....	76
5.4.3.	Combustão	77
5.4.4.	Corrosividade e Dissolução de Elastômeros	77
5.4.5.	Contaminantes.....	78
5.4.6.	Segurança	78
5.4.7.	Massa específica a 20°C (ASTM D1298).....	78
5.4.8.	Ponto de Fulgor (TAG ASTM D56).....	79
5.4.9.	Faixa de Destilação (ASTM D86)	79
5.4.10.	Teor de Umidade (ASTM D 6304).....	81
5.4.11.	Poder Calorífico (ASTM D 4809)	82
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
6.1.	Temperatura de Retirada das Frações Destiladas	83
6.2.	Composição em Ésteres do Biodiesel, Frações Destiladas, Destilado Total (Biodiesel Leve) e Resíduo da Destilação	84
6.2.1.	Frações Destiladas	85
6.2.1.1.	Macaúba.....	86
6.2.1.2.	Palmiste.....	87
6.2.2.	Biodiesel, Destilado Total e Resíduo	88
6.2.2.1.	Macaúba.....	88
6.2.2.2.	Palmiste.....	90
6.3.	Análises do QAV, Destilados e Misturas	94
6.3.1.	Massa específica a 20°C.....	94
6.3.2.	Ponto de Fulgor.....	97
6.3.3.	Análise de Destilação.....	99
6.3.4.	Teor de Umidade.....	101
6.3.5.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	102
6.3.6.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – Ponto de Congelamento.....	103
6.3.7.	Poder Calorífico	106
6.4.	Parâmetros Consolidados	108
7.	CONCLUSÃO	111
	REFERÊNCIAS.....	113
	APÊNDICE.....	122
	Apêndice 1 – Artigo Publicado na Revista Química Nova.....	123
	Apêndice 2 – Registro de Pedido de Patente ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).....	129

Apêndice 3 – Publicação de Trabalhos em Congressos.....	131
ANEXO	159
Anexo 1 - Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1), ANP nº37	160

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define-se biodiesel como sendo um combustível renovável e biodegradável, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras, para utilização em motores à combustão interna, com ignição por compressão, substituindo total ou parcialmente o óleo diesel de origem fóssil (CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA, 2014). Pela lei 13.263, até março de 2018, a mistura deveria ter passado dos atuais 8% para 9% de biodiesel. As distribuidoras teriam até março de 2019 para cumprir a obrigação de ofertar o óleo diesel com 10% de biodiesel. Porém, em novembro de 2017 o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decidiu antecipar em um ano a data, determinando também que as distribuidoras aumentem de 8% para 10% o percentual de biodiesel obrigatoriamente adicionado ao óleo diesel vendido em todo o país (CNPE, 2018).

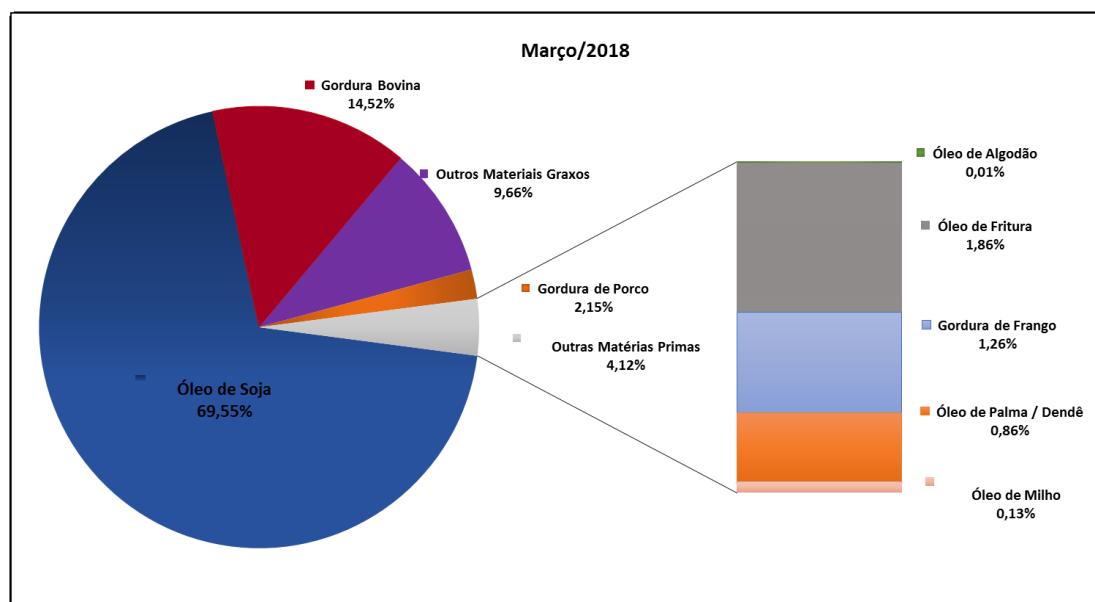
O biodiesel pode ser considerado como sendo um fator determinante para o alcance da sustentabilidade, contribuindo para que energias sejam geradas e distribuídas, favorecendo inovações, gerando empregos e melhor distribuição de renda, sendo uma oportunidade para que se mantenham os recursos naturais para as gerações futuras. O biodiesel, paralelamente ao álcool, é considerado a segunda principal atividade efetivada desenvolvida pelo governo brasileiro em relação a combustíveis alternativos, sendo também conhecido como “diesel natural”, e tem seu uso aplicado tanto na queima em motores quanto para a bioeletricidade, que é a geração de energia elétrica utilizando biodiesel (COSTA et al., 2011).

No contexto mundial, os biocombustíveis vêm sendo testados em vários países como Alemanha, França, Brasil, Argentina, Estados Unidos, Itália e Indonésia, que já produzem e comercializam o biodiesel. O maior produtor e consumidor mundial de biodiesel em 2017 são os Estados Unidos, com 6 bilhões de litros produzidos, com utilização de óleo vegetal ou gordura animal como principal matéria-prima. O Brasil está em segundo lugar com 4,3 bilhões de litros produzidos. Na sequência vem à Alemanha e Argentina, com 3,5 e 3,3 bilhões de litros de biodiesel produzidos, respectivamente (STATISTA, 2017).

Segundo dados do boletim mensal da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2018), aproximadamente 69,55% do biodiesel produzido em março de 2018 teve como matéria-prima o óleo de soja, seguidos de 14,52 % de utilização do sebo bovino

e 9,66% de outras fontes. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 1, ressaltando também a pequena participação do óleo de fritura.

Figura 1 - Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no perfil brasileiro



Fonte: ANP (2018).

Os óleos vegetais possuem em sua constituição uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), sendo os ácidos graxos formados por cadeias de 8 a 24 átomos de carbono, com diferentes graus de insaturação. A composição química do óleo vegetal sofre variações conforme a espécie de oleaginosa, em relação aos diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (LEHNINGER; NELSON; COX, 2002).

Segundo Reichert (2002), a maioria das palmáceas produz sementes com grandes quantidades de óleo, sendo utilizados como reserva para o desenvolvimento das plântulas, e em quantidades suficientes para fins comerciais. Esses óleos são denominados fixos por não serem voláteis, como os óleos essenciais. Os óleos das palmeiras apresentam uma grande variedade de usos e, apesar de vários envolverem processos de produção muito variados, existem outras formas em que podem ser aplicados, tais como alimento, lubrificantes e biocombustíveis.

A composição química dos óleos fixos varia entre as espécies de palmeiras, mas alguns ácidos graxos são frequentes, tais como ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1), ácido vaccênico

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

(C18:1 cis11), ácido linoleico (C18:2), ácido linolênico (C18:3) e ácido araquídico (C20:0) (EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2018).

A Tabela 1 representa os materiais utilizados das respectivas matérias-primas utilizadas para extração de óleos vegetais, bem como o teor (%) de óleo extraído e a umidade da matéria-prima.

Tabela 1 - Matéria-prima para extração de óleo, teor de óleo e umidade

Matéria-prima	Material utilizado para extração de óleo	Teor de óleo (%)	Umidade (%)
Uva (<i>Vitis vinifera</i>)	Semente	6 - 20	Abaixo de 10
Abacate (<i>Persea americana</i>)	Polpa	8 - 12	80 - 90
Arroz (<i>Oryza sativa</i>)	Farelo	15 - 20	Abaixo de 10
Soja (<i>Glycine max</i>)	Semente inteira	18 - 20	Abaixo de 10
Maracujá (<i>Passiflora edulis</i>)	Semente	20 - 25	Abaixo de 10
Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>)	Semente inteira	20 - 25	Abaixo de 10
Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	Polpa	20 - 27	70 - 80
Palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	Polpa	25 - 27	70 - 80
Milho (<i>Zea mays</i>)	Gérmen	20 - 50	Abaixo de 10
Girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	Semente inteira ou descascada	30 - 50	Abaixo de 10
Canola / colza de baixo erúico (<i>Brassica spp.</i>)	Semente inteira	40 - 50	Abaixo de 10
Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	Amêndoa	40 - 50	Abaixo de 10
Palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	Amêndoa	40 - 50	Abaixo de 10
Babaçu (<i>Orbynia oleífera</i>)	Amêndoa	40 - 50	Abaixo de 10
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	Semente inteira	40 - 50	Abaixo de 10
Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>)	Amêndoa	50	Abaixo de 10
Macadâmia (<i>Macadamia integrifolia</i>)	Amêndoa	50-60	Abaixo de 10
Castanha-do-Brasil (<i>Bertholletia excelsa</i>)	Amêndoa	50-60	Abaixo de 10

Fonte: EMBRAPA (2018).

A análise da composição do óleo vegetal, em relação à presença de ácidos graxos, é o primeiro passo para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e de seus produtos obtidos através de processos de transformação. Sendo possível ser realizado através de vários métodos analíticos tais como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a cromatografia em fase gasosa (ROSSET et al., 2011).

Para utilização na produção de biodiesel, o óleo de babaçu extraído das amêndoas, por ter composição predominante de triacilglicerídeos de ácidos láuricos, apresenta

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

excelentes qualidades devido à sua cadeia curta, obtendo-se um biodiesel com propriedades físico-químicas interessantes para uso como combustível de aviação (Batistella, et al., 2011). O óleo de babaçu possui composição semelhante ao óleo de amêndoa de macaúba e óleo de palmiste, em relação à presença de ácidos graxos.

De acordo com o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas IPCC (sigla em inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) (1999), citada por Simões e Schaeffer (2002), no seu relatório especial sobre aviação, declara que existe uma tendência no aumento de consumo energético relacionado à expansão do transporte aéreo mundial. Nesse contexto, a preocupação ambiental torna-se importante, devido a crescente demanda por energia pela aviação o que provoca um aumento proporcional na quantidade de poluentes emitidos, tais como: dióxido de carbono (CO₂); monóxido de carbono (CO); metano (CH₄); óxidos de nitrogênio (NO_x); óxidos de enxofre (SO_x); vapor d'água; e partículas de aerossóis (poeira, compostos sulfatados).

Os impactos ambientais, relacionados ao acelerado consumo de combustíveis fósseis, ocasionou uma busca crescente por alternativas sustentáveis (CHEN et al., 2014; THEGARID et al., 2014). Nesse contexto, destacam-se os biocombustíveis de segunda geração, sendo que não concorrem com a produção de alimentos e não contribuírem com o desmatamento de florestas (THEGARID et al., 2014).

Tendo como objetivo atender o aumento da demanda por energia e combustíveis, e também às necessidades de redução da emissão de poluentes, novas tecnologias são desenvolvidas para a aplicação e utilização das energias renováveis (BETIOLO, R. Z.; ROCHA; MACHADO, 2009).

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Sendo o Querosene de Aviação B-X (QAV B-X), denominação adotada pela Resolução ANP (RANP) nº 63 (2014), definido como combustível comercial composto de Querosene de Aviação Alternativo, conforme especificação da ANP, misturado em até 50%, em volume, ao Querosene de Aviação (QAV-1), no qual X representa a percentagem em volume de Querosene de Aviação Alternativo na mistura, que deverá atender as especificações previstas nas resoluções 20 de 2013 e 63 de 2014 (ANP 20, 2013; ANP 63, 2014). A RANP Nº 20 de 24/06/2013 foi revogada pela RANP Nº 63 de 05/12/2014.

No artigo 1º, ficam estabelecidas as especificações dos Querosenes de Aviação Alternativos, e de suas misturas com o Querosene de Aviação (QAV-1), contidas no Regulamento Técnico ANP nº 01/2013, parte integrante desta resolução, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam esses produtos em todo o território nacional.

Atualmente a ANP emitiu uma nova resolução, nº 778, de 5 de abril de 2019, que substitui a resolução nº 63, estabelece as especificações do querosene de aviação, querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C, substituindo o termo QAV B-X, por QAV-C e também determina as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional.

A aplicação de biocombustíveis (biodiesel) na área de aviação vem sendo uma tendência global, especialmente nesses tempos de mudanças climáticas, em que os governos nacionais necessitam se adequar a uma economia de baixo carbono, para conseguir reduzir suas metas obrigatórias ou voluntárias de emissões de gases de efeito estufa (GEE) (IPCC, 2010).

Considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, que define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP, 2011). Porém, ao contrário do uso de combustíveis alternativos em outros setores, a aviação apresenta uma restrição muito maior para qualquer que seja o combustível utilizado, devido a vários fatores, tais como as condições extremas em que a combustão é submetida devem ser confiáveis e seguras, assim uma limitada relação de combustíveis líquidos apresentam tais capacidades. E também, devido à longa vida útil das

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

aeronaves comerciais, o que determina uma condição para qualquer combustível candidato, ser compatível e adequado para utilização em motores com as tecnologias já existentes, sem necessitar de modificações ou adaptações (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011).

Os governos, empresas químicas, companhias aéreas e fabricantes de aeronaves estão atuantes para buscar atender às demandas de abastecimento. Assim, o combustível assumiu a partir de 2006, o nível de componente de maior custo operacional para as companhias aéreas (JANSEN, 2013; LIU; YAN; CHEN, 2013). Associado a esses fatores, o considerável crescimento do setor, além das preocupações ambientais e também do futuro do abastecimento, intensificou a busca por combustíveis alternativos. Por esses motivos, o principal objetivo das pesquisas vem sendo o desenvolvimento de combustíveis "*drop in*", termo adotado para combustíveis alternativos que podem ser usados na frota existente, sem necessidade de modificações nos motores das aeronaves (BLAKEY; RYE; WILSON, 2011). Nesse sentido, o bioquerosene é uma alternativa para o mercado, por apresentar composição química semelhante ao querosene fóssil e ser ambientalmente correto.

Llamas e Al-Lal et al. (2012a) relatou que quase 40% das emissões de partículas de um avião pode ser reduzida, quando mistura-se bioquerosene ao combustível de aviação de origem fóssil (QAV). Em grandes aeroportos as emissões de aeronaves são consideráveis fontes de poluição do ar local, incluindo as partículas em suspensão. Podendo acarretar no aumento do risco em pessoas com problemas cardíacos ou respiratórios (LLAMAS et al., 2012b).

Nesse sentido, o óleo de palmiste e de amêndoa de macaúba, cujo ácido graxo de maior concentração é o ácido láurico (C12:0), apresentando composição, quase na totalidade, dentro da faixa do querosene, de 9 a 15 carbonos, se apresentam como possíveis fonte de matéria-prima para produção de bioquerosene. Dentre outras vantagens, a amêndoa da macaúba e da palma são muito ricas em óleo, com aproximadamente 38% em massa (CREPALDI et al., 2001; TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES et al., 2010).

A disponibilidade de matérias-primas para biocombustíveis para a aviação, em relação a quantidades de produção e também de diversidade de fontes, não é uma grande preocupação para o Brasil. A maioria das culturas no Brasil depende de água de chuva e, normalmente, não necessita de irrigação. O território extenso tem áreas de climas

temperado, subtropical e tropical, o que permite o cultivo de diferentes plantas, adequadas para biocombustíveis para aviação (CORTEZ et al., 2013a).

O Brasil possui uma grande matriz energética, com vasto reconhecimento internacional, pois permite desenvolvimento rural, produção sustentável e segurança alimentar. Apesar da tecnologia já existente para a produção do bioquerosene, o Brasil ainda necessita de políticas públicas e incentivo para a criação de uma indústria de bioquerosene para aviação civil (UBRABIO, 2014).

Neste trabalho, buscou-se utilizar óleos com maiores teores em ácido láurico (C12:0), para isso escolheu-se o óleo de amêndoa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e o óleo de palmiste (*Elaeis guineensis*) na produção de bioquerosene alternativo, através da transesterificação metílica e catálise alcalina, com posterior destilação atmosférica dos ésteres leves, para obtenção de destilado com maior proporção em C12:0, com quantidades de interesse em ésteres de C8:0 a C14:0. Esse destilado foi utilizado na produção de misturas com o querosene fóssil de aviação (QAV) e realização de análises de controle de qualidade de acordo com a resolução ANP nº37/2009. Estabelecendo no artigo 1º a especificação do querosene de aviação (QAV), destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves, comercializado por produtores, importadores, distribuidores e revendedores, em todo o território nacional, consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2009, parte integrante desta resolução.

2. FONTES OLEAGINOSAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DOS ÉSTERES LEVES

2.1. Macaúba

A macaúba é uma palmeira pertencente à família *Arecaceae*, e nome científico *Acrocomia aculeata*, nativa do Brasil. Algumas espécies da família apresentam espinhos longos e pontiagudos na base de suas folhas ou ao longo do caule. Suas flores se agrupam em cachos (MORAES, 2018).

A macaúba é uma planta rústica que pode atingir até 20 metros de altura, com troncos de 20 a 30 cm de diâmetro. No Brasil é encontrada com maior frequência em Minas Gerais, São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Tocantins, Piauí e Ceará, de forma isolada ou formando aglomerados naturais denominados "maciços" (EMBRAPA, 2014). Também apresenta dispersão em países vizinhos como Colômbia, Bolívia e Paraguai (BHERING, 2007).

No início dos anos 2000 a Macaúba foi vista como fonte promissora de biocombustível. Em Minas Gerais um projeto de lei regulamentado em 2012, permite o cultivo, extração, comercialização, consumo e a transformação da macaúba. Assim Minas Gerais é o único Estado em que mudas da palmeira são negociadas e seu plantio é feito em escala comercial (MANIR, 2017).

2.1.1. Frutos da Macaúba

A Macaúba (Figura 2) apresenta frutos com características verde-amarelas, redondos, com 3,5 a 5,0 cm de diâmetro, casca lenhosa, polpa amarelada, sendo fibrosa e viscosa, com uma única semente envolvida por casca dura, escura, com aproximadamente 3 mm de espessura e presa à polpa, possui amêndoa oleaginosa, podendo ser observado na Tabela 2 as características do fruto (MELO, 2012).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Tabela 2 - Características do fruto de Macaúba

Características do fruto Macaúba	Valores
Massa (g)	46,0
Teor de Umidade (% m/m)	33,0
Teor de óleo do fruto fresco (% m/m)	22,9
Teor do óleo do fruto seco (% m/m)	34,3

Fonte: Melo (2012).

O fruto possui quatro partes, casca (epicarpo), mesocarpo, endocarpo (parte dura em volta da semente) e amêndoa. As partes mais nobres são a polpa e a amêndoa. Da polpa se obtêm um óleo utilizado para produção de biodiesel e o óleo da amêndoa para produção de bioquerosene (MANIR, 2017).

Embora haja uma variação considerável para as várias regiões de ocorrência, a composição média do fruto da macaúba, em massa, pode ser expressa, percentualmente, na base seca, com epicarpo 21%, mesocarpo 38%, endocarpo 34% e amêndoa 7% (Figura 3) (CARVALHO; SOUZA; MACHADO, 2011).

Figura 2 – Fruto da Palmeira de Macaúba



Fonte: Carvalho; Souza; Machado (2011).

Figura 3 - Composição do fruto da macaúba



De acordo com a Tabela 3 apresenta-se a composição e o teor de óleo em cada componente do fruto (MELO, 2012).

Tabela 3 - Composição, teor de óleo e densidade do fruto da Macaúba

Componente	Composição do fruto (% m/m)	Teor de óleo (% m/m)	Densidade do óleo (kg m ⁻³)
Casca	24,10	9,80	919,4
Mesocarpo	39,60	69,90	925,6
Endocarpo	29,00	-	-
Amêndoa	7,30	58,00	917,6

Fonte: Melo (2012).

2.1.2. Produção e Colheita da Macaúba

Em maciços da Macaúba observados na região do Alto Paranaíba, em Minas Gerais, as melhores plantas alcançaram 6,9 toneladas/hectare de óleo de polpa, utilizado na produção de biocombustíveis; 1,2 toneladas/hectare de óleo de amêndoa, destinado à fabricação de cosméticos e farelo para alimentação humana; 19,3 toneladas/hectare de endocarpo, matéria-prima para a produção de carvões vegetal e ativado; e 24,5 toneladas/hectare de resíduo de polpa e da amêndoa, que constituem a torta que serve para a produção de ração ou farelo para os animais (EMBRAPA, 2014).

Com uma produtividade média geral de 114,1 kg/planta/ano, considerando as regiões avaliadas, a produtividade esperada é de pelo menos 45,6 toneladas/hectare de cachos para uma densidade de cultivo de 400 plantas/hectare. Se for considerada uma eficiência de 70% da extração, o rendimento bruto de óleo por prensagem do fruto fresco poderá atingir 4 toneladas de óleo/hectare/ano da polpa e 0,8 tonelada de óleo/hectare/ano da amêndoa (EMBRAPA, 2014).

2.1.3. Óleo de Macaúba

Da amêndoa é extraído um óleo fino que corresponde a 15% do total de óleo da planta, rico em ácido oléico (26%) e láurico (44%), possui potencial para utilizações na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. O óleo obtido da polpa, com maior aplicação para a fabricação de biodiesel, é constituído por ácido oléico (53%) e palmítico (19%) e apresenta características interessantes para o processamento industrial, porém possui problemas de

perda de qualidade com o armazenamento, visto que o processamento de extração do óleo deve ser logo após a colheita, pois se degrada muito rapidamente, aumentando a acidez e prejudicando a produção do biocombustível (BHERING, 2007).

O óleo da amêndoa é composto por ácidos graxos de cadeia curta, que apresenta um alto teor de ácidos graxos saturados que varia entre 71,2% e 84,6%, predominando o ácido láurico (C12:0) que varia entre 39% e 59% do conteúdo total de ácidos graxos da amêndoa. Os teores de óleo na amêndoa registrados em fontes variadas são observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição de ácidos graxos da fração lipídica da amêndoa dos frutos de Macaúba

Composição de ácidos graxos	(%) Óleo da amêndoa	
	(A)	(B)
Capróico (C6:0)	-	-
Caprílico (C8:0)	6,20	-
Cáprico (C10:0)	5,30	4,20
Láurico (C12:0)	43,60	58,60
Mirístico (C14:0)	8,50	8,00
Palmítico (C16:0)	5,30	4,70
Palmitoleico (C16:1)	-	-
Estearico (C18:0)	2,40	4,20
Oleico (C18:1)	25,50	12,80
Linoleico (C18:2)	3,30	2,60
Araquídico (C20:0)	-	-

Fonte: (A) Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC (1983); (B) Wandeck; Justo (1982).

As Tabelas 5 e 6 apresentam, respectivamente, a comparação da composição dos óleos extraídos da polpa e amêndoa do fruto da macaúba em relação ao dendê e babaçu e as características físico-químicas do fruto da macaúba (CARVALHO; SOUZA; MACHADO, 2011).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Tabela 5 - Composição (%) de ácidos graxos em diferentes amostras de frutos de palmáceas, em diferentes partes do fruto

Ácidos Graxos	Composição em ácidos graxos livres (%)					
	Macaúba (frutos)			Dendê		Babaçu
	Casca	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa	Amêndoa
Ácido Caprílico	-	-	6,2	-	2,7	6,8
Ácido Cáprico	-	-	5,3	-	7,0	6,3
Ácido Láurico	-	-	43,6	-	46,9	41,0
Ácido Mirístico	-	-	8,5	1,1	14,1	16,2
Ácido Palmítico	24,6	18,7	5,3	39,7	8,8	9,4
Ácido Palmitoleico	6,2	4,0	-	0,3	-	-
Ácido Estearico	5,1	2,8	2,4	4,5	1,3	3,4
Ácido Oléico	51,5	53,4	25,5	43,5	18,5	14,2
Ácido Linoleico	11,3	17,7	3,3	10,9	0,7	2,5
Ácido Linolênico	1,3	1,5	-	-	-	-
Ácido Saturados	29,7	21,5	71,2	45,3	80,8	83,3
Ácidos Insaturados	70,3	78,5	28,8	54,4	19,2	16,7

Fonte: Amaral (2007).

A composição do óleo das amêndoas de macaúba, dendê e babaçu, apresentaram valores bem semelhantes em relação à constituição em ácidos graxos.

Tabela 6 - Características físico-químicas dos óleos do fruto de Macaúba

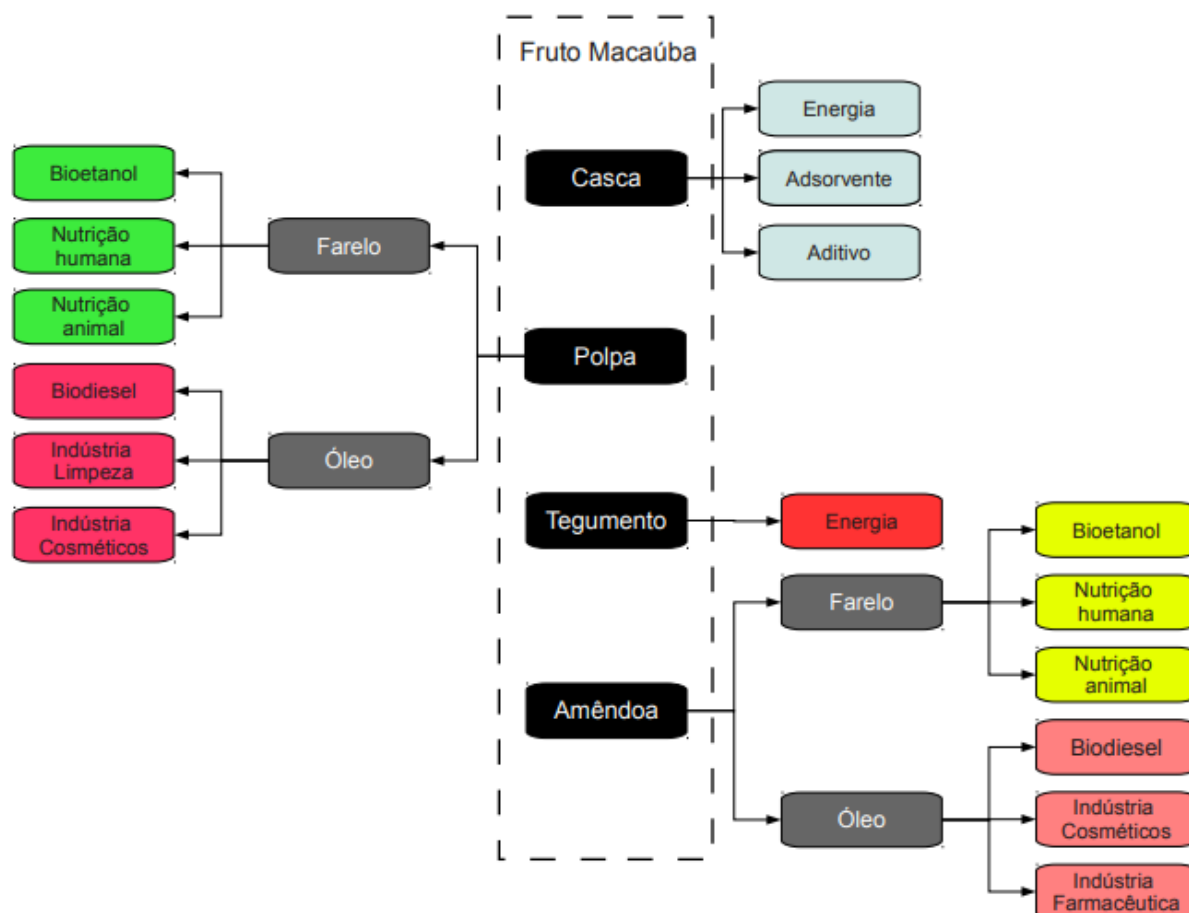
Características físico-químicas	Macaúba	
	Amêndoa	Polpa
Teor de ácidos graxos livres (oleico, %)	0,2 – 0,7	0,3 – 1,0
Densidade 25°C g cm ⁻³	0,9	0,9
Índice de refração 25°C	-	1,5
Índice de saponificação	221,0	192,0
Índice de iodo	20,0	84,0
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	35,2	46,4
Índice de peróxido (meq g ⁻¹)	9,4	8,0

Fonte: Amaral (2007).

Os ácidos graxos diferenciam entre si a partir de três características principais: tamanho da cadeia carbônica, presença de grupamentos químicos e número de insaturações. Sendo que quanto menor o número de duplas ligações na molécula do ácido graxo, maior o número de cetano no combustível (melhor qualidade na combustão interna), porém maior o ponto de entupimento (alta sensibilidade a climas frios) e de névoa. Assim a presença de moléculas com cadeias alquílicas longas, tornam o uso do combustível inviável em regiões com clima frio, sendo necessário o pré-aquecimento do combustível nos motores de combustão. Por outro lado, elevado número de insaturações tornam as moléculas quimicamente mais instáveis. Isto pode provocar alterações devido à oxidação, degradação e polimerização do combustível (ocasionando formação de resíduos sólidos), se forem armazenados ou transportados de forma inadequada. Portanto, biodiesel com maior teor de ácidos graxos monoinsaturados são os que apresentam o melhor desempenho (MELO, 2012).

A Figura 4 ilustra o esquema das partes do fruto da macaúba e suas respectivas aplicações após processamento (MELO, 2012).

Figura 4 - Representação da utilização dos componentes do fruto de Macaúba após processamento



Fonte: Melo (2012).

2.1.4. Produção de Biocombustível

A macaúba tem se destacado como uma das espécies mais promissoras como fonte de óleo para o biodiesel e bioquerosene, cuja produção é crescente no Brasil (EMBRAPA, 2014). Devido ao seu grande potencial para a produção de óleo com vasta aplicação em setores industriais e energéticos, com vantagens sobre outras oleaginosas, principalmente com relação à sua maior rentabilidade agrícola e produção total de óleo. Ao comparar a quantidade da produção da macaúba com a soja, foi comprovado que a macaúba pode produzir quase seis vezes mais que a soja (MELO, 2012).

Amaral (2007) apresentou o rendimento de biodiesel por hectare da macaúba e outros cultivos tradicionais e mostrou a macaúba como uma espécie potencial, sendo superada apenas pelo dendê (Tabela 7).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

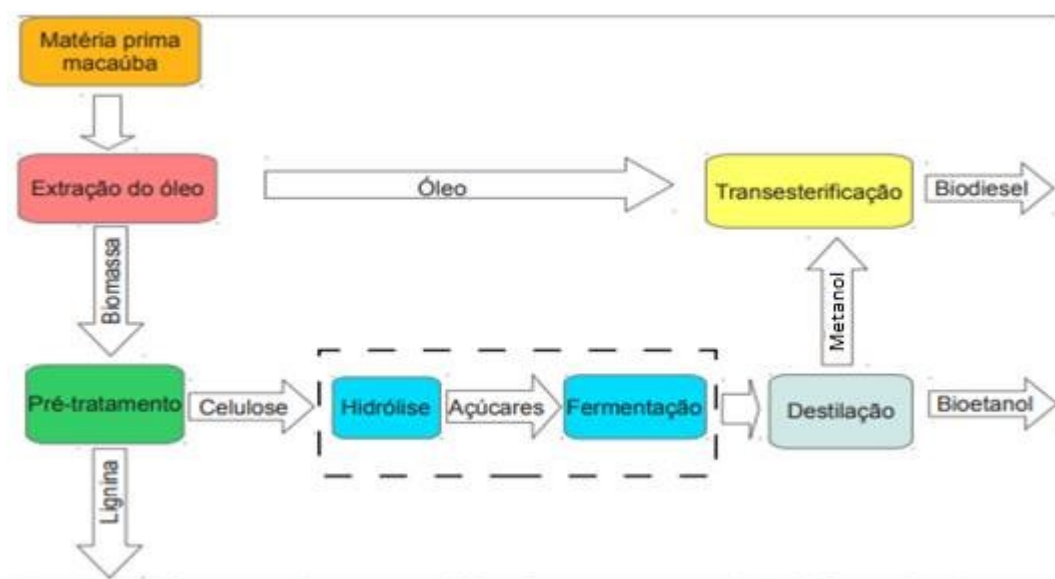
Tabela 7 - Rendimento potencial de biodiesel baseado nas características agrônômicas de cada espécie (L Há⁻¹)

Espécies	Litros	Espécies	Litros
Soja (<i>Glicine max</i>)	420	Pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i>)	1590
Arroz (<i>Oriza sativa</i>)	770	Abacate (<i>Persea americana</i>)	2460
Girassol (<i>Helianthus anuus</i>)	890	Coco (<i>Cocos nucifera</i>)	2510
Amendoim (<i>Arachis hipogaea</i>)	990	Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>)	4200
Mamona (<i>Ricinus communis</i>)	1320	Dendê (<i>Elaeis guineensis</i>)	5550

Fonte: Amaral (2007).

A produção de biocombustível é realizada através de um processo químico denominado transesterificação, sendo misturado um óleo vegetal ou gordura de origem animal ao metanol, e um catalisador, uma substância química. Este processo é amplamente utilizado para evitar a alta viscosidade dos triacilglicerídios. A Figura 5 ilustra as etapas de processamento do fruto de macaúba na produção de biocombustível (MELO, 2012).

Figura 5 - Fluxograma do processo de biorrefinaria para a produção de biocombustíveis



Fonte: Melo (2012).

2.2. Palma

Originária do golfo da Guiné, na África, a palma, cuja espécie é denominada de *Elaeis guineenses*, atravessou o Atlântico trazida pelos escravos para o Brasil. As primeiras plantas da nova espécie foram registradas na Bahia e no Rio de Janeiro. Sendo que, é na Amazônia que a palma tem sua maior produção, cultivada em grande escala, principalmente em áreas com alto grau de degradação ou já desmatadas. A relação entre clima e solo torna a região amazônica uma área privilegiada para a produção da palma (RIBEIRO; JUNIOR, 2010). Por ser cultura perene de ciclo longo e cultivo manual possui grande contribuição para o desenvolvimento social com a geração de empregos (PÁDUA, 2012).

É uma planta oleaginosa com até 15 metros de altura, monocotiledônea e pertencente à família das *Arecaceae* (PÁDUA, 2012; RIBEIRO; JUNIOR, 2010). A palma ou dendezeiro adapta-se bem em solos mais profundos, pois a maior parte das suas raízes se encontram entre 20 e 60 cm de profundidade, e também de textura argilosa, com pH entre 4,5 e 6,0 e boa drenagem (RAMALHO FILHO et al., 2010).

O cultivo da palma é considerado um dos que apresenta maior potencial de crescimento no mundo entre as culturas de significado econômico. E representa a oleaginosa

mais produtiva que existe, sendo superior a produção da mamona, do girassol e da soja. Um hectare com palma rende 5 toneladas de óleo por ano, enquanto a mamona rende 700 kg/ano e a soja 500 kg/ano (SOUZA, J. DE, 2016).

Os países que apresentam maiores produções são a Malásia e a Indonésia que contribuem com aproximadamente 90% do óleo comercializado no mercado internacional (CORLEY; TINKER, 2003).

De acordo com a FAO, em 2014, os países latinos que se destacaram na produção do óleo foram, a Colômbia com 5,5 milhões de toneladas, o Brasil com 1,4 milhões de toneladas e Costa Rica com 0,9 milhões de toneladas. O Brasil possui áreas produtoras de palma na região tropical do país. O estado do Pará é o maior produtor, possuindo 61 mil hectares, seguido pela Bahia com 41,5 mil hectares e Amazonas com 7 mil hectares plantados (GONTIJO; FERNANDES; SARAIVA, 2011).

O cultivo promissor da palma no Brasil abriu oportunidades para a utilização do seu óleo na produção de biodiesel, podendo substituir ou ser misturado ao óleo diesel fóssil (SOUZA, 2016).

2.2.1. Frutos da Palma

Os frutos apresentam até 5 cm de diâmetro e peso variando entre 3 e 30 g (BARCELOS; NUNES; CUNHA, 2000). Existem três variedades de palma que são apresentadas na literatura, sendo classificadas conforme a espessura do endocarpo: Psífera, com fruto marcante pela ausência de casca protetora da amêndoa; Dura, que apresenta casca com pelo menos 2 mm de espessura e Tenera, com espessura da casca inferior a 2 mm, resultante do intercruzamento das variedades anteriores (PORTELA, 2008).

Figura 6 - Palmeira no período de colheita



Fonte: Oliveira (2017).

Os frutos levam entre a antese (floração) e a maturação dos cachos (Figura 6), em torno de cinco a seis meses, sendo a produção de cachos contínua durante o ano. Uma palmeira produz em média de 12 a 14 cachos/ano, com massa média variando entre 20 e 30 kg e em torno de 1500 a 2000 frutos por cacho (CORLEY; TINKER, 2003).

Os principais produtos da palma são o óleo extraído da polpa do fruto (óleo de palma ou dendê) e o óleo de palmiste extraído da amêndoa (Figura 7) (OLIVEIRA, 2017).

Figura 7 - Fruto da palma e suas características

Amêndoa (óleo de Palmiste)

Polpa (óleo de dendê)



Fonte: Oliveira (2017).

De acordo com o MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, (MAPA) (2011), o mesocarpo possui aproximadamente 20-22% de óleo (dendê) enquanto que a amêndoa pode produzir um teor de óleo de até 55% (palmiste). Sendo essas quantidades bem superiores em relação ao teor produzido da cultura da soja, que

pode variar de 16 a 21 %, comprovando assim um alto potencial para produção de biodiesel, através da cultura da palma (BARBOSA et al., 2007; ESPINDOLA et al., 2008).

Os ácidos graxos mais abundantemente encontrados nos óleos apresentam cadeia carbônica entre 16 e 18 átomos. Na Tabela 8 apresentam-se os principais ácidos graxos presentes no óleo de palma (GABRIEL, 2015).

Tabela 8 - Composição em ácidos graxos da palma

Ácidos Graxos %m/m	Óleo de Palma
Mirístico C14:0	0,5 - 2,00
Palmítico C16:0	32 - 45
Estearico C18:0	2-7
Oleico C18:1	38 - 52
Linoleico C18:2	5 - 11

Fonte: Gabriel (2015).

É possível verificar na Tabela 8, que o óleo de palma é constituído principalmente por ácidos graxos com menor número de insaturações, o que favorece a utilização desta oleaginosa como matéria-prima para a produção de biodiesel em regiões de clima quente (GABRIEL, 2015).

Na Tabela 9 são apresentadas as características físico-químicas do óleo de palma fornecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA.

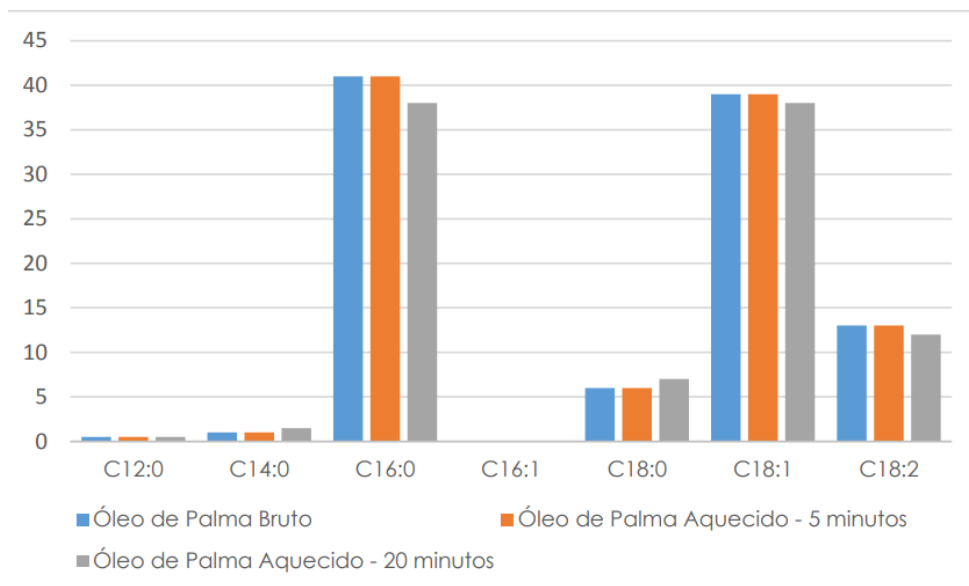
Tabela 9 - Características físico-químicas do óleo de palma

Índices	Unidades	Valores de Referência
Massa Específica (50°C/ 20°C)	g cm ⁻³	0,891 – 0,899
Índice de Refração (40°C)	-	1,454 – 1,456
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	50 - 60
Índice de Saponificação	mg KOH g ⁻¹	190 - 209
Matéria Insaponificável	%	< 1,2%
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico / 100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq kg ⁻¹	<10,0
Ponto de Fusão	°C	33 - 40

Fonte - Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.

Ribeiro et al. (2012) realizaram uma pesquisa em relação à composição lipídica do óleo de palma bruto submetido a aquecimento com a proposta de verificar modificações na proporção de ácidos insaturados em relação ao óleo de palma bruto. Assim, foi comparada a composição lipídica obtida por cromatografia gasosa, do óleo de palma bruto em relação ao óleo aquecido. Nesta pesquisa o óleo de palma foi avaliado em três situações: óleo de palma bruto, como referência, óleo de palma aquecido por 5 minutos e também por 20 minutos, em um intervalo de temperatura entre 180°C e 200°C. A Figura 8 mostra a composição dos ácidos graxos no óleo de palma bruto, aquecido por 5 minutos e por 20 minutos.

Figura 8 - Ácidos graxos do óleo de palma bruto, aquecido por 5 minutos e por 20 minutos



Fonte: Ribeiro et al. (2012).

De acordo com Ribeiro et al. (2012), o curto período de aquecimento de 5 ou 20 minutos não causa alterações significativas no teor dos ácidos graxos presentes no óleo de palma.

O óleo extraído da amêndoa da palma é denominado de óleo palmiste, é semelhante ao óleo de coco, sendo rico em ácido láurico. O palmiste é um óleo rico em ácido láurico, com alta concentração de ácidos graxos saturados e com coloração que varia do amarelo-claro ao amarelo-pardo (GABRIEL, 2015).

A Tabela 10 contendo as informações sobre os ácidos graxos constituintes do óleo de palmiste.

Tabela 10 - Composição de ácidos graxos do óleo de palmiste

Ácidos Graxos	Estrutura	Porcentagem (%mássica)
Ácido Capróico	C6:0	< 0,8
Ácido Caprílico	C8:0	2,4 – 6,2
Ácido Cáprico	C10:0	2,6 – 5,0
Ácido Láurico	C12:0	41,0 – 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	14,0 – 18,0
Ácido Palmítico	C16:0	6,5 – 10,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,3 – 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	12,0 – 19,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,0 – 3,5
Outros	C18:3 – C24:1	<1,0

Fonte: Campestre (2017).

Pode-se observar que o palmiste possui uma grande quantidade de ácidos láurico com a estrutura de carbono C12:0.

2.2.2. Produção de Biocombustível

Um dos principais aspectos na escolha da matéria-prima para a produção de um combustível alternativo é o seu balanço energético. Sendo à relação do resultado favorável entre a energia consumida durante a cadeia produtiva do combustível e a energia produzida pelo mesmo, através de sua utilização, mostrando o grande potencial das palmáceas como matéria-prima para produção de biodiesel (MACEDO; NOGUEIRA, 2005).

Existem relatos da utilização do óleo de dendê in natura como combustível em 1920 e do uso de ésteres derivados desse óleo em 1942 (SHAY, 1993).

Algumas características do biodiesel produzido a partir do óleo de palma via rota metélica alcalina são apresentadas na Tabela 11.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Tabela 11 - Propriedades dos ésteres metílicos de óleo de palma (EMOP) comparado com limites estipulados pelas normas americanas (ASTM) e europeias (EN)

Análise	EMOP	ASTM D6751	EN 14214	ANP 14
Densidade (kg m^{-3})	876	870 - 900	860 - 900	850 - 900
Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	4,76	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0	3,0 - 6,0
Número de cetanos	62,8	> 47	> 51	-
Ponto de Fulgor ($^{\circ}\text{C}$)	170	> 130	> 120	> 100
Ponto de Névoa ($^{\circ}\text{C}$)	13	-	-	-
Ponto de Fluidez ($^{\circ}\text{C}$)	17	-	-	-
Índice de Saponificação (mg L^{-1})	206,95	-	-	-

Fonte: Adaptado de Ali; Tay (2013).

O óleo de palma é um recurso natural utilizado na produção de biocombustível com potencial de se tornar 100% carbono neutro. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a queima de biocombustível produzido a partir do óleo de palma não eleva o nível de dióxido de carbono na atmosfera, pois existe um balanço positivo entre o que se emite através da utilização desse combustível em relação ao dióxido de carbono capturado no processo de fotossíntese da palma. Além da liberação de oxigênio na atmosfera ser maior do que em cultivos como a canola (CRN-Bio, 2017).

Algumas características do biodiesel produzido através do óleo de palma são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Características do biodiesel produzido do óleo de palma refinado

Análises	Biodiesel purificado / sem agitação
Viscosidade °C (cSt)	5,52
Densidade a 25°C (g cm ⁻³)	0,86
Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	49,22
Índice de Acidez (mg NaOH g ⁻¹)	1,54
Rendimento (%)	10,95

Fonte: Embrapa (2014).

Analisando todas as características apresentadas nas tabelas 11 e 12, conclui-se que o óleo de palma é uma matéria-prima com grande potencial para a produção de biodiesel através de reação de esterificação e/ou transesterificação, dependendo do nível de acidez do óleo.

3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A necessidade de se reduzir a dependência do petróleo, cada vez mais escasso e caro, aliada a crescente preocupação mundial em deter a elevação da temperatura do planeta, está levando a humanidade a tomar uma série de providências no sentido de utilizar outros tipos de combustíveis que permitam minimizar a emissão de gases que causam o efeito estufa, sem deixar que isto afete negativamente o desenvolvimento industrial.

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes geradoras de CO₂, considerado o maior responsável pelo agravamento do efeito estufa. Para controlar tal geração, uma das principais ações mitigadoras adotadas mundialmente vem sendo a queima alternativa de combustíveis provenientes de fontes renováveis. No entanto, é também necessário reduzir o consumo de petróleo e para isso, ampliam-se as ofertas de combustíveis sintéticos e semissintéticos.

A tendência mundial no sentido da utilização de combustíveis não derivados de petróleo, renováveis ou não, começou pelos transportes terrestres, e chega agora com uma força considerável à indústria aeronáutica.

3.1. Objetivos do Trabalho

3.1.1. Objetivo Geral

Produzir ésteres metílicos leves que possam ser adicionados na forma de mistura com o querosene fóssil de aviação e ainda atender as especificações técnicas vigentes para matriz querosene, não sendo necessária adaptação nos motores das frotas das aeronaves.

3.1.2. Objetivos Específicos

Avaliar a produção de ésteres metílicos leves através de reações de transesterificação de óleos vegetais de amêndoa de macaúba e palmiste. Utilizar da técnica de destilação atmosférica do produto obtido (biodiesel) para obtenção de um destilado contendo maior concentração de ésteres metílicos leves (biodiesel leve), com composição de cadeia entre 8 a

14 átomos de carbonos, com características físico-químicas semelhantes ao querosene de aviação fóssil.

Realizar a caracterização do biodiesel leve produzido, através de cromatografia gasosa, de acordo com as metodologias adotadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e identificar a composição dos ésteres, em relação ao tamanho das cadeias, que constituem o biodiesel, as frações destiladas, o destilado e também o resíduo da destilação. Avaliar também a eficiência da destilação atmosférica na obtenção do biodiesel leve.

Produzir misturas do biodiesel leve de amêndoa de macaúba e palmiste, com o querosene de aviação (QAV) na proporção volumétrica de 5, 10 e 20% (v/v). Avaliar as propriedades físico-químicas das misturas obtidas através da realização de análises de controle de qualidade de acordo com a resolução ANP nº37/2009, que determina as especificações para o querosene fóssil de aviação. Os parâmetros utilizados para o acompanhamento da qualidade são:

- Massa específica a 20°C
 - Ponto de fulgor
 - Análise de Destilação
 - Teor de Umidade
 - Análise Termogravimétrica (TGA)
 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – ponto de congelamento
 - Poder Calorífico
-

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Querosene

O querosene de aviação (QAV) é um derivado do petróleo obtido por destilação direta, com temperatura entre 150 a 300 °C. É composto por hidrocarbonetos com número de átomos de carbono entre 9 a 15, com estrutura dos compostos orgânicos classificados como parafínicos e aromáticos, sendo líquido a temperatura ambiente. Apresenta algumas propriedades, como forte poder de solvência, taxa lenta de evaporação, baixo ponto de congelamento, além de ser insolúvel em água. Para que esse derivado de petróleo apresente características adequadas à geração de energia para motores de turbina, diversos critérios físico-químicos são requeridos durante a sua produção, que incluem desde fluidez (escoamento), estabilidade (estocagem) até a adequada combustão para esses motores (BRASIL et al., 2013).

O querosene foi obtido em meados do século XVIII e devido à forte luz de sua chama durante a combustão, passou a ser produzido em grande escala para aplicação em iluminação. No início do século XIX, começou a ser utilizado em motores a combustão (MAURICE et al., 2001).

Seu principal uso é feito em aeronaves com motores a turbina, podendo ser dos tipos, jato-puro, turboélices ou turbofans. O querosene de aviação (QAV ou JET A-1) apresenta diferenças do querosene convencional apenas na qualidade, que é superior, devido ao maior controle de suas propriedades. Existem também algumas variações do combustível QAV, utilizado especificamente na aviação militar, sendo a qualidade ainda maior em relação ao QAV (FARAH, 2015).

4.1.1. Querosene de Aviação

Existem dois tipos de querosene de aviação produzido e comercializado no Brasil, o de uso para aviação civil, conhecido pela sigla QAV-1, e o de uso militar, conhecido pela sigla QAV-5. A diferença básica entre esses dois tipos de combustíveis está na maior restrição em relação à presença de compostos leves de forma a garantir a segurança no manuseio e na

estocagem do produto em embarcações. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão regulador responsável pela especificação desses combustíveis (BRASIL, 2013).

O combustível de aviação internacional, denominado Jet A-1, possui energia específica de aproximadamente $43,15 \text{ MJ kg}^{-1}$ e densidade energética correspondente a $34,7 \text{ MJ L}^{-1}$. Possui baixo ponto de congelamento, considerável baixa viscosidade e alto ponto de fulgor, sendo ideal para voo de longa distância. Atualmente existem quatro padrões internacionais para combustível de jato (JANSEN, 2013):

- Jet A-1: combustível padrão da aviação comercial e privado na Europa e no Brasil, e tem um ponto de congelamento abaixo de -47°C ;
- Jet-A: combustível padrão para a aviação comercial e privada dos Estados Unidos, e tem um ponto de congelamento abaixo de -40°C ;
- Jet propellant 8 (JP-8): utilizado pelo serviço militar dos EUA, sendo o padrão da OTAN para combustível usado em aviões militares. Apresenta o mesmo ponto de congelamento do Jet A-1;
- Querosene parafínico sintético (SPK, Synthetic Paraffin kerosene): combustível de aviação composto de hidrocarbonetos (isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas) sintetizados através de fontes renováveis (BRASIL, 2013).

4.2. A Relação do Transporte Aéreo com a Poluição Atmosférica

As atividades da aviação comercial contribuem para o desenvolvimento econômico do país, porém, é possível ocasionar impactos indesejados para o meio ambiente e para a população residente no entorno dos aeroportos (HENKES; PÁDUA, 2017).

As autoridades aeronáuticas e aeroportuárias em todo o mundo estão atualmente, preocupadas com os possíveis impactos urbanos e ambientais relacionados à aviação civil, em função das atividades decorrentes da implantação, operação e expansão dos aeroportos e do transporte aéreo. Esses impactos são de diferentes relevâncias e apresentam dificuldades para serem identificados e quantificados (TAVARES, 2003).

Os problemas ambientais, a partir de 1990, passaram a ser tratados com uma preocupação global. Tais como, problemas relacionados com o aquecimento global,

destruição da camada de ozônio e também os acidentes ambientais, que sendo devidamente divulgados para a população, passaram a ser discutidos nos âmbitos institucional, econômico, político, social e universitário (HENKES; PÁDUA, 2017). Um dos principais desafios será conciliar o aumento da demanda de transporte aéreo com a redução das emissões de CO₂ (SIMÕES; SCHAEFFER, 2002).

O tráfego aéreo de passageiros, de acordo com os dados da Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO), aumentou 6% em 2014, sendo transportados 5,8 milhões de passageiros/quilômetros percorridos. Em 2011 foram transportados 2,7 bilhões de passageiros no mundo, representando um aumento de 75% se relacionados com dados de 2003, onde foram transportados 1,66 bilhões (DUBENA, 2015).

Pesquisas sobre a participação do transporte aéreo brasileiro e seu impacto nas mudanças climáticas globais demonstram que existe uma grande contribuição do setor aéreo brasileiro nas emissões de CO₂ (gás carbônico), estando relacionado ao uso de combustíveis fósseis (SIMÕES; SCHAEFFER, 2002).

O transporte aéreo contribui com aproximadamente 2% das emissões de CO₂, sendo que pode chegar a 3% até 2050, relacionado ao aumento do transporte aéreo em todos os continentes. Devido a estes indicativos, existe a necessidade de que novas medidas corretivas sejam adotadas para redução dessas emissões (BETIOLO; ROCHA; MACHADO, 2015). Aproximadamente 80% do CO₂ emitido pelo transporte aéreo é proveniente de voos de mais de 1,5 mil quilômetros de distância (ECYCLE, 2018).

Assim são necessárias pesquisas que considerem outros elementos, como a gestão contínua dos impactos ambientais nas empresas de aviação, o uso de combustíveis alternativos, a redução de ruídos das aeronaves, a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e dióxido de carbono (CO₂) (HENKES; PÁDUA, 2017).

Ecycle (2018), relata que com o avanço tecnológico, novos motores foram desenvolvidos, priorizando a eficiência e a diminuição da emissão de poluentes. Em comparação com os tipos produzidos durante a década de 70, os motores das aeronaves, atualmente emitem 20 vezes menos CO₂, CO e UHC.

E também, segundo Anac (2016), a eficiência no consumo de combustíveis nas aeronaves teve um aumento de aproximadamente 70%, sendo que quase a metade desse

aumento é atribuído a melhorias nos motores. No momento, quase 0,5% de todo o ar que passa pelo motor é eliminado na forma de poluição (ANAC, 2016).

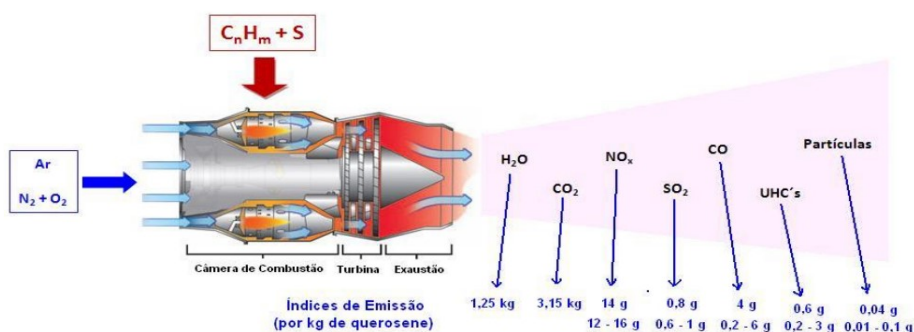
A utilização de motores turbofan permitiu que as aeronaves mantivessem, ou mesmo otimizassem o seu rendimento, proporcionando também redução na emissão de poluentes, consumo de combustível e redução de ruídos. O aperfeiçoamento nos combustores proporcionou uma diminuição de 20 a 40% na emissão de NOx. Como boa parte da tração é resultante do ar frio impelido pelo fan, uma menor parte de ar é utilizada para queima no combustor, e conseqüentemente, menor será o consumo de combustível (ANAC, 2016).

4.2.1. O Transporte Aéreo e as Emissões de Gases

O querosene é o principal combustível utilizado nas aeronaves. Sua combustão resulta em vários compostos poluentes que interferem no aquecimento global, como o monóxido e o dióxido de carbono, os hidrocarbonetos gasosos e os óxidos de nitrogênio (ECYCLE, 2018).

A Figura 9 ilustra a combustão de querosene, contendo enxofre, e os produtos gerados e as respectivas quantidades emitidas, para cada 1 kg de combustível queimado.

Figura 9 - Produtos da combustão emitidos por motores a jato



Fonte: Kugele; Jelinek; Gaffal (2005).

A seguir são apresentadas as principais emissões relacionadas à utilização de querosene como combustível em aeronaves: (DECEA, 2014)

- Dióxido de carbono (CO_2): produzido da oxidação total do carbono (C) presente no combustível durante sua queima. Classificado como gás de efeito estufa;

- Monóxido de carbono (CO): resultante da combustão incompleta do carbono (C) contido no combustível;
- Compostos orgânicos voláteis (COV): a queima incompleta do combustível no motor gera também emissões de COV;
- Metano (CH₄): o processo de combustão pode levar à formação de CH₄. É também um gás de efeito estufa;
- Óxidos de nitrogênio (NO_x): grupo de gases bastante reativos, compostos por nitrogênio (N) e oxigênio (O) em proporções diversas. São resultantes da reação entre o oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂) presentes no ar atmosférico, em condições de altas temperaturas e pressão;
- Óxido nitroso (N₂O): produto da reação entre o oxigênio (O₂) e o nitrogênio (N₂) presentes no ar, mesmo sendo um óxido de nitrogênio, não compõe o grupo NO_x, devido a sua composição química. Também é considerado um gás de efeito estufa;
- Dióxido de enxofre (SO₂): produto da combustão do enxofre (S) presente no combustível;
- Material particulado (MP): são formados por partículas de material líquido ou sólido que contém vários compostos químicos. Podem ser classificados conforme seu tamanho, segundo o *Emission Inventory Guidebook* (Guia de Inventário de Emissões) (EMEP/EEA, 2013), sendo que a grande parte do MP emitido pelas aeronaves têm diâmetro menor do que 2,5 µm, sendo indicado como MP_{2,5}.

As principais emissões das aeronaves que acarretam em mudanças climáticas relacionam o CO₂, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio (NO_x), e fuligem (SAMEH; SCAVUZZI, 2016).

Segundo a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) (2016), os gases emitidos por aeronaves nas vizinhanças de um aeroporto em altitudes inferior a 3000 pés interferem na composição e consequentemente na qualidade do ar no entorno. Os principais poluentes que afetam a qualidade do ar local são monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos voláteis, materiais particulados (PM) e óxidos nitrosos (NO_x).

A redução destas emissões não depende apenas das operações da aviação civil, mas também de outros fatores como, materiais mais leves para a construção de aviões e novas tecnologias, resultando em menor gasto de combustível; a utilização de biocombustíveis com o objetivo de reduzir as emissões e diminuir a poluição atmosférica provocada pelas

aeronaves; melhorar a operação das aeronaves no solo, diminuindo o tempo de permanência no solo e menor gasto de combustível (SAMEH; SCAVUZZI, 2016).

A concentração de poluentes no ar atmosférico pode aumentar, sem que ocorra a dispersão necessária, através dos fenômenos de convecção natural que ocorre entre as correntes de ar, vários problemas de saúde podem se desenvolver (MOREIRA, 2012).

Na Tabela 13 são apresentados os impactos provocados de acordo com os compostos químicos liberados por aeronaves (BRASSEUR et al., 1998).

Tabela 13 - Emissão de poluentes químicos por aeronaves e os respectivos impactos

Composto Químico	Impacto
CO ₂	Impacto climático relacionado ao efeito estufa
CO	Variação do ozônio na troposfera e na quantidade de HO _x
SO ₂	Formação de aerossóis sulfatados Formação de H ₂ SO ₄ em quantidades recém-emitidas Ativação de fuligem como núcleo de condensação de nuvens Aumento na área superficial de partículas com redução do NO _x , ativação de cloro e diminuição de ozônio
NO _x	Formação de ozônio na troposfera Aumento na quantidade de radicais hidroxilas troposférico Elevação catalítica da destruição do ozônio na estratosfera média Conversão a HNO ₃ e formação de nuvens polares estratosféricas com ativação de cloro na atmosfera

Fonte: Adaptado de Brasseur et al. (1998).

4.2.2. Combustíveis Utilizados no Transporte Aéreo Brasileiro

Os combustíveis extensamente utilizados na aviação brasileira são o querosene de aviação, denominado como JET A1 ou QAV-1, e a gasolina de aviação (em motores a pistão), conhecida como AVGAS 100LL (100 *low lead*) ou GAV 100LL. Há também a utilização do etanol hidratado em pequena quantidade, mais especificamente na área agrícola (STORTINI; VELÁZQUEZ, 2012).

Os combustíveis aeronáuticos devem apresentar propriedades específicas, como proporcionar altas potências, apresentar baixo ponto de congelamento e volatilidade

adequada, não possuir água, ter alta viscosidade energética (peso e volume reduzidos por unidade de energia, poder calorífico e densidade elevados), ser quimicamente estável e apresentar baixa corrosividade. Normalmente, para atender a essas especificações, recebem aditivos em quantidade e composição sujeitas a controle e aprovação (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

De acordo com a Associação Brasileira das Empresas Aéreas (ABEAR), os gastos com combustíveis de origem fóssil representam quase metade do custo total das passagens aéreas (UBRABIO, 2014).

4.2.3. Combustíveis Renováveis Disponíveis para a Aviação

Como as aeronaves não são renovadas em períodos curtos, chegando a voar por mais de 30 anos, e também devido ao segmento aeronáutico ser global, é necessário que os biocombustíveis sejam do tipo *drop-in*, para que possam ser transportados e misturados ao combustível fóssil, se adequando a estrutura já existente, sem problema de conformidade, nem necessitando de modificação na engenharia das aeronaves já em operação. O bioquerosene de aviação *drop-in* tem exatamente o mesmo rendimento do combustível tradicional (UBRABIO, 2017).

O combustível alternativo adotado deve apresentar a possibilidade de substituir os combustíveis já utilizados, visando obter uma solução que não necessite de mudanças estruturais nas aeronaves. Esses combustíveis recebem a denominação de *drop-in*; sendo de substituição direta e para uso instantâneo na frota existente de aeronaves. Esses combustíveis tipo *drop-in* substituem integralmente ou podem ser misturados aos combustíveis de aviação de origem fóssil, sem a necessidade de proceder qualquer modificação estrutural no motor a jato ou mesmo na aeronave (SOUSA et al., 2016).

Dessa forma, a indústria de aviação busca realizar a substituição gradual dos combustíveis fósseis por biocombustíveis (HENKES; PÁDUA, 2017). Vários projetos vêm sendo desenvolvidos buscando viabilizar o desenvolvimento e a produção de biocombustíveis para a aviação, a partir de matérias-primas como canola, pinhão-manso, colza, camelina, sebo, alga, babaçu, soja, palma, óleo de coco, jatrofa, para produção do bioquerosene e com isso diminuir os impactos ambientais (STORTINI; VELÁZQUEZ, 2012).

A macaúba também é considerada uma alternativa para a produção de bioquerosene, pois seu óleo apresenta características semelhantes ao do pinhão manso, ocorre em áreas de solos pouco férteis, com clima desfavorável para a maioria das culturas alimentares tradicionais e com grande teor de óleo. O bioquerosene dessa fonte pode ser obtido por meio de rota termoquímica, com craqueamento catalítico, através de processo de decomposição térmica do óleo vegetal na presença de catalisador e hidrogênio. Resultando numa mistura de hidrocarbonetos, devido à eliminação do oxigênio nas estruturas, que passa por destilação, resultando em frações com características semelhantes ao querosene de aviação fóssil (MEDEIROS, 2015).

Os novos combustíveis para a aviação visam minimizar o efeito e balanço de massa das emissões de gases de efeito estufa através do seu ciclo produtivo completo e necessitam ter uma série de critérios analisados em relação aos seus efeitos indiretos, para que possam atender aos requisitos básicos ambientais, desde o cultivo da matéria-prima até sua utilização final (INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION, 2010).

Os desafios da indústria da aviação mais importantes incluem aumentar a escala de produção associada a rotas de refino da matéria-prima, e melhorar as características de logística e desenvolvimento de aplicações para que os biocombustíveis se tornem economicamente viáveis (CORTEZ et al., 2013b).

4.2.4. Principais Parâmetros dos Querosenes de Aviação

As características físico-químicas mais relevantes para o acompanhamento da qualidade dos querosenes de aviação, especialmente para os de uso na aviação comercial, que são o JetA, JetA-1 e JetB, compreende os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 14 (GONÇALVES; BORGES; FRAGA, 2011).

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Tabela 14 - Parâmetros para os querosenes utilizados na aviação civil

Parâmetros	Jet A	Jet A-1	Jet B
Aromáticos máx. (% vol.)	25	25	25
Enxofre máx. (% m/m)	0,30	0,30	0,40
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,10	0,15	0,10
Viscosidade a 20°C máx. (mm ² s ⁻¹ ou cSt)	8,0	8,0	-
Densidade 15°C (kg m ⁻³)	775-840	775-840	750-801
Pressão de vapor máx. (Kpa)	-	-	21
Ponto de congelamento máx. (°C)	-40	-47	-51
Calor de combustão min. (MJ Kg ⁻¹)	42,8	42,8	42,8
Ponto de fulgor min (°C)	38	38	-
Existência de gomas máx. (mg/100 mL)	7	7	-

Fonte: ANP 37 (2009).

Sendo o querosene JetA-1 equivalente ao querosene nacional comercial QAV-1, e também similar ao JP-8 de uso militar, enquanto que o querosene JetB se assemelha ao querosene militar JP-4, que possui ponto de congelamento muito baixo, sendo próprio para uso em regiões muito frias como Canadá e Alaska. O desenvolvimento dos querosenes de uso civil é feito através das formulações dos querosenes de uso militar (ANP 37, 2009).

4.3. Combustíveis Alternativos Tipo *Drop-in*

Combustíveis considerados *drop-in* são os que atendem às especificações das aeronaves e das infraestruturas existentes e não apresentam fatores adversos, como na cadeia de suprimento, desenvolvimento de aeronaves específicas, entre outros fatores (FERRARO; BRIODY, 2018).

Os combustíveis renováveis classificados como *drop-in* apresentam composição química igual ao combustível fóssil e podem ser misturados, garantindo o mesmo desempenho e segurança (FERRARO; BRIODY, 2018), sem necessidade de realizar alterações nos dispositivos e motores das aeronaves e também na infraestrutura de armazenamento e distribuição do combustível (ENVIRO.AERO, 2011).

A Resolução da ANP n° 20, de 24/06/2013 estabelece as especificações dos querosenes alternativos de aviação. Segundo o regulamento técnico, existem duas definições

para a síntese e composição desses biocombustíveis: SPK-FT e SPK-HEFA e suas misturas com Querosene de Aviação (QAV-1) (SOUZA, 2015).

A Resolução da ANP nº 63 de 2014, define os combustíveis alternativos para a aviação, sendo o querosene paraafínico sintetizado hidroprocessado por Fisher-Tropsch (SPK-FT): componente sintético da mistura que compreende essencialmente *iso*-parafinas, *n*-parafinas e cicloparafinas obtido de um ou mais precursores produzidos pelo processo Fischer-Tropsch (FT), usando catalisadores de ferro ou cobalto.

E ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA): querosene paraafínico sintetizado obtido pela hidrogenação e desoxigenação de ésteres de ácidos graxos e ácidos livres com objetivo de remover essencialmente o oxigênio.

Sendo aprovado pela norma ASTM 7655, a mistura em proporção limitada a 50%, do querosene sintético paraafínico obtido pelos processos de hidroprocessamento (SPK-HEFA) e por Fischer-Tropsch (SPK-FT), misturado com o JET-A1, devido a algumas diferenças em relação ao combustível JET-A1, como capacidade de lubrificação, densidade e compatibilidade com alguns materiais poliméricos, devido à ausência de compostos aromáticos.

Conforme citado anteriormente, a ANP emitiu uma nova resolução, nº 778, de 5 de abril de 2019, que substitui a resolução nº 63. Sendo os querosenes de aviação alternativos abrangidos por esta resolução:

- I - o querosene paraafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT);
- II - o querosene paraafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA);
- III - o querosene paraafínico sintetizado com aromáticos (SPK/A);
- IV - o querosene paraafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ);
- V - as *iso*-parafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP).

Para formular o querosene de aviação C (QAV-C), o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) deve ser adicionado ao querosene de aviação (QAV-1) nas seguintes proporções:

- I - até o limite máximo de cinquenta por cento em volume no caso do SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ; e
 - II - até o limite máximo de dez por cento em volume no caso do SIP.
-

É vedada a utilização de QAV alternativo nos motores das aeronaves sem a devida mistura com o QAV-1 nas proporções descritas.

Sendo proibida a adição de mais de um tipo de QAV alternativo ao QAV-1, bem como a mistura de diferentes tipos de QAV-C.

O QAV-C que atenda a todos os requisitos de qualidade desta resolução pode ser misturado ao QAV-1.

Somente os distribuidores de combustíveis de aviação e produtores de QAV-1 autorizados pela ANP podem realizar a mistura do QAV alternativo ao QAV-1 para a composição do QAV-C.

4.3.1. Querosene Parafínico Produzido por Fischer-Tropsch

O combustível Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene (FT-SPK) é um querosene sintético produzido através da gaseificação da matéria-prima, acompanhado de um processo de síntese por Fischer-Tropsch (LIU et al., 2010).

A matéria-prima utilizada no processo pode ser carvão, biomassa e gás natural, sendo gaseificada, o hidrogênio e o monóxido de carbono produzidos reagem para formar uma mistura de produtos resultantes do processo de síntese. Os produtos são polimerizados ou recebem tratamento posterior através de reação com hidrogênio na presença de catalisador, processos denominados de hidroprocessamento. A próxima fase do processo é o fracionamento para produzir um combustível com propriedades semelhantes ao querosene utilizado na aviação (FERRARO; BRIODY, 2018).

O custo do processo ainda é considerado alto em razão das condições muito especiais requeridas pelas reações (alta temperatura e pressão), exigindo reatores grandes para reduzir o custo (CORTEZ et al., 2013b).

Um processo alternativo à Fischer-Tropsch, e que vem sendo estudado principalmente fora do Brasil, é obter um bio-óleo por pirólise rápida ou liquefação por solvente, que poderia ser processado em uma refinaria existente, reduzindo os custos do produto final (CORTEZ et al., 2013b).

A transformação do bio-óleo em biocombustível para aviação é feita por processos de desoxigenação. A principal desvantagem neste caso é que a hidrodessoxigenação de bio-óleos

requer condições extremas de temperatura e pressão, com catalisadores específicos e hidrogênio, resultando num processo com maior custo operacional (CORTEZ et al., 2013b).

4.3.2. Querosene Parafínico Produzido por Hidroprocessamento

O óleo hidroprocessado, conhecido também como Hydroprocessed Renewable Jet (HRJ), é um combustível composto de hidrocarbonetos parafínicos produzidos pela refinação de triglicerídes e ácidos graxos presentes em óleos vegetais e gorduras residuais de origem animal. O HRJ também é referido como querosene sintético parafínico bioderivado ou "bio-SPK" (NOVELLI, 2011).

Na primeira etapa da produção ocorre à remoção de oxigênio através da reação com hidrogênio. Em seguida, o hidrocarboneto produzido é isomerizado e quebrado para diminuir o número de carbonos na faixa do QAV-1 e apresentar propriedades e características específicas do combustível. (NOVELLI, 2011).

O principal subproduto do processo é o biodiesel, com quantidades pequenas de propano e nafta, matérias-primas utilizadas na fabricação de plásticos, dentre outros produtos químicos. (FERRARO; BRIODY, 2018).

O processo de conversão de lipídios é bem estabelecido e aprovado pela ASTM como o HEFA – ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos livres hidroprocessados. O custo do investimento em hidroprocessamento é considerado baixo, mas o custo das matérias-primas pode representar mais de 70% do custo total (EUROPEAN COMISSON, 2013)(EC, 2011). A disponibilidade de hidrogênio barato pode afetar significativamente o custo final.

4.4. Rotas de Produção Identificadas

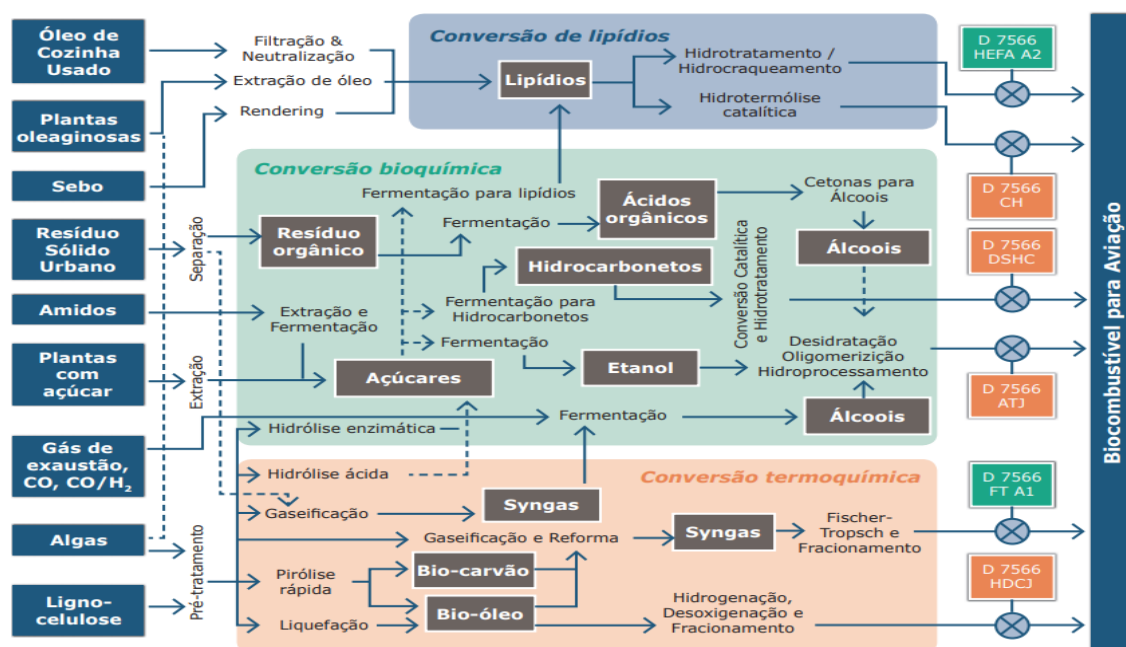
A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) controla e aplica os regulamentos especificados nas normas ASTM (2010) e ABNT (2008). Em geral, os combustíveis devem apresentar também alta densidade energética, baixo ponto de congelamento, permitir potências elevadas, ser quimicamente estável, apresentar volatilidade adequada, não conter água em solução, e apresentar baixa corrosividade. Estas qualificações

devem ser apresentadas a fim de atender as exigências de desempenho, transporte, segurança e armazenamento (CGEE, 2010).

Rota ou “*pathway*” representa uma combinação de matéria-prima, pré-tratamento, conversão e processo de produção específico para combustível para aviação. As especificações de certificação para o uso em aviação comercial são determinadas a nível internacional, de acordo com a ASTM D7566, que apresenta um anexo específico para cada processo de produção de combustível de aviação alternativo aprovado (CORTEZ et al., 2013b).

Na Figura 10 são representadas todas as rotas identificadas apropriadas ao Brasil, e também a denominação e a situação do processo de aprovação da ASTM. Conforme mostrado, dois dos processos de produção final de combustível de aviação já estão aprovados, representados por retângulos verdes na figura e vários outros ainda estão sob a análise no Comitê de Combustíveis Emergentes da ASTM (CORTEZ et al., 2013b).

Figura 10 - Rotas identificadas para a produção de biocombustíveis sustentáveis de aviação no Brasil



Nota: HEFA – Ésteres e ácidos Graxos Hidroprocessados; CH – Hidrotermólise Catalítica; DSHC – Fermentação direta de Açúcares para Hidrocarbonetos; ATJ – Alcool para combustível de aviação; FT – querosene parafínico sintetizado hidroprocessado Fischer-Tropsch; HDCJ – Celulósico Despolimerizado Hidrotratado para combustível de aviação.

Fonte: Cortez et al. (2013b).

Porém, mesmo que alguns processos de conversão de lipídios e termoquímicos já apresentarem algumas rotas aprovadas pela ASTM, diversas rotas de conversão bioquímica ainda precisam de aprovação (CORTEZ et al., 2013b).

4.5. Exemplos do Desenvolvimento e Utilização de Biocombustível na Área da Aviação

A produção de combustíveis alternativos no Brasil para utilização no setor aéreo teve início na década de 80. No início foi testado o uso de biodiesel de palma (dendê), coco e babaçu misturados ao querosene de aviação, em uma dosagem de 10% em volume. Esta mistura, denominada de PROSENE foi desenvolvida através de pesquisas do Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia, da Universidade Federal do Ceará, coordenadas pelo professor Expedito Parente, que resultou na concessão da Patente PI 8007957-1. Na época foi construída uma planta piloto com capacidade de produção de 1000 L/dia.

Em 1983 uma aeronave decolou de São José dos Campos e sobrevoou Brasília, sendo abastecida com a PROSENE. Os resultados analisados comprovaram que o novo combustível apresentava viscosidade, poder calorífico e pressão de vapor semelhante ao querosene fóssil (SIMÕES, 2013; GONÇALVES, BORGES, FRAGA. 2011).

Com o objetivo de promover iniciativas públicas e privadas para o desenvolvimento e a certificação de biocombustíveis sustentáveis para a aviação, em maio de 2010 foi fundada a Aliança Brasileira para Biocombustíveis de Aviação (Abraba), um grupo composto por dez entidades dos setores aeronáutico, transporte aéreo e de desenvolvimento de combustíveis. Essa iniciativa teve como fundamento a obtenção de biocombustíveis com níveis semelhantes de segurança e competitividade em relação aos combustíveis derivados do petróleo (ABRABA, 2015).

As empresas aéreas e fabricantes de aviões têm realizado voos com biocombustíveis, principalmente com bioquerosene misturado ao querosene convencional de aviação, para demonstrar a importância tecnológica desses combustíveis alternativos sobre o meio ambiente (SANTOS; PEGORIN, 2015).

O desafio da sustentabilidade na aviação é alcançar as especificações técnicas do querosene de aviação. Para produzir biocombustíveis de acordo com essas especificações exige-se bastante investimento, o querosene de avião, por exemplo, tem que funcionar

plenamente em temperatura abaixo de -30 °C, o que impõe muito investimento tecnológico para avançar no processo de fabricação desses biocombustíveis e conseguir alcançar o mesmo desempenho do querosene de aviação (SANTOS; PEGORIN, 2015).

Muitos voos comerciais e de demonstração foram feitos, envolvendo mais de 20 companhias aéreas em todo o mundo, utilizando biocombustíveis fabricados com diversas matérias-primas, entre elas o óleo de cozinha usado e plantas oleaginosas como colza, pinhão manso, camelina e óleo de palma. Durante a Conferência Rio+20, duas empresas aéreas brasileiras fizeram voos de demonstração usando biocombustíveis. A Azul Linhas Aéreas voou com um Embraer E-195, utilizando combustível renovável “drop-in” produzido no Brasil pela Amyris a partir de cana-de-açúcar. A Gol Linhas Aéreas voou com um Boeing 737-800 usando combustível fóssil misturado com biocombustível derivado de óleo de milho não comestível e usou óleo de cozinha usado fornecido pela UOP. Anteriormente, em 2010, a TAM já tinha testado um combustível de aviação contendo 50% de combustível fabricado com sementes de pinhão manso produzidas no Brasil (CORTEZ et al., 2013b).

Em outubro de 2013 o Brasil realizou o seu primeiro voo comercial utilizando biocombustível. Uma aeronave da companhia Gol Linhas Aéreas, partiu do Aeroporto de Congonhas, São Paulo, com destino ao Aeroporto Internacional Juscelino Kubitschek, em Brasília (UBRABIO, 2014).

Os motores de turbina de aviação funcionaram satisfatoriamente com biodiesel em baixa concentração em misturas com querosene, isso já foi demonstrado por dois grupos de pesquisadores, um na Purdue University e outro na Baylor University (WARDLE, 2003).

O grupo Purdue investigou o biodiesel composto de ésteres de metila de soja (SME). Realizaram testes laboratoriais das propriedades do combustível e operação no solo de um motor de aeronave abastecido com 2% e 20% SME em misturas com Jet A. O motor utilizado para o teste foi um turboélice Garrett TPE-331-3U-303V, montado na asa de uma Handley Page HP.137 Jetstream 1. O motor não sofreu nenhuma forma de adaptação para o teste. Quando operado com as misturas, a temperatura da turbina, a pressão do combustível, e o fluxo de combustível foram normais e o motor arrancou e operou normalmente (WARDLE, 2003).

O grupo Baylor operou um motor turboélice Pratt e Whitney PT6A-6, realizada em um stand de teste de solo, com várias misturas de biodiesel / Jet A, com biodiesel tanto de origem

vegetal como animal, e concentrações altas de biodiesel no Jet A, como 30% em volume. O grupo também realizou testes de voo usando um Beachcraft King Air A90 com um dos seus dois turboélices PT6-20 abastecido com combustível a 20% em volume de biodiesel na mistura Jet A. Nem o PT6A-6 nem o King Air A90 sofreram modificações, e nenhuma dificuldade foi encontrada durante os testes. No caso do teste de voo, o piloto não pôde discernir qualquer diferença entre operação no Jet A e operação em mistura de biodiesel, inclusive em termos de desempenho da aeronave e economia de combustível (WARDLE, 2003).

Algumas pesquisas vêm sendo realizadas, em relação ao uso de ésteres de metila em misturas com o querosene. Llamas et al., (2012A) produziram bioquerosene através de transesterificação homogênea alcalina de óleo de babaçu e camelina, e separaram as frações leves por destilação fracionada a vácuo, sendo que estas foram misturadas ao querosene de aviação fóssil, sendo avaliadas algumas propriedades de suas misturas com querosene fóssil nas proporções volumétricas de 5, 10 e 20%. Os ensaios realizados foram de massa específica, viscosidade cinemática a -20 °C, poder calorífico e estabilidade oxidativa. Verificou-se que misturas de bioquerosene de camelina e babaçu com querosene fóssil na proporção de até 10% encontraram-se em conformidade com a norma ASTM D1655.

No trabalho desenvolvido por Llamas et al., (2012B), foram utilizados os óleos de coco e de palmiste, sendo transesterificados com metanol por mistura homogênea com catálise básica. Em seguida, realizou-se a separação das frações de bioquerosene de baixo ponto de ebulição por destilação a vácuo, as quais foram misturadas com querosene de aviação fóssil. A fração de bioquerosene de coco foi destilada entre 47 e 114 °C a 2 torr de pressão obtendo um rendimento de 81,8%, já a fração de bioquerosene de palma foi destilada entre 35 e 113 °C a 2 torr de pressão com rendimento de 40,8%. As frações foram misturadas de forma volumétrica convencional a 5%, 10% e 20%, com dois tipos de querosene fóssil, um com corte de destilação atmosférica e um para jato comercial A1 (Jet A1). As misturas de bioquerosene de palmiste e Jet A1 atenderam a algumas especificações selecionadas para o estudo, através da norma ASTM D1655, sendo elas, ponto de fumaça, densidade, ponto de fulgor, viscosidade a -20 °C e ponto de congelamento e não atenderam o padrão para o poder calorífico por uma margem muito estreita. Por outro lado, as misturas de bioquerosene de palmiste e querosene fóssil com corte em destilação atmosférica só atenderam os padrões de

densidade e viscosidade a -20°C . As misturas de bioquerosene de coco e querosene fóssil com corte em destilação atmosférica atenderam as seguintes especificações, densidade, viscosidade a -20°C e lubricidade. É especialmente perceptível que todas as misturas de 5% em volume de bioquerosene e querosenes fósseis não atenderam o padrão do poder calorífico por uma margem muito estreita, inferior a $1,0\text{ MJ kg}^{-1}$. Com estes resultados preliminares da pesquisa foi possível concluir que seria viável misturar bioquerosenes de óleo de coco e palmiste preparados desta forma, com Jet A1 até 10% em volume, se a organização IATA ceder muito pouco em seus padrões.

Os substratos precursores dos ésteres metílicos ou etílicos, cujo tamanho de cadeia parafínica ou olefínica se assemelha aos cortes de destilados equivalentes ao querosene de aviação fóssil, compreendem frações de óleos vegetais ou de gorduras animais com cadeia linear ou ramificada que contém aproximadamente 13 a 23 átomos de carbono. Os ésteres apresentam um fator de redução de viscosidade em relação aos óleos precursores, o que representa viscosidades cinemáticas na faixa entre 1,9-6,0 cSt e, ainda, calores de combustão 12% inferiores em relação ao querosene de aviação mineral (GUPTA; REHMAN; SARVIYA, 2010).

A partir do processo de obtenção do biodiesel de óleo de milho e subsequente etapa de purificação, pela reação de complexação dos ésteres parafínicos com uréia e consequente remoção destes componentes, uma significativa redução da temperatura de congelamento é obtida com o produto apresentando temperatura de congelamento entre -45°C a -52°C . A razão dessa redução deve-se à presença predominante de ésteres metílicos de cadeia insaturada (linoleato e oleato) e ao valor inferior a 12% de ésteres parafínicos saturados (palmitato) (GONÇALVES; BORGES; FRAGA, 2011).

Por isso, a composição das misturas deve ser limitada em até 20% em volume de ésteres em relação ao querosene fóssil, para evitar problemas de atomização e/ou formação de goma durante a injeção do combustível na câmara de combustão, como também, não permitir perdas significativas de potência de turbina durante o voo. Dentre as fontes de ésteres metílicos de óleos triglicéricos, as mais promissoras correspondem aos óleos vegetais de soja, canola, colza reciclada e de dendê (GUPTA; REHMAN; SARVIYA, 2010).

Baroutian et al. (2013) desenvolveram um combustível alternativo ao querosene de aviação. Este consiste na mistura de querosene de aviação comercial e ésteres metílicos de

óleos residuais e pinhão manso, obtidos na esterificação/transesterificação. Os ésteres metílicos produzidos de óleo vegetal residual e pinhão manso foram misturados com combustível de aviação Jet A-1 em vários volumes, com frações de 10 a 60%. As caracterizações comprovaram que o querosene com 10 e 20% do conteúdo de ésteres metílicos tem propriedades físico-químicas comparáveis com o combustível de aviação comercial.

Ranucci (2015) relata a utilização de frações com maiores teores de ésteres de cadeia curta obtidas por destilação à vácuo de biodiesel de óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas* L), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*), sendo misturadas ao querosene fóssil comercial nas proporções de 5, 10 e 20%. Especificamente o bioquerosene de palmiste foi obtido através da destilação dos ésteres metílicos correspondentes em uma faixa de destilação de 110-145 °C e vácuo de 740 mmHg. O rendimento do processo de destilação foi de 45,69% em peso do produto principal (bioquerosene) e uma fração de fundo que corresponde a 53,32% em relação à massa inicial de ésteres metílicos. Analisando os parâmetros como a viscosidade cinemática, poder calorífico, massa específica e ponto de fulgor. As misturas de até 20% de bioquerosene (destilado) de pinhão manso, babaçu e palmiste atenderam aos parâmetros de qualidade avaliados, sendo que apenas o poder calorífico não atendeu os limites estabelecidos, encontrando-se abaixo deste por uma margem muito pequena.

Damasceno et al. (2018) reportam a separação da fração enriquecida em ésteres de menor cadeia molecular de biodiesel preparado de óleo de amêndoa do fruto da macaúba, com uma coluna com leito fixo de material adsorvente, com uma peneira molecular comercial ou com carvão ativado, tendo o objetivo de viabilizar processos produtivos de ésteres leves para uso em misturas com o querosene fóssil.

Oliveira et al. (2018), avaliou a produção de biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta, utilizando a destilação molecular de FAME (Fatty Acid Methyl Ester) obtido do óleo de babaçu. Um combustível com propriedades próximas às dos biocombustíveis de aviação foi obtido a 140 °C. A essa temperatura, mais de 80% dos ésteres na composição do produto estavam dentro do intervalo desejado e houve uma recuperação de massa superior a 88%. Além disso, o biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta foi misturado com querosene fóssil em diferentes concentrações e suas propriedades foram analisadas, para

avaliar os efeitos da adição gradual desse biocombustível ao querosene de aviação comercial.

Uma mistura de até 6,0% m/m atingiu os limites da especificação estabelecidos pela norma ASTM D1655.

A patente WO 2011143728 A1, proposta pela Petrobras, relata um processo de produção de bioquerosene de aviação e composição de bioquerosene de aviação. O processo envolve a seleção de uma matéria-prima que seja de origem renovável, que pode ser um óleo rico em glicerídeos contendo de seis a quatorze átomos de carbono na cadeia dos ácidos graxos. O documento cita matérias primas como óleos de coco, babaçu, palmiste, ouricuri, ou misturas dos mesmo em qualquer proporção. O próximo passo indicado é a produção de biodiesel dessas matérias a partir de processos já conhecidos. O processo ainda envolve uma etapa de fracionamento a vácuo, que submete o biodiesel produzido a uma destilação sob vácuo de 1 mmHg a 100 mmHg, de modo que a fração bioquerosene seja retirada no topo da coluna. Ou seja, a técnica utiliza-se de um procedimento bastante dispendioso do ponto de vista técnico e também de custo operacional.

A patente BR102014014140-5 A2, desenvolvida pela Universidade Federal de Pelotas, para produção de bioquerosene a partir do óleo da semente do caroço de butiá. A patente relacionada faz uso de um processo de transesterificação do óleo de butiá em rota metílica e etílica. A presente técnica faz uso de uma oleaginosa diferente, rica em ácidos graxos de cadeias carbônicas curtas, ideais ao bioquerosene. Também realiza o processo de transesterificação, porém, não realiza processo de destilação atmosférica, que tem como objetivo o maior aproveitamento dos ácidos graxos de cadeias carbônicas curtas.

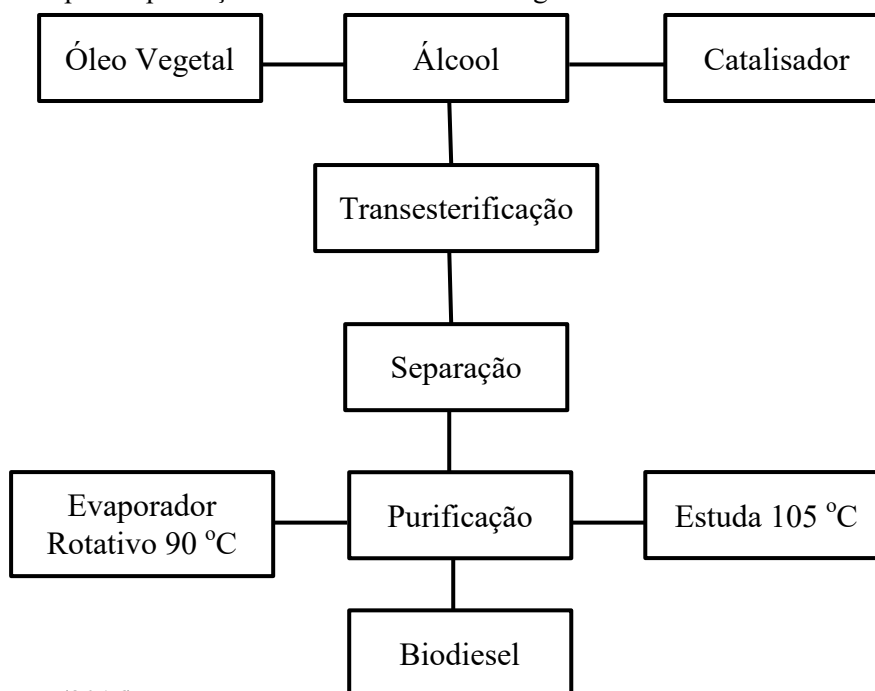
A patente BRPI08034652 A, proposta pela Unicamp, para produção de bioquerosene e processos de obtenção do mesmo utiliza-se da transesterificação de óleos vegetais na presença de um catalisador e compreende ainda processos de lavagem com água acidificada a 75° C, desumidificante e filtração a vácuo, para assim realizar posterior processo de destilação molecular. O processo de destilação molecular da patente citada é realizada em temperatura de 90°C e pressão de 70 bar. A técnica aqui proposta faz uso de destilação atmosférica do biodiesel obtido, não envolvendo indução de pressão, o que demanda técnicas específicas e controle das operações e gastos energéticos.

5. METODOLOGIA – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

Para produção do biodiesel foram adquiridos 20 kg de óleo de palmiste da empresa Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais, localizada no estado de São Paulo. E também 40 litros de óleo de amêndoa de macaúba da Cooperativa de Agricultores Familiares e Agroextrativista Ambiental do Vale do Riachão (Cooper Riachão), localizada no Norte de Minas Gerais.

Os biodieseis obtidos utilizando-se as matérias-primas selecionadas foram produzidos no Laboratório de Biocombustíveis e Tecnologia Ambiental (LABTA) da Escola Técnica de Saúde (ESTES) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), através de uma sequência de processos, representados na Figura 11.

Figura 11 - Etapas de produção do biodiesel de óleo vegetal

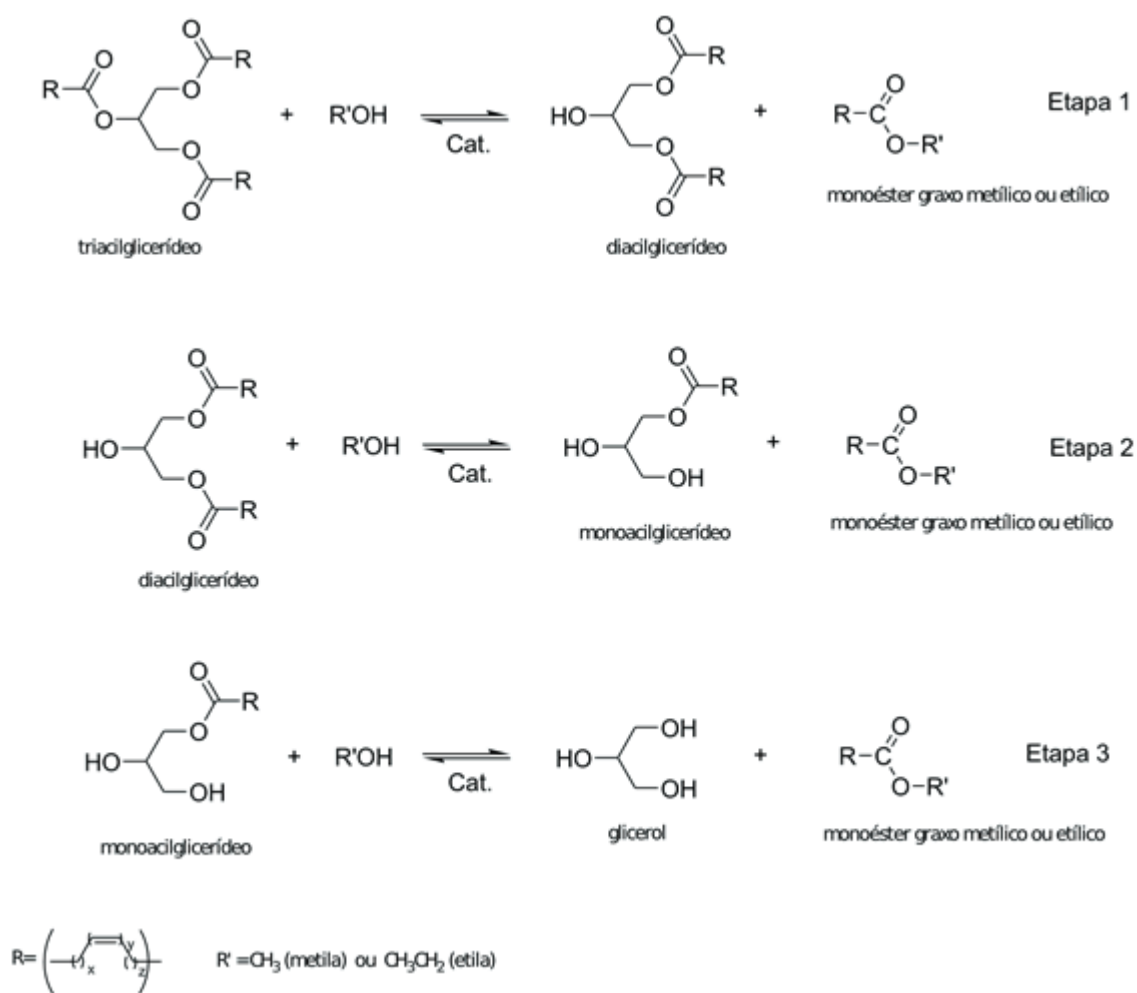


Fonte: o autor (2016).

5.1. Produção do Biodiesel de Óleo de Amêndoa de Macaúba e Palmiste

Os biodieseis foram produzidos através da transesterificação metílica de lotes distintos de óleo de amêndoa de macaúba e óleo de palmiste, utilizando como catalisador o hidróxido de potássio (KOH), de acordo com reação apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Representação do mecanismo da reação de transesterificação

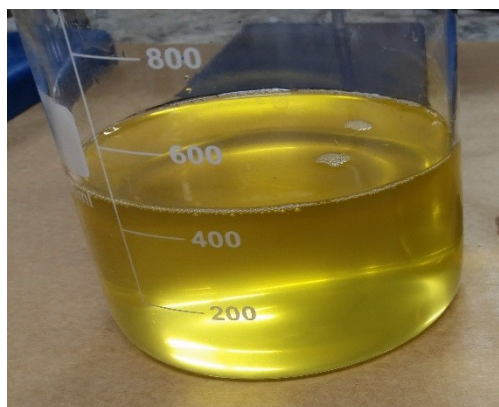


Fonte: Adaptado de VISENTAINER e SANTOS JUNIOR (2013)

O processo para obtenção dos biodieseis é descrito abaixo, sendo detalhadas as quantidades e sequência realizada até a purificação do biodiesel e estocagem. Com descrição também da produção do biodiesel leve (destilado).

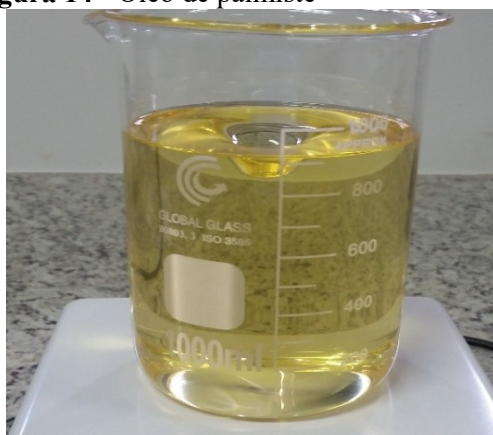
Utilizou-se 800 g de óleo vegetal (amêndoa de macaúba e palmiste). Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os óleos utilizados na produção.

Figura 13 - Óleo de amêndoa de macaúba



Fonte: O autor (2016).

Figura 14 - Óleo de palmiste



Fonte: O autor (2016).

Colocou-se para reagir com 160 g de metanol na presença de 8 g de hidróxido de potássio (KOH). A mistura (óleo vegetal + metanol/ hidróxido de potássio) ficou em agitação por 50 minutos, como mostrado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Produção de biodiesel através de transesterificação metílica de óleo de amêndoa de macaúba



Fonte: O autor (2016).

Figura 16 - Produção de biodiesel através de transesterificação metílica de óleo de palmiste



Fonte: O autor (2016).

Após 50 minutos, transferiu-se a mistura obtida para funil de decantação/separação, permanecendo em repouso por 24 horas, conforme apresentam as Figuras 17 e 18.

Figura 17 - Etapa de decantação, separação do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba da glicerina



Fonte: O autor (2016).

Figura 18 - Etapa de decantação, separação do biodiesel de óleo de palmiste da glicerina



Fonte: O autor (2016).

Em seguida, drenou-se a glicerina (mais densa) formada, sendo realizada a “lavagem” do biodiesel presente no funil de decantação. Adicionando-se $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em processos repetidos por 03 vezes, realizando sempre a decantação e drenagem. Esse procedimento é utilizado para remoção do excesso de KOH .

A seguir, adicionou-se água deionizada aquecida a 80°C ao biodiesel, verificando o pH da água antes de adicionar-se ao funil de decantação e após a drenagem. Repetiu-se esse procedimento até que o pH da água drenada fosse igual ao da água antes de ser adicionada ao funil.

Na sequência, transferiu-se o biodiesel para balão apropriado e levou-se para evaporador rotativo a 95°C por uma hora, Figura 19.

Figura 19 - Etapa de purificação do biodiesel, evaporador rotativo



Fonte: O autor (2016).

Após, o biodiesel é levado para estufa a 105 °C por um período de 2 horas, Figura 20.

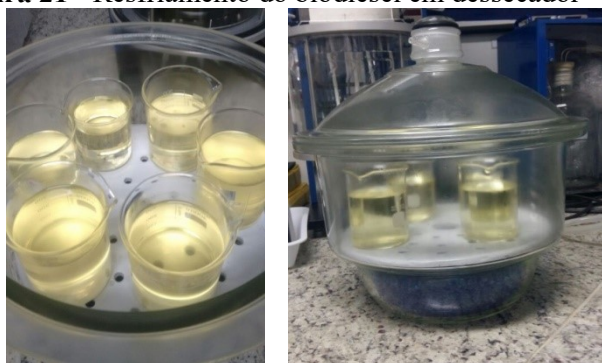
Figura 20 - Etapa de purificação do biodiesel, secagem em estufa a 105 °C



Fonte: O autor (2016).

Retirou-se da estufa, deixando esfriar em dessecador, Figura 21.

Figura 21 - Resfriamento do biodiesel em dessecador



Fonte: O autor (2016).

Após esfriar transferiu-se o biodiesel produzido para frasco âmbar de 1000 mL e posteriormente para galão, com respectiva identificação, conforme apresenta a Figura 22.

Figura 22 - Biodiesel produzido através da utilização de óleo de palmiste e de amêndoa de macaúba

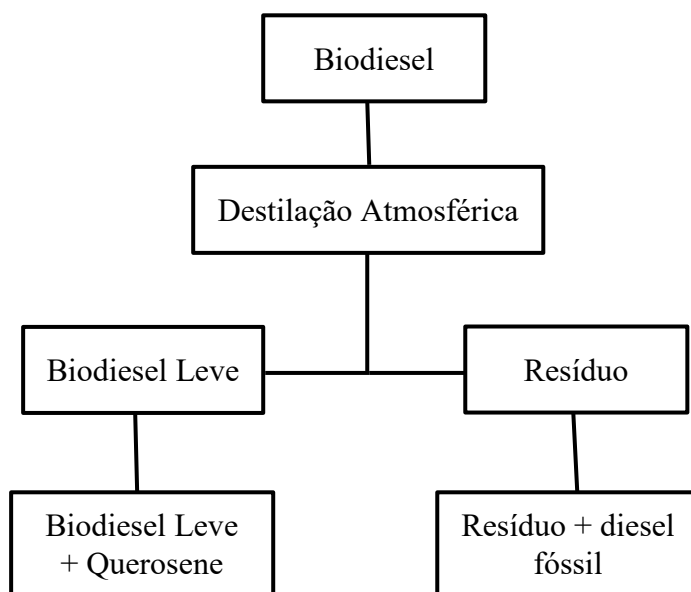


Fonte: O autor (2016).

5.2. Destilação Fracionada - Concentração dos Ésteres Leves (Biodiesel Leve)

O fluxograma representado na Figura 23 representa as etapas de produção do biodiesel leve.

Figura 23 - Etapas de produção do biodiesel leve (destilado)



Fonte: O autor (2016).

O biodiesel produzido passou por processo de destilação fracionada, realizada a pressão atmosférica, utilizando para isso um aparelho convencional de destilação, composto de balão de fundo redondo de 500 ou 1000 mL, coluna de destilação do tipo Vigreux de 300 mm (Figura 24), junta de conexão com saída lateral para conexão de condensador e abertura

superior para conexão de rolha perfurada com inserção de termômetro de vidro de 300 mm de comprimento, com faixa de medição de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, com escala de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. A coluna de destilação foi revestida com isolantes térmicos (lã de vidro) e recobrimento com papel alumínio (Figura 24). Como fonte de aquecimento foi utilizada uma manta elétrica.

Figura 24 - Coluna de destilação utilizada no processo, sem e com o isolamento



Fonte: O autor (2016).

5.2.1. Destilação em Frações

Para estudo da eficiência da destilação e da composição do destilado em relação ao teor de ésteres, foi realizada a destilação de 250 mL do biodiesel produzido (Figura 25), sendo recolhidas seis frações consecutivas de 25 mL (Figura 26), armazenadas separadamente e correspondendo a 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação. As temperaturas de retirada das frações foram registradas.

Figura 25 - Destilação do biodiesel separado em frações, para posterior análise do teor de ésteres



Fonte: O autor (2016).

As análises da composição do biodiesel produzido, do destilado total (biodiesel leve), do resíduo de fundo da destilação e das 06 frações destiladas (Figura 26), em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0 e C18:1, foram realizadas em um cromatógrafo a gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas (FID). Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15m x 0,25mm x 0,25μm com gradiente de temperatura de 70°C até 220°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, injetor (split de 1/50) a 250°C e detector a 260°C. Hidrogênio com ar sintético na queima e hélio como gás de arraste (3 mL/min) e volume de injeção de 1μL.

Figura 26 - Amostras para análise de cromatografia gasosa do teor de ésteres das amostras



Fonte: O autor (2016).

5.2.2. Destilação Total

Para obtenção dos ésteres leves (biodiesel leve ou destilado total) que foram utilizados para realização das misturas com o querosene fóssil (QAV-1), foram colocados no balão de destilação 800 mL de biodiesel (Figuras 27, 28 e 29), realizando a separação de 480 mL de destilado (Figuras 30 e 31), sendo denominado para efeito de identificação, como Destilado Total (DT) ou Biodiesel Leve, que foram recolhidos em béquer e armazenados em frasco âmbar e posteriormente em galão. Correspondendo a 60% do volume disponibilizado para a destilação. Durante o processo a temperatura de destilação foi acompanhada e registrada.

Figura 27 - Biodiesel produzido por transesterificação metílica de óleo de palmiste



Fonte: O autor (2016).

Figura 28 - Biodiesel produzido por transesterificação metílica de óleo de amêndoa de macaúba



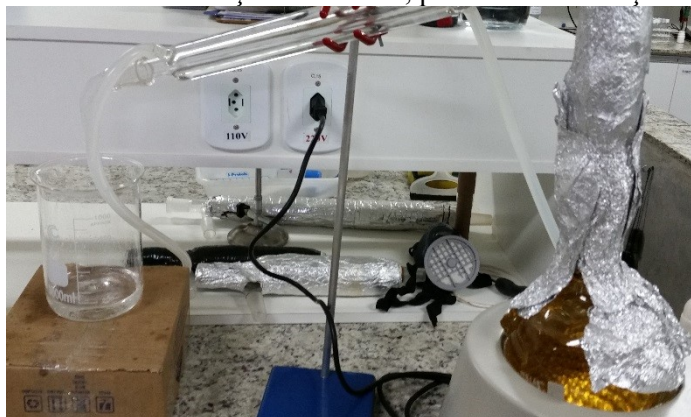
Fonte: O autor (2016).

Figura 29 - Aparelho utilizado na destilação dos biodieseis



Fonte: O autor (2016).

Figura 30 - Aparelho utilizado na destilação fracionada, processo de obtenção do biodiesel leve



Fonte: O autor (2016).

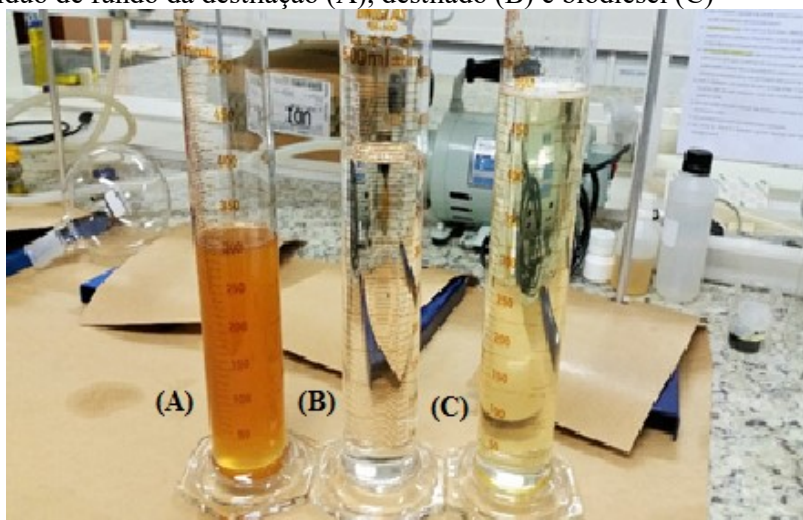
Figura 31 - Destilado do biodiesel produzido contendo os “ésteres leves”, biodiesel leve



Fonte: O autor (2016).

Assim tem-se 03 produtos (Figura 32), o biodiesel utilizado na destilação, o destilado recolhido, que foi identificado como destilado total ou biodiesel leve, com o objetivo de realizar misturas volumétricas com o querosene QAV-1, e o resíduo de fundo, com maior concentração de ésteres de cadeia longa, pode ser utilizado em misturas com o diesel fóssil, no transporte terrestre.

Figura 32 - Resíduo de fundo da destilação (A), destilado (B) e biodiesel (C)



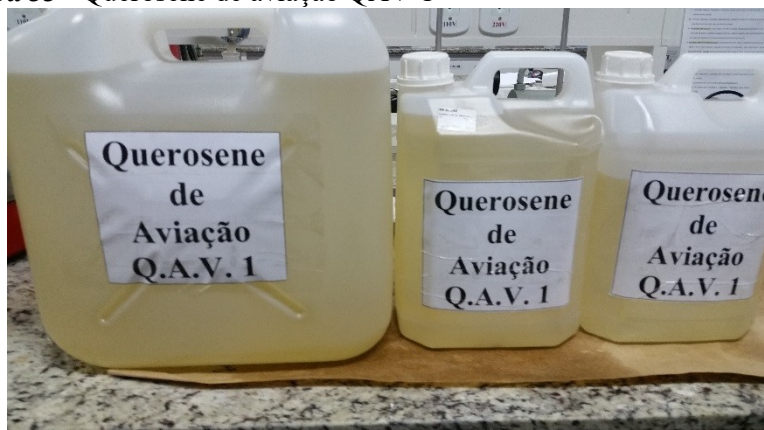
Fonte: O autor (2016).

5.3. Realização das Misturas com o Querosene Fóssil (QAV-1)

Para realização das misturas com os respectivos destilados, foi adquirido no aeroporto da cidade de Americana, SP, 30 L de querosene de aviação, QAV-1 (Figura 33).

Após a obtenção dos destilados de biodiesel de óleo de palmiste (Figura 34) e de amêndoa de macaúba (Figura 35), foram realizadas as misturas volumétricas entre os respectivos destilados e o querosene fóssil de aviação QAV-1, na proporção de 5 %, 10 % e 20 %.

Figura 33 - Querosene de aviação QAV-1



Fonte: O autor (2016).

Figura 34 - Destilados dos biodieseis de amêndoa de macaúba e palmiste e o querosene de aviação QAV-1, utilizados nas misturas volumétricas



Fonte: O autor (2016).

Após a realização das misturas volumétricas, essas foram armazenadas em frascos âmbar (Figuras 35 e 36) e rotuladas segundo identificação descrita na Tabela 15.

Figura 35 - Misturas de querosene QAV-1 com ésteres leves de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba, na proporção de 5, 10 e 20 %



Fonte: O autor (2016).

Figura 36 - Misturas de querosene QAV-1 com ésteres leves de biodiesel de óleo de palmiste, na proporção de 5, 10 e 20 %



Fonte: O autor (2016).

Tabela 15 - Identificação do querosene, destilados puros e das misturas produzidas

Destilado Palmiste	Composição	Destilado Macaúba	Composição
QAVB0P/ QAV	Apenas QAV-1	QAVB0M/ QAV	Apenas QAV-1
QAVB5P	5% DTBio Palmiste	QAVB5M	5% DTBio Macaúba
QAVB10P	10% DTBio Palmiste	QAVB10M	10% DTBio Macaúba
QAVB20P	20% DTBio Palmiste	QAVB20M	20% DTBio Macaúba
QAVB100P	100% DTBio Palmiste	QAVB100M	100% DTBio Macaúba

Fonte: O autor (2016).
DT: Destilado Total (Biodiesel Leve)

Sendo por exemplo, a sigla QAVB5P, a representação da mistura volumétrica de 5 % de destilado total (DT) de biodiesel de palmiste, misturado ao querosene fóssil de aviação (QAV). Da mesma forma para as demais misturas variando apenas a porcentagem volumétrica do biodiesel leve na mistura. E também para o destilado total (DT) de biodiesel de macaúba, QAVB5M, 5 % de destilado total (DT) de biodiesel de macaúba, misturado ao querosene fóssil de aviação (QAV).

5.4. Análise das Misturas Produzidas

As características físico-químicas essenciais para o desempenho do querosene de aviação nos motores aeronáuticos foram avaliadas por meio de ensaios laboratoriais, sendo que a especificação do produto é regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As características físico-químicas constam na Resolução ANP Nº 38, de 28.7.2011, que complementa a resolução ANP Nº 37, de 01.12.2009.

Os parâmetros analisados foram, massa específica a 20 °C, ponto de fulgor, faixa de destilação, teor de umidade, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) - ponto de congelamento e poder calorífico.

Os principais objetivos das análises de acompanhamento da qualidade seriam avaliar alguns comportamentos, tais como:

5.4.1. Escoamento a Baixa Temperatura

Essa característica é avaliada pelos ensaios de ponto de congelamento e viscosidade, que têm como objetivo garantir que o combustível seja perfeitamente bombeado e com escoamento contínuo durante o voo em altas altitudes, onde a temperatura externa alcança valores da ordem de -50 °C, e que seja disperso adequadamente na câmara de combustão. O ponto de congelamento é menor à temperatura na qual se inicia a formação de cristais de parafinas, enquanto que a viscosidade do produto, por sua vez, é a medida da resistência do fluido ao escoamento.

A análise térmica, incluindo a calorimetria exploratória diferencial (DSC), tem sido utilizada para a caracterização de biodiesel, estudando propriedades como a temperatura e a entalpia de cristalização, associando ao ponto de congelamento do combustível analisado.

5.4.2. Estabilidade Térmica

Na aeronave, o querosene de aviação atua tanto como combustível quanto como fluido lubrificante, hidráulico e de arrefecimento. Pelas trocas térmicas realizadas, a temperatura do querosene de aviação pode atingir temperaturas da ordem de 150 °C, que ao retornar ao tanque de armazenamento pode favorecer a degradação térmica do combustível armazenado, produzindo depósitos que podem afetar o fluxo de combustível, a transferência de calor nos trocadores e a combustão, pela obstrução de injetores. A análise de Estabilidade Térmica simula as condições de pressão e temperatura a que se submete o combustível na aeronave, de forma a garantir a estabilidade térmica do combustível.

A estabilidade do biodiesel e suas matérias-primas, óleos e gorduras, são uma das mais importantes propriedades em relação à sua estocagem e pode ser dividido em três categorias, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa e estabilidade de armazenamento (SIDDHARTA; SHARMA, 2010).

A análise térmica, especialmente a termogravimetria (TGA), tem sido utilizada para a caracterização de óleos vegetais, gorduras e biocombustíveis, estudando várias propriedades, como a estabilidade termo-oxidativa, o calor específico, a energia de ativação de decomposição, TG/DTG e TG/DTA (MAGOSHI et al, 2003).

Para as análises de estabilidade térmica utilizou-se a Termobalança Shimadzu modelo TGA-50, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinho de alumínio aberto, com atmosfera de ar sintético (oxidativa) e nas mesmas condições, também realizado em atmosfera inerte, na presença de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹. Foram utilizadas amostras com massas em torno de 7,0 mg.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para determinação da diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de uma razão de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Geralmente é utilizada para

determinar a temperatura de fusão e cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea.

O equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma razão controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. Como exemplos de processos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de decomposição ou reação), reações de redução e dessorção. Processos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de oxidação, polimerização, cura, degradação oxidativa e adsorção.

As curvas DSC permitem observar a entalpia de fusão dos materiais. A temperatura máxima de fusão das misturas pode ser considerada como a temperatura máxima do pico endotérmico. A temperatura final da fusão será considerada a menor temperatura após os picos endotérmicos.

5.4.3. Combustão

A qualidade de combustão do QAV é avaliada pelas propriedades de poder calorífico, massa específica, ponto de fuligem e teor de aromáticos. Estas características estão ligadas aos seguintes requisitos:

- Poder calorífico e massa específica: garantem que o combustível utilizado produza energia necessária para uma determinada autonomia de voo;
- Ponto de fuligem e teor de aromáticos: permitem a geração de uma chama que não ocasione formação significativa de fuligem e de depósitos, preservando a vida útil da câmara de combustão.

5.4.4. Corrosividade e Dissolução de Elastômeros

Essas características devem ser avaliadas no querosene de aviação para evitar que ocorram danos aos metais do sistema de abastecimento de combustível e nos elastômeros empregados na vedação nas conexões. Para esse fim, são utilizadas as análises de corrosividade ao cobre para avaliar a presença de H_2S e de enxofre elementar que possam atacar os metais, enquanto que a tendência de ataque dos elastômeros é avaliada pelo teor de enxofre mercaptídico.

5.4.5. Contaminantes

Alguns compostos presentes no combustível durante seu processo de produção e distribuição podem favorecer o aumento da solubilidade da água no combustível, como por exemplo, a presença de emulsificantes. Para avaliar essa característica é realizada a análise de Índice de Separação de Água.

5.4.6. Segurança

Como qualquer combustível líquido considerado como inflamável, práticas básicas de segurança devem ser adotadas para o querosene de aviação, tais como aterrar equipamentos durante bombeio do produto (evitar formação de cargas estáticas), operar em ambiente aerado (evitar concentração de vapores de combustível) e em locais com ausência de fontes de ignição (faíscas, chamas expostas, entre outros). Uma análise de laboratório que especifica o limite de risco de inflamabilidade do combustível (teor de compostos leves) é o ponto de fulgor, que assegura o manuseio e estocagem do produto.

5.4.7. Massa específica a 20 °C (ASTM D1298)

A amostra é resfriada a uma temperatura abaixo de 20 °C e depois transferida para uma proveta para leitura da densidade através de densímetro específico. A temperatura é acompanhada e após atingir o valor desejado é feita a leitura na escala do densímetro. A densidade deve estar entre 771,3 e 836,6 $kg\ m^{-3}$.

5.4.8. Ponto de Fulgor (TAG ASTM D56)

Para o querosene é um parâmetro importante, pois está relacionado com a segurança no transporte e também no armazenamento a altas temperaturas. O ponto de fulgor indica o risco potencial de explosão e incêndio de um combustível, sendo que, quanto menor, maior é o risco de incêndio. Representa a menor temperatura que produz vapores sobre o líquido analisado, sendo que uma combustão espontânea ocorrerá se houver presença de faísca. A temperatura mínima deve estar entre 38,0 a 40,0 °C. O ponto de fulgor é inversamente proporcional à presença de frações leves, ou seja, maiores valores de ponto de fulgor são observados em relação a menor presença dessas frações (FARAH, 2015).

A análise do ponto de fulgor das amostras foi realizada utilizando o equipamento Marca Herzog, Modelo HFP 380 (Flash Point - Pensky Martens). A amostra é adicionada na cuba até a marca na parte interna. Colocou-se a tampa da cuba garantindo que o dispositivo de travamento esteja ajustado corretamente. Na sequência, a cuba foi colocada no equipamento, dando início ao aquecimento, com uma taxa de 5 °C por minuto. A chama do dispositivo de ignição passa sobre o recipiente pelo centro da amostra em movimento circular e horizontal. A mais baixa temperatura, na qual a aplicação da chama-piloto provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido é anotada como sendo o ponto de fulgor. A incerteza do método é de 2,45 °C.

5.4.9. Faixa de Destilação (ASTM D86)

Produtos de petróleo são misturas de grande número de hidrocarbonetos, cada um com seu próprio ponto de ebulição. Assim, a vaporização dos derivados ocorre em uma faixa de temperaturas, que compõem as curvas de destilação dos produtos. Em laboratórios, o procedimento adotado para a vaporização é o de destilação diferencial, onde se coloca uma quantidade da mistura em um balão e se aquece a mistura gradativamente, até o final da ebulição. A quantidade vaporizada a uma dada temperatura é condensada e recolhida em uma proveta graduada. A curva de destilação do derivado de petróleo é representada, normalmente, em base volumétrica, em que se lança a temperatura em que uma dada porcentagem

volumétrica acumulada foi vaporizada. A curva de destilação é usada como uma importante característica de volatilidade dos derivados de petróleo.

São definidas as seguintes temperaturas nos ensaios de destilação normalizados:

Ponto inicial de ebulição (PIE): temperatura correspondente ao aparecimento da primeira gota de condensado na extremidade inferior do tubo de saída do condensador.

Ponto final de ebulição (PFE): maior temperatura observada durante a destilação, o que normalmente deve ocorrer após a vaporização de todo o líquido no balão, a menos que ocorra decomposição térmica. A decomposição térmica pode ocorrer a cerca de 220 °C, temperatura em que existe a possibilidade de craqueamento térmico do conteúdo do restante do balão. Isso conduziria à variação brusca na temperatura, com tendência à queda.

Ponto seco: temperatura correspondente ao aparecimento da última gota de condensado na extremidade inferior do condensador. É igual ao ponto final de ebulição, quando não ocorre decomposição térmica.

Ponto de decomposição: temperatura corresponde aos primeiros sinais de craqueamento térmico do líquido, notado pela formação acentuada de fuligem e queda de temperatura.

As seguintes grandezas são calculadas a partir do balanço de massa da destilação.

Recuperado por cento: volume de condensado recolhido na proveta para 100 mL de amostra.

Resíduo por cento: ao final do teste pode permanecer no balão um resíduo impossível de ser vaporizado. O volume desse resíduo é medido para 100 mL de amostra.

Recuperado total por cento: a soma do recuperado com o resíduo por cento.

Perdas: na amostragem e análise podem ocorrer perdas, que são determinadas pela diferença entre 100 mL (quantidade de amostra original no balão) e o recuperado total por cento.

Evaporado por cento: soma do recuperado por cento mais as perdas, pois se considera que as perdas são decorrentes da vaporização da amostra para a atmosfera.

Os ensaios de destilação ASTM D86 e D1160 são realizados, respectivamente, à pressão atmosférica e a 10 mm de Hg para as especificações de gasolina, de QAV, de óleo diesel e de outros produtos do petróleo. Para cada um desses derivados há o interesse em conhecer determinados pontos das curvas de destilação, conforme apresenta a Tabela 16, de acordo com o funcionamento da máquina para a qual se destinam. Uma vez que as condições de partida de uma máquina e o seu funcionamento a plena carga são bastante diferentes, o

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

combustível usado deve ser composto por diferentes frações – leves, médias e pesadas -, objetivando atender às variadas condições de operação desses produtos.

Tabela 16 - Pontos de interesse das curvas de destilação para cada combustível

APLICAÇÕES		CARACTERÍSTICAS AVALIADAS
GASOLINA	T 10 %	Partida do motor
	T 50 %	Aquecimento
	T 90 % e PFE	Economia
		Dificuldade de vaporização e formação de resíduos
QAV	T 10 %	Facilidade de partida e de reacendimento
	PFE	Dificuldade de vaporização e formação de resíduos
ÓLEO DIESEL	T 50 %	Aquecimento
	T 85 %	Dificuldade de vaporização, formação de resíduos e emissão de particulados

Obs.: T representa o total de destilado recolhido.

Fonte: Farah (2015).

Tabela 17 - Especificação de Querosene de Aviação QAV-1 para análise de destilação

Destilação	
	Temperatura (°C) % volume
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)	anotar
10 % vol. recuperados, máx.	205,0
50 % vol. Recuperados	anotar
90 % vol. Recuperados	anotar
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.	300,0
Resíduo, máx.	1,5

Fonte: Adaptada da ANP resolução 37 (2009).

5.4.10. Teor de Umidade (ASTM D 6304)

O conhecimento do teor de água de óleos lubrificantes, aditivos e produtos similares são importantes na fabricação, compra, venda ou transferência desses produtos petrolíferos para ajudar a prever suas características de qualidade e desempenho.

Para óleos lubrificantes, a presença de umidade pode levar a corrosão prematura e desgaste, um aumento na carga de detritos resultando em menor lubrificação e obstrução prematura dos filtros, uma impedância no efeito de aditivos e suporte indesejável de crescimento bacteriano deletério.

Este método de ensaio abrange a determinação direta da água na gama de 10 a 25000 mg L⁻¹ de água arrastada em produtos petrolíferos e hidrocarbonetos, utilizando instrumentos automatizados. Este método de ensaio destina-se a ser utilizado com reagentes coulométricos Karl Fischer comercialmente disponíveis e para a determinação de água em aditivos, óleos lubrificantes, óleos de base, fluidos de transmissão automática, solventes de hidrocarbonetos e outros produtos petrolíferos.

5.4.11. Poder Calorífico (ASTM D 4809)

O calor de combustão é determinado pela medida da temperatura antes e após a combustão (FARAH, 2015). Representa a quantidade de energia disponível através da combustão da substância, informação importante para saber a energia total que pode ser obtida pela queima do material, no caso o QAV. Sendo relacionado com a autonomia de voo da aeronave, e, no caso de combustíveis, com a quantidade de energia potencialmente disponível pela queima desse para a geração de energia. Efetuou-se o ensaio de poder calorífico superior inserindo 0,5g de biodiesel em um calorímetro IKA C2000, acoplado ao resfriador de água Chiller IKA KV600.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram produzidos durante o período da pesquisa, aproximadamente, 30 litros de biodiesel de amêndoa de macaúba e 30 litros de biodiesel de palmiste. Realizou-se a destilação atmosférica de parte do biodiesel produzido, primeiramente separando em frações, como descrito anteriormente, e com posterior destilação, recolhendo 60 % de destilado. Assim foram produzidos, aproximadamente, 10 litros de destilado de cada tipo de biodiesel, com maiores teores de ésteres de cadeia curta, C8:0 a C14:0, denominado de Destilado Total (DT) ou Biodiesel Leve.

6.1. Temperatura de Retirada das Frações Destiladas

As temperaturas de retirada das frações de cada biodiesel foram registradas com auxílio de termômetro instalado no topo da coluna de destilação, sendo anotadas no início da retirada do volume destilado e após a coleta de 25 mL. Os valores das temperaturas são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Temperaturas de acompanhamento da destilação na separação em frações

Amostra	Temperatura (°C)	Fração					
		1	2	3	4	5	6
Macaúba	Início	110	203	228	232	228	217
	Fim	200	225	230	229	217	224
Palmiste	Início	110	230	257	265	269	242
	Fim	225	255	263	268	245	213

Fonte: O autor (2016).

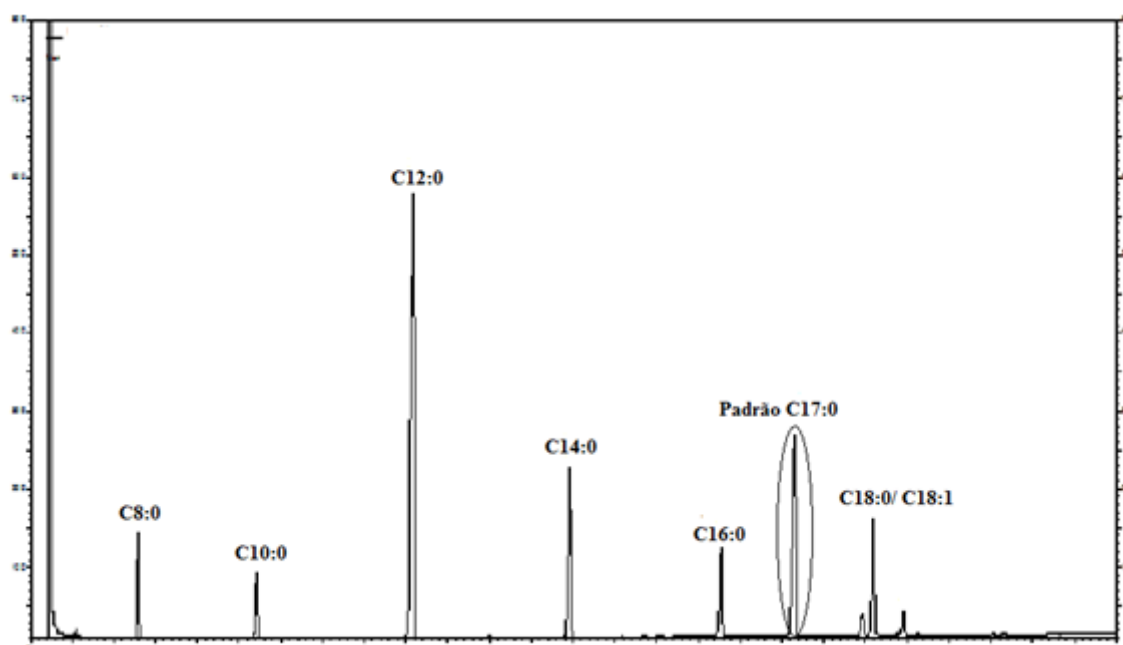
É possível verificar que a temperatura de início da destilação foi a mesma para os dois biodieseis utilizados, 110 °C. Seguindo uma tendência de aumento proporcional ao tempo de destilação, a partir das segundas frações coletadas. Verifica-se também que, na destilação do biodiesel de palmiste, foram registradas temperaturas maiores, em relação ao biodiesel de macaúba, o que pode ter influenciado na eficiência da destilação e na concentração dos ésteres de menor cadeia molecular. Fato que pode ter sido ocasionado pelo uso de manta de aquecimento, por esta não permitir um controle do aquecimento com maior precisão. O maior

valor registrado para o biodiesel de macaúba foi de 230 °C, sendo no final da retirada da fração 3. Para o biodiesel de palmiste, o maior valor registrado foi de 269 °C, para a fração 5.

6.2. Composição em Ésteres do Biodiesel, Frações Destiladas, Destilado Total (Biodiesel Leve) e Resíduo da Destilação

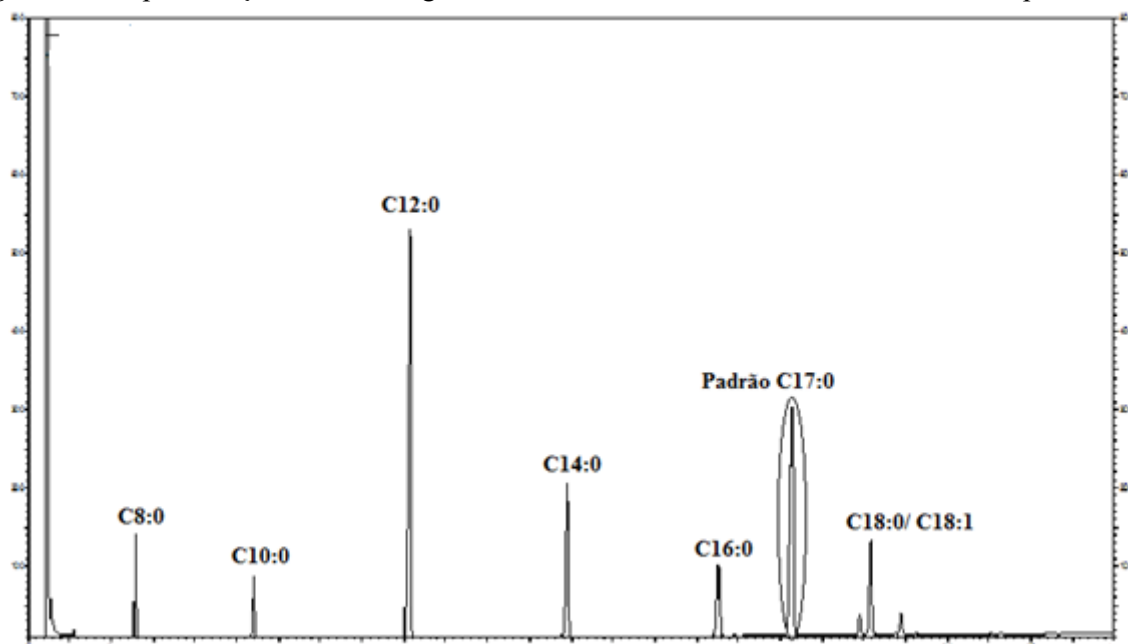
A análise da composição do biodiesel produzido, do destilado total (biodiesel leve), do resíduo de fundo da destilação e das 06 frações destiladas, em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0 e C18:1, foram realizadas através de cromatografia gasosa, como descrito anteriormente, e os respectivos cromatogramas gerados são apresentados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Representação do cromatograma da análise do teor de ésteres do biodiesel de amêndoa de macaúba



Fonte: O autor (2016).

Figura 38 - Representação do cromatograma da análise do teor de ésteres do biodiesel de palmiste



Fonte: O autor (2016).

O primeiro pico a esquerda no cromatograma é do solvente, heptano, utilizado para diluição da amostra. Os demais são dos ésteres presentes, com os respectivos tempos de retenção, em minutos. Para o C8:0, 4,17 min; C10:0, 7,13 min; C12:0, 10,35 min; C14:0, 13,48 min; C16:0, 16,70 min, C18:0, 20,06 min e C18:1, 23,73 min. O padrão interno utilizado C17:0, heptadecanoato de metila, apresentou 19,38 min de tempo de retenção. Através da análise cromatográfica dos produtos obtidos, foram encontrados os resultados da porcentagem de ésteres metílicos, em relação ao tamanho da cadeia carbônica. Nos gráficos representados nas Figuras 39 e 40 são apresentados os resultados das análises cromatográficas do teor de ésteres das amostras analisadas.

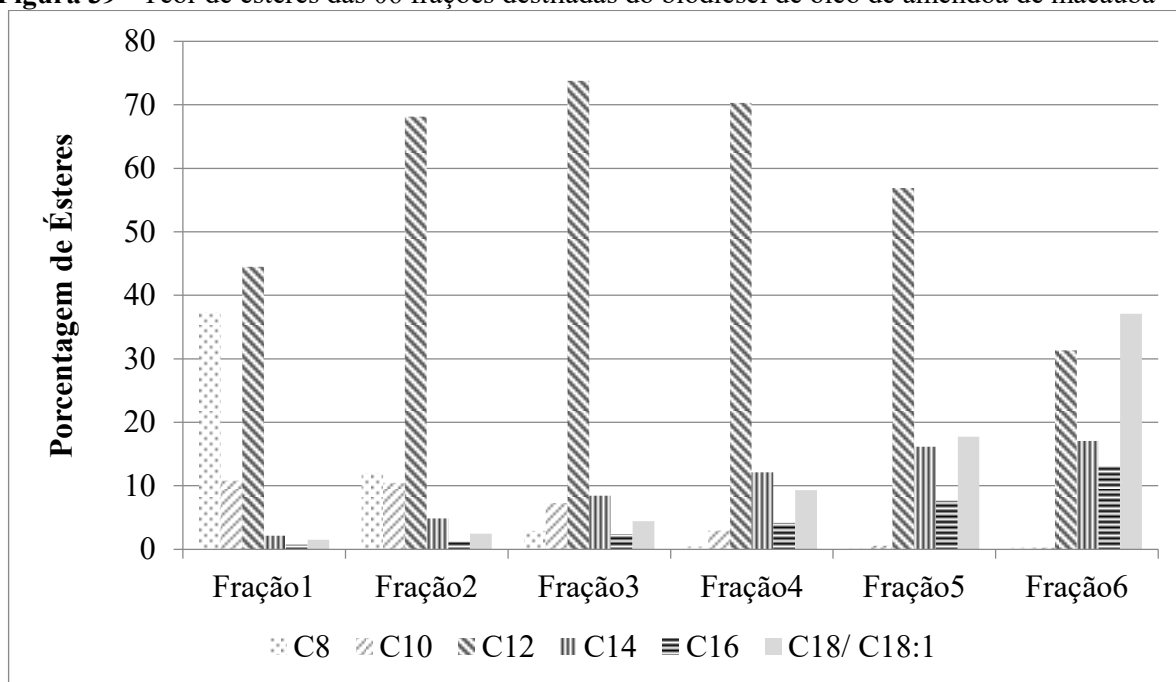
6.2.1. Frações Destiladas

Conforme descrito anteriormente, foi realizada a destilação de 250 mL do biodiesel produzido, sendo recolhidas seis frações consecutivas de 25 mL, armazenadas separadamente, correspondendo a 60 % do total de biodiesel disponibilizado para a destilação.

6.2.1.1. Macaúba

A Figura 39 representa o teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba.

Figura 39 - Teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba



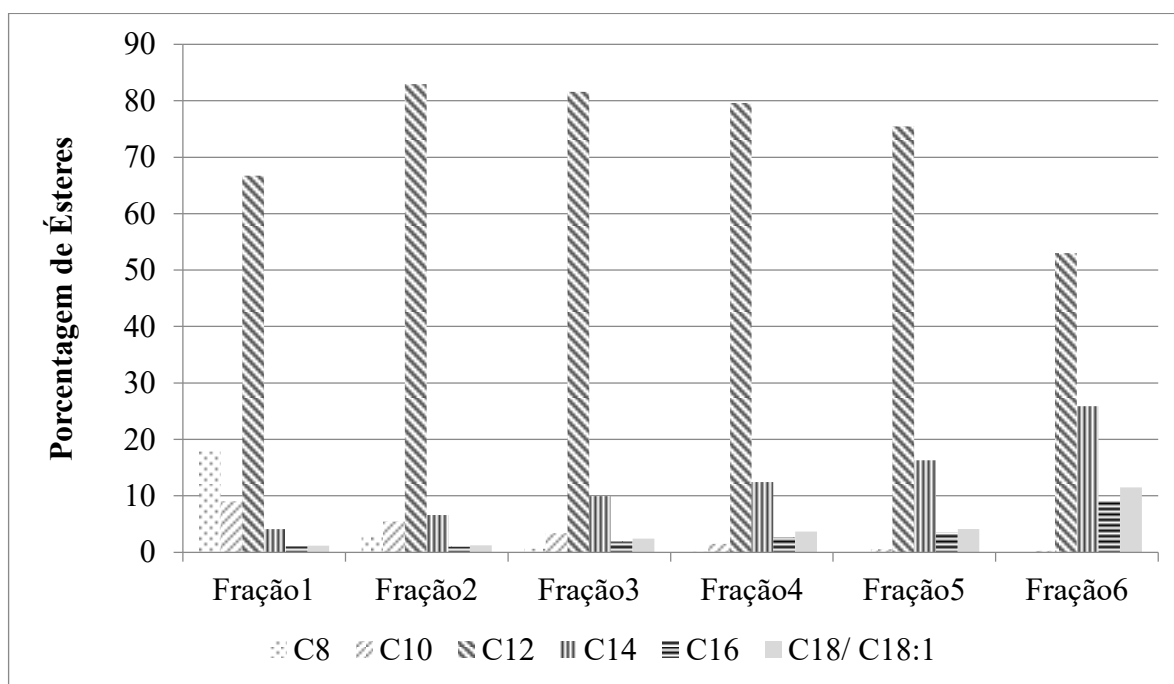
Fonte: O autor (2016).

Na destilação em frações, observou-se que nas primeiras frações houve um maior teor de ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos. Para o C8:0 e C10:0 os maiores teores foram encontrados na fração 01, 38,49 % e 11,16 %, respectivamente; nas demais frações houve um declínio, sendo que na fração 06, os valores são 0,26 % e 0,27 %. Da fração 01 a 06 o teor de éster C12:0, foi de 46 % a 31,6 %, mas o maior valor foi de 74,35 %, encontrado na fração 03. O éster C14:0 variou de 2,20 % a 17,20 %. Para o C16:0, o teor variou de 0,77 % a 13,24 %. Já para os ésteres C18:0 e C18:1, o teor foi de 1,52 % na fração 01 até 37,40 % na fração 06. Essa análise indica que o ponto para o melhor corte seria após a fração 05, correspondendo a 50 % do total de biodiesel de macaúba disponibilizado para a realização da destilação, que foi de 250 mL.

6.2.1.2. Palmiste

A Figura 40 representa o teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de palmiste.

Figura 40 - Teor de ésteres das 06 frações destiladas do biodiesel de óleo de palmiste



Fonte: O autor (2016).

Na destilação em frações do biodiesel de óleo de palmiste, observou-se um maior teor em ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos, nas primeiras frações. Para os ésteres C8:0 e C10:0 os maiores teores foram encontrados na fração 01, 17,89 % e 9,03 %, respectivamente, nas demais frações houve um declínio, sendo que, na fração 06, os valores encontrados foram 0,07 % e 0,26 %. O teor de éster C12:0, oscilou da fração 01 até a 06, de 66,76 % até 53,04 %, sendo registrado o maior valor na fração 02, 82,96 %. Já para o éster C14:0, ainda de interesse para utilização na composição do biodiesel leve, ocorreu uma variação de 4,12 % a 25,92 %, sendo, portanto, o maior valor registrado na fração 06. Para o éster C16:0, o teor variou de 1,05 % a 9,24 % e para o C18 e C18:1, os valores registrados foram de 1,16 % na fração 01 até 11,47 % na fração 06. Indicando assim que o ponto para melhor interrupção da

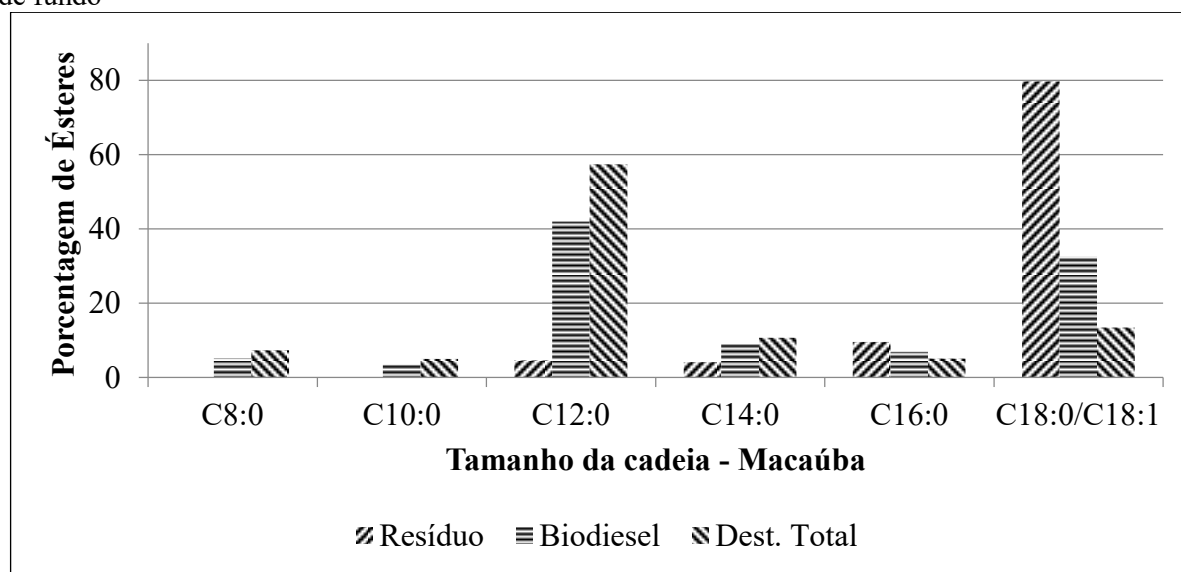
destilação seria logo após a retirada da fração 05, correspondendo a 50 % do total de biodiesel de palmiste disponibilizado para a realização da destilação.

6.2.2. Biodiesel, Destilado Total e Resíduo

6.2.2.1. Macaúba

A Figura 41 apresenta o teor de ésteres do biodiesel do óleo de amêndoa de macaúba, do destilado total e resíduo de fundo.

Figura 41 - Teor de ésteres do biodiesel do óleo de amêndoa de macaúba, do destilado total e resíduo de fundo

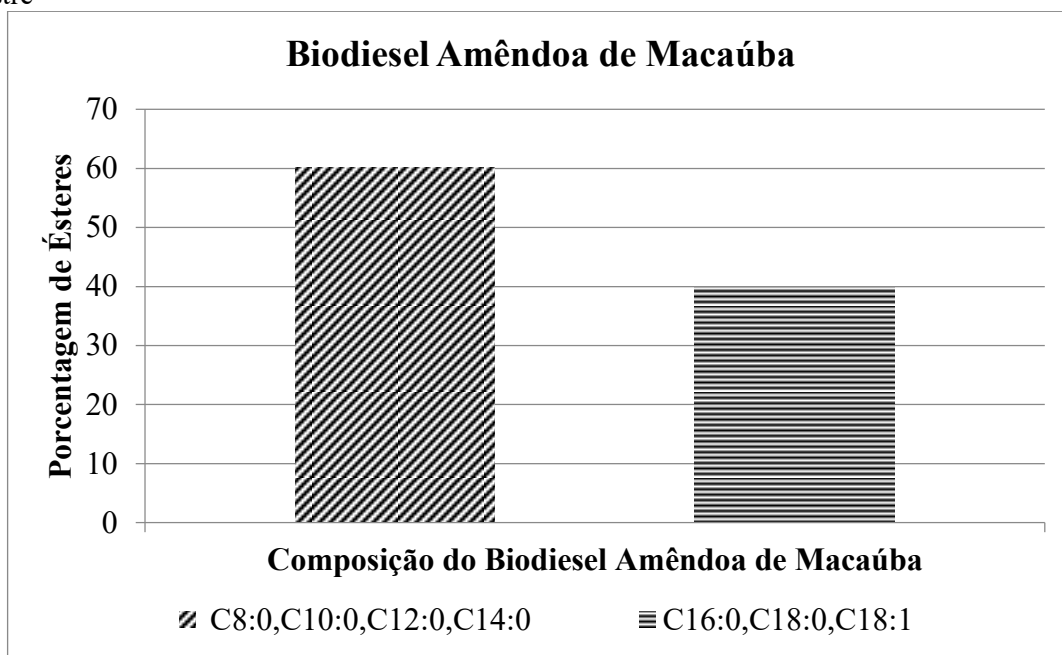


Fonte: O autor (2016).

Através do processo de destilação foi possível produzir destilados com concentração de ésteres metílicos de cadeia curta entre 8 a 14 átomos de carbono, com valores maiores em comparação com o biodiesel utilizado. No biodiesel o somatório de ésteres de cadeia curta foi de 60,16 % (Figura 42), e para o destilado total obtido o valor foi de 81,20 % (Figura 43). Podendo assim considerar que o processo de destilação apresentou uma eficiência de 35 % na transferência dos ésteres de cadeia curta para o destilado obtido. Já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono, considerados de cadeia longa, ocorreu uma diminuição, realizando a mesma comparação, no biodiesel produzido de amêndoa de macaúba, o somatório desses

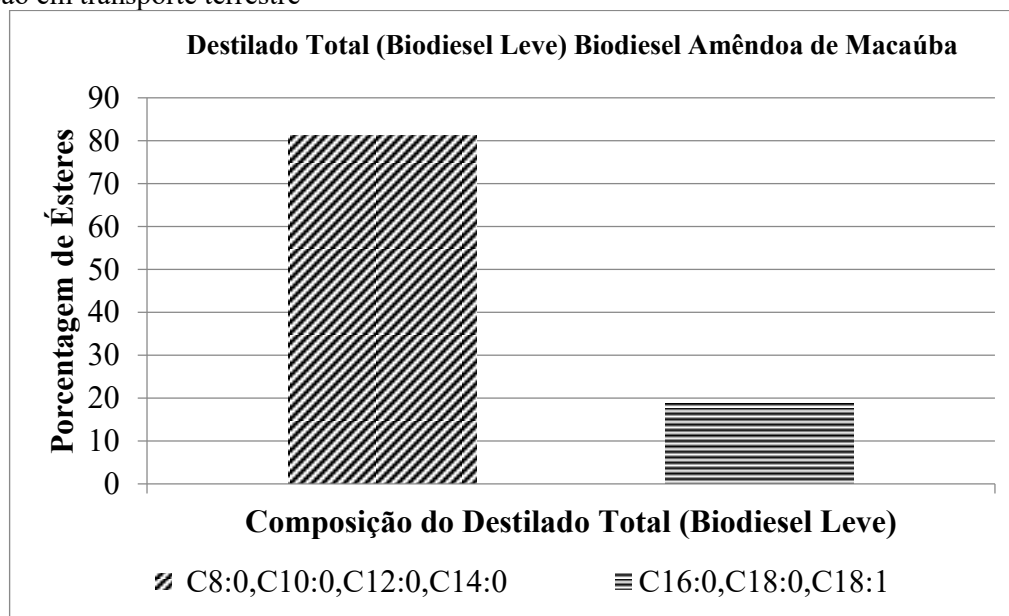
ésteres foi de 39,84 % (Figura 42) e já para o destilado total, o valor foi de 18,80 % (Figura 43), representando uma diminuição de 53 % desses ésteres em relação ao biodiesel.

Figura 42 - Somatório do teor de ésteres do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



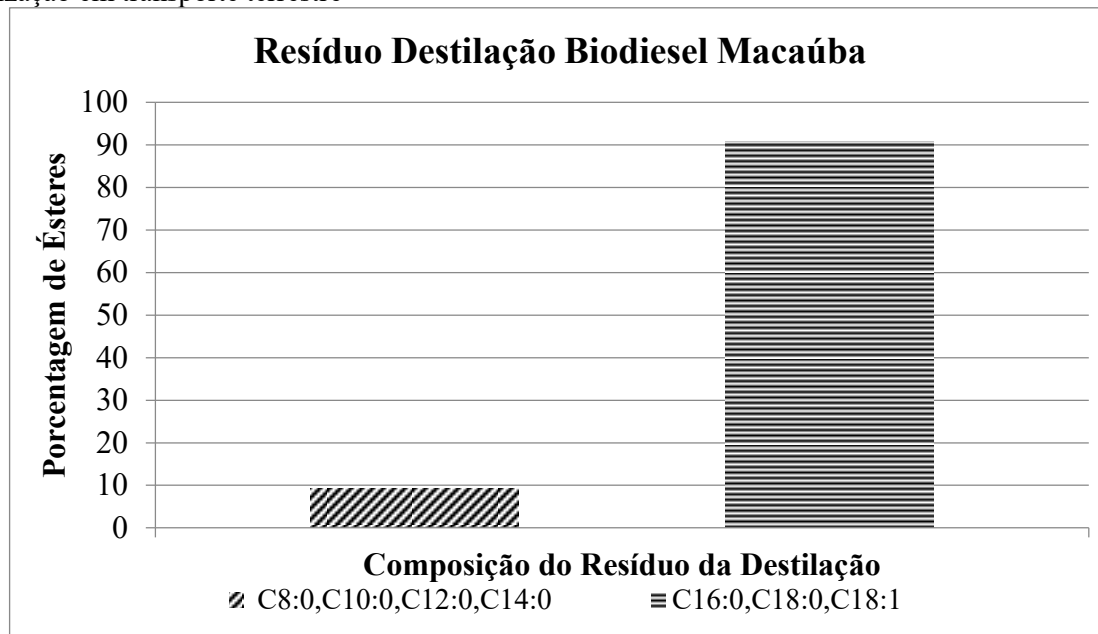
Fonte: O autor (2016).

Figura 43 - Somatório do teor de ésteres do destilado total do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



Fonte: O autor (2016).

Figura 44 - Somatório do teor de ésteres do resíduo de fundo do biodiesel de amêndoa de macaúba de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



Fonte: O autor (2016).

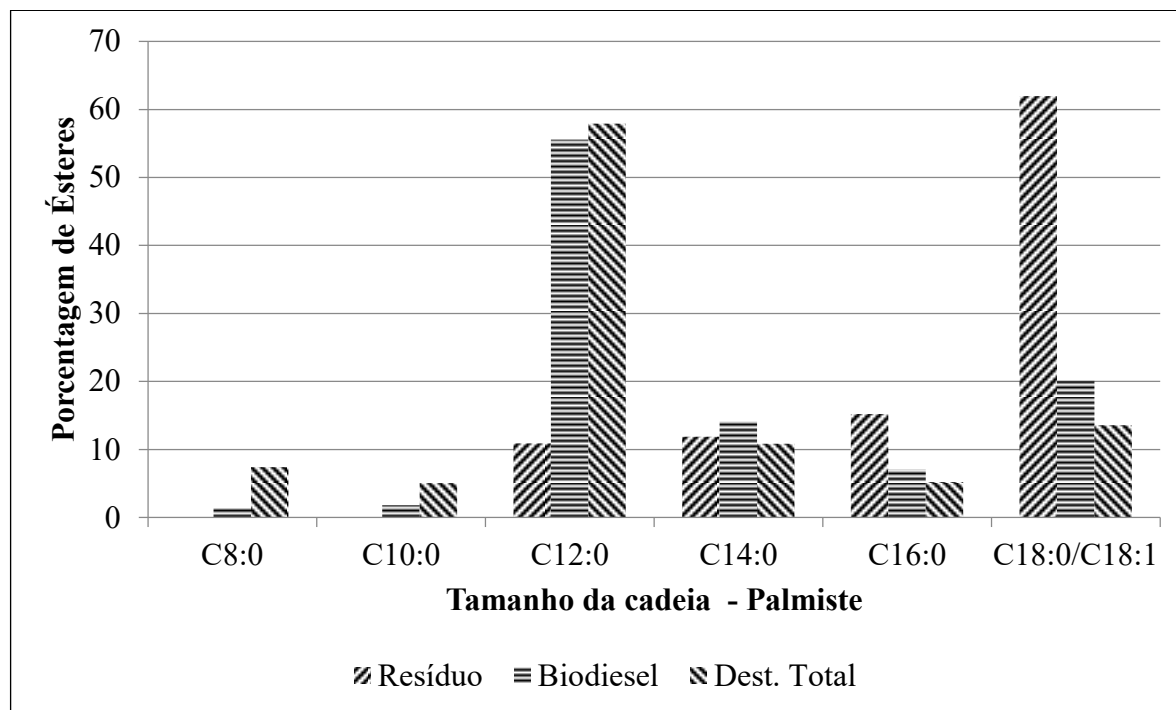
Ainda para o resíduo da destilação verifica-se a composição de 4,93 % de C12:0, 4,21 % de C14:0, 9,79 % de C16:0 e 81,08 % de C18:0 e C18:1 (Figura 41).

Os resultados encontrados para os teores de ésteres no biodiesel de amêndoa de macaúba ficaram bem próximos aos resultados apresentados no trabalho desenvolvido por CETEC (1983) e por Wandeck e Justo (1982), apresentados nesse trabalho.

6.2.2.2. Palmiste

A Figura 45 apresenta o teor de ésteres do biodiesel do óleo de palmiste, do destilado total e resíduo de fundo.

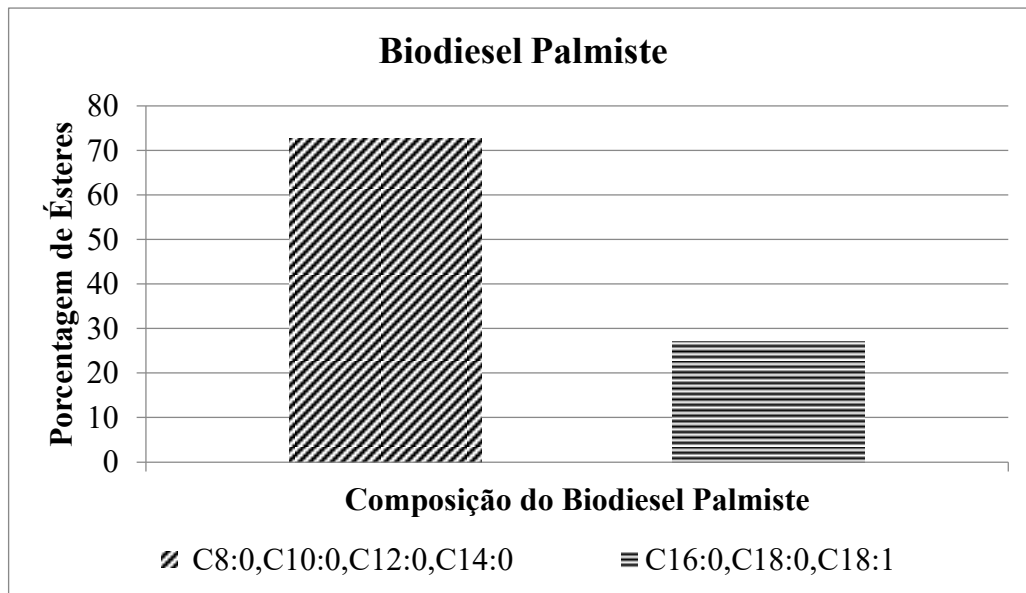
Figura 45 - Teor de ésteres do biodiesel do óleo de palmiste, do destilado total e do resíduo de fundo



Fonte: O autor (2016).

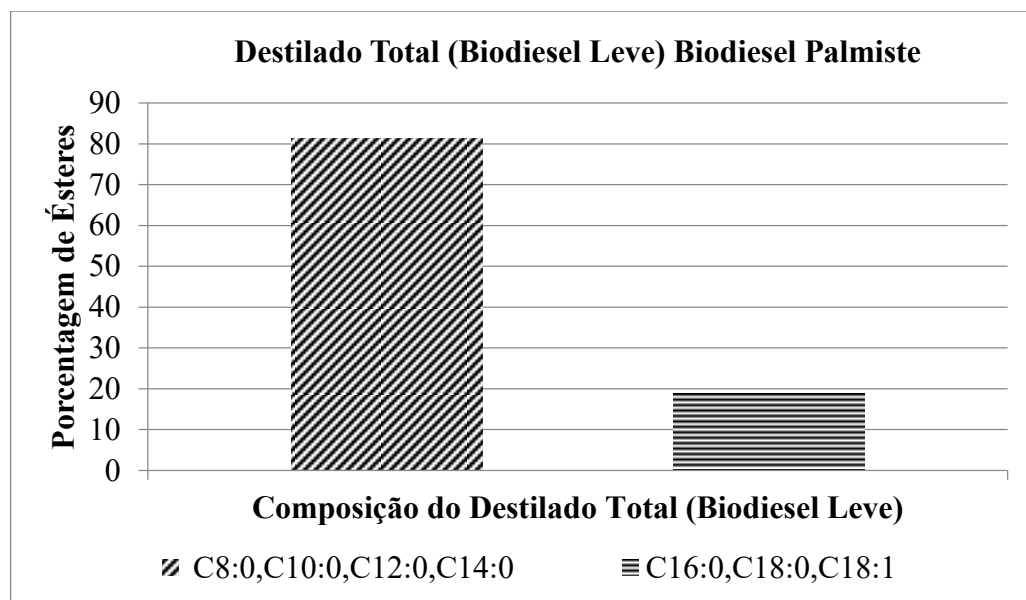
Também para o biodiesel de palmiste, em comparação com o destilado total (biodiesel leve) obtido através da destilação atmosférica, foi possível verificar que a porcentagem dos ésteres metílicos de cadeia curta, entre 8 a 14 átomos de carbono, passou de 72,85 % no biodiesel (Figura 46) para 81,21 % no destilado total produzido (Figura 47), correspondendo a um aumento de 11,50 %. Já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono, no biodiesel de palmiste o somatório foi de 27,15 % (Figura 46) e no destilado o valor foi de 18,65 % (Figura 47), representando uma redução de 31,0 % desses ésteres de cadeia longa.

Figura 46 - Somatório do teor de ésteres do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



Fonte: O autor (2016).

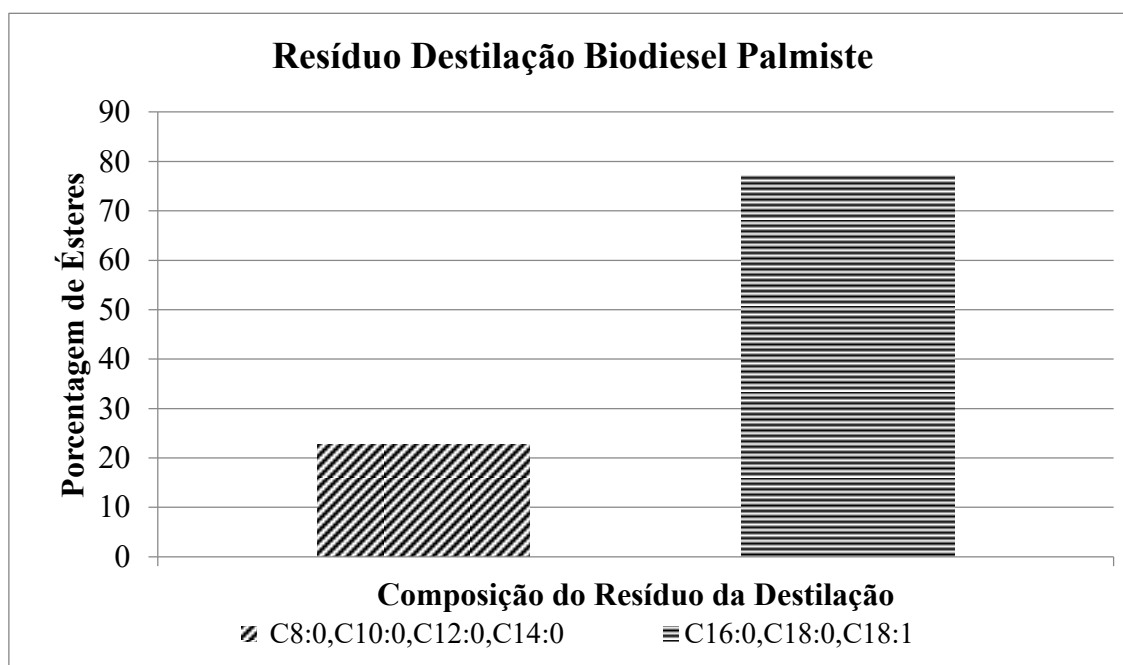
Figura 47 - Somatório do teor de ésteres do destilado total do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



Fonte: O autor (2016).

No trabalho de Ranucci (2015), a composição percentual da fração destilada de biodiesel de palmiste apresentou maior presença de ésteres de cadeia curta, passando de 61,67 % no biodiesel para 80,3 % na fração obtida após o processo de destilação, correspondendo a um aumento de 30,21 %. Sendo que foram recolhidos 46 % de destilado na destilação do biodiesel de palmiste e neste trabalho foram recolhidos 60 % de destilado, com destilação atmosférica e não à vácuo.

Figura 48 - Somatório do teor de ésteres do resíduo de fundo do biodiesel de palmiste de C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, para utilização em transporte aéreo e de C16:0, C18:0 e C18:1, para utilização em transporte terrestre



Fonte: O autor (2016).

Ainda para o resíduo da destilação do biodiesel de palmiste (Figura 45) verifica-se em sua composição um teor de ésteres de 10,9 % de C12:0, 11,89 % de C14:0, 15,24 % de C16:0 e 61,97 % de C18:0 e C18:1.

Os resultados encontrados para o teor de ésteres no biodiesel de palmiste (Figura 45) ficaram bem próximos aos resultados apresentados por Campestre (1999), valores apresentados nesse trabalho.

Ranucci (2015) encontrou na fração destilada de biodiesel de palmiste, correspondendo a aproximadamente 46% de destilado, composição percentual de ésteres

metílicos de ácidos graxos próximas as apresentadas nesse trabalho, principalmente em relação aos ésteres Caprílico (C8:0), Cáprico (C10:0), Láurico (C12:0), valores de 6,88 %; 5,94 % e 57,40 %, respectivamente.

A concentração de ácidos de cadeia longa (C16:0, C18:0 e C18:1) ainda foi significativa nas amostras de destilado (QAVB100M e QAVB100P), uma possibilidade para obter resultados mais adequados seria buscar outras condições de operação na destilação, como a temperatura, pressão e o tempo para o corte da destilação.

6.3. Análises do QAV, Destilados e Misturas

Como descrito foram preparadas as misturas volumétricas do destilado total (biodiesel leve) de biodiesel de amêndoa de macaúba com o querosene de aviação fóssil (QAV) e também com o destilado total de biodiesel de palmiste. As proporções volumétricas preparadas e analisadas foram de 5 %, 10 % e 20 % e também foram analisadas amostras dos destilados produzidos e do querosene de aviação puro, sem estar misturado com os destilados.

Os parâmetros utilizados para controle de qualidade foram, massa específica a 20 °C, ponto de fulgor, análise de destilação, teor de umidade, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) – ponto de congelamento e poder calorífico.

6.3.1. Massa específica a 20 °C

O aumento da massa específica de um combustível pode provocar um enriquecimento na mistura ar/combustível, acarretando no aumento das emissões de fumaça. Por outro lado, a diminuição para valores muito baixos pode acarretar perda de potência do motor, que usa combustível como controle de vazão na bomba de injeção (TEIXEIRA, 2010).

Os resultados de massa específica obtidos para o QAV, destilados e respectivas misturas volumétricas são apresentados na Tabela 19 e nos gráficos das Figuras 49 e 50, sendo que este parâmetro pode variar de acordo com a resolução ANP nº 37, norma ASTM D1298, de 771,3 a 836,6 kg m⁻³.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

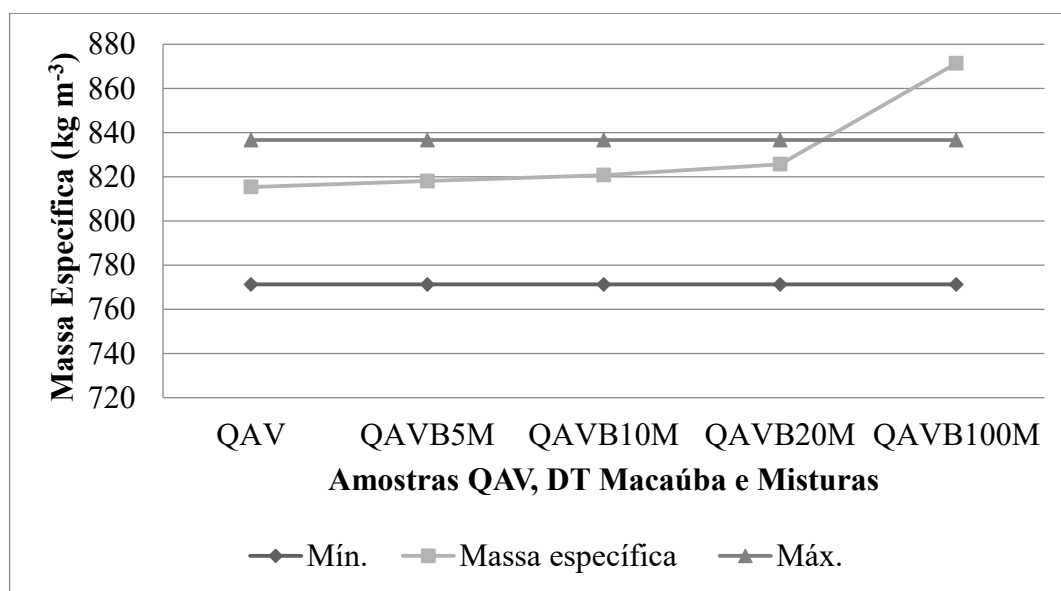
Tabela 19 - Massa específica a 20 °C do QAV, QAVB100M, QAVB100P e respectivas misturas

Amostra	Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	Padrão	Método
QAV	815,4		
QAVB5M	818,1		
QAVB10M	820,8		
QAVB20M	825,7	771,3 – 836,6 kg m ⁻³	ASTM D 1298
QAVB100M	871,4		
QAVB5P	818,0		
QAVB10P	820,7		
QAVB20P	825,5		
QAVB100P	870,1		

Fonte: O autor (2016).

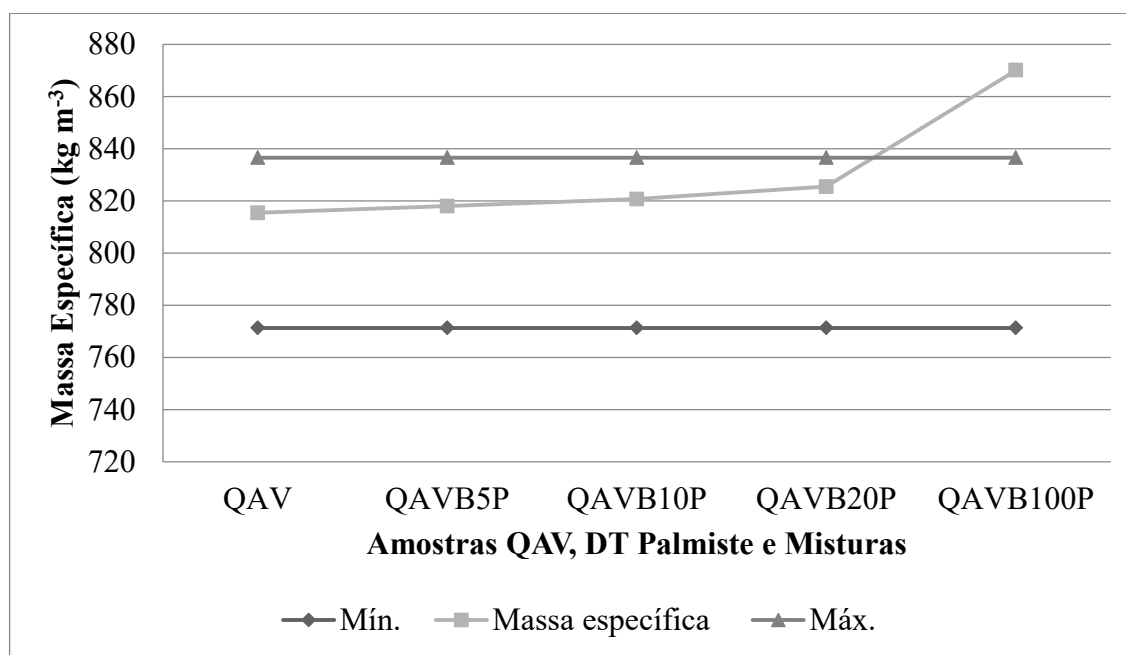
Verifica-se que os resultados apresentaram uma tendência, quando se aumenta a concentração da mistura, ocorre um aumento proporcional da massa específica, sendo, portanto, a massa específica, uma propriedade aditiva. Os resultados são apresentados nas Figuras 49 e 50.

Figura 49 - Massa específica a 20 °C do QAV, QAVB100M e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Figura 50 - Massa específica a 20 °C do QAV, QAVB100P e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Assim observa-se que tanto o QAV e suas respectivas misturas com o destilado total de macaúba e palmiste apresentaram resultados dentro do permitido. Apenas os destilados puros apresentaram valores acima do padrão, na faixa de 870 kg m⁻³.

Através de regressão linear dos valores obtidos, por exemplo para a macaúba, pode-se determinar a proporção máxima possível de destilado na mistura volumétrica, para atender a legislação. Utilizando da fórmula:

$$836,6 = 815,4.X + 871,4.Y, \text{ sendo } X + Y = 1 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo X a variável dependente (massa específica) e Y a variável independente (porcentagem/ amostra). Assim, tem-se que, $X = 0,62$ e $Y = 0,38$, assim seria possível produzir misturas com até 38% de destilado, que ainda atenderia a legislação, em relação a esse parâmetro, massa específica.

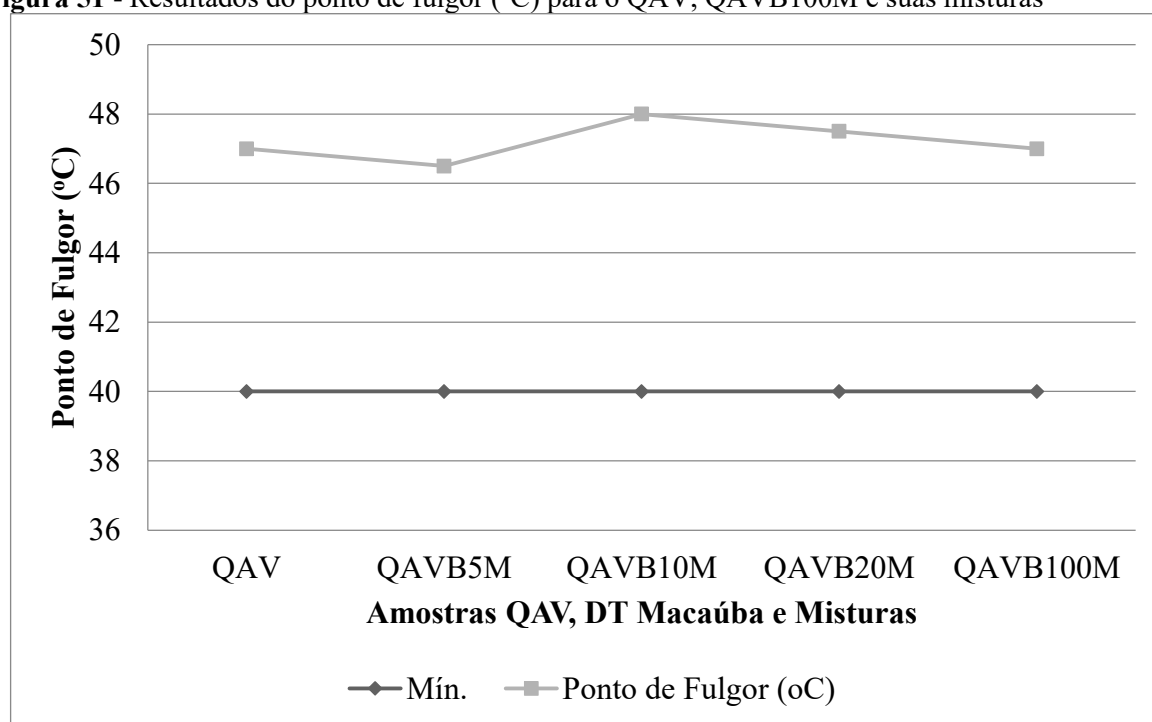
Os resultados encontrados para massa específica a 20 °C das amostras analisadas ficaram próximos dos resultados apresentados no trabalho desenvolvido por Llamas et al. (2012b), onde foram misturados destilados de biodiesel de palmiste e coco com querosene fóssil, na proporção volumétrica de 5 %, 10 % e 20 %. Os resultados encontrados atenderam a legislação. A análise desenvolvida por Llamas foi realizada a 15 °C.

Os resultados apresentados por Ranucci (2015) também ficaram próximos aos encontrados nesse trabalho.

6.3.2. Ponto de Fulgor

Os resultados de ponto de fulgor obtidos para o QAV, destilados (biodiesel leve) QAVB100M e QAVB100P e suas misturas são apresentados nos gráficos apresentados nas Figuras 51 e 52. Através da análise dos resultados verifica-se uma variação inexpressiva entre os valores, não apresentando uma tendência em relação ao aumento da concentração de destilado (biodiesel leve) nas misturas, sendo, portanto, uma propriedade não aditiva.

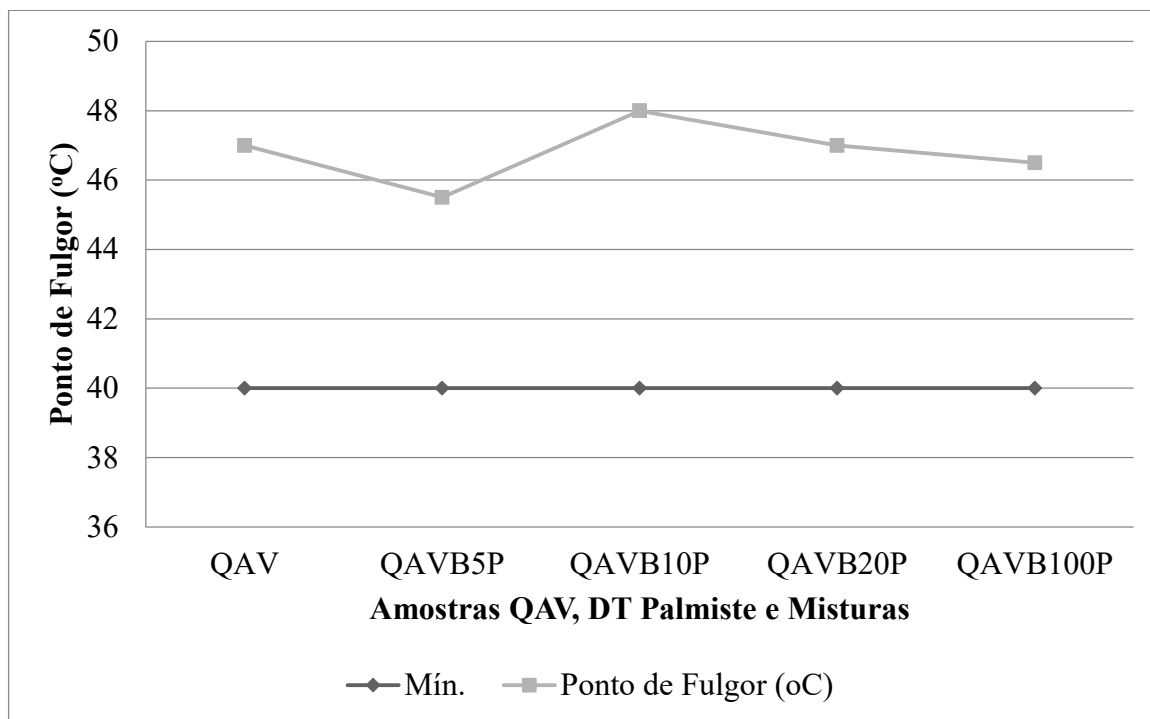
Figura 51 - Resultados do ponto de fulgor (°C) para o QAV, QAVB100M e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Para as misturas com o destilado de biodiesel de amêndoa de macaúba, tem-se para os extremos das amostras, o QAV puro e o QAVB100M, ambos com o ponto de fulgor igual a 47 °C. As misturas apresentaram pequenas variações e considerando o limite mínimo de 40 °C, todas as amostras apresentaram ponto de fulgor acima desse valor.

Figura 52 - Resultados do ponto de fulgor (°C) para o QAV, QAVB100 P e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Também comparando o ponto de fulgor do QAV com o destilado de biodiesel de palmiste, QAVB100P, os valores são, 47 °C e 46,5 °C, respectivamente. E as misturas apresentaram pequenas variações em relação a esses valores. Assim todas as amostras apresentaram resultados dentro do mínimo permitido, 40 °C.

A presença do destilado tanto de biodiesel de amêndoa de macaúba como o de palmiste não apresentaram influencia no ponto de fulgor. Poderia em certos casos auxiliar para que o QAV atendesse a legislação em relação a esse parâmetro. Portanto, todas as amostras atendem a legislação que é de mínimo 38 °C ou 40 °C.

Os resultados encontrados para ponto de fulgor das amostras analisadas ficaram próximos aos resultados apresentados no trabalho desenvolvido por Llamas et al. (2012B), onde foram misturados destilados de biodiesel de palmiste e coco com querosene fóssil, na proporção volumétrica de 5%, 10% e 20%. Os resultados encontrados foram de 43,5 °C, 45 °C e 45,5 °C, respectivamente. O querosene fóssil utilizado por Llamas apresentou valor de 43 °C.

Ranucci (2015) relata que as misturas volumétricas de destilados de biodiesel de pinhão manso, babaçu e palmiste apresentaram valores dentro do limite mínimo estabelecido pela legislação, para todas as proporções de 5 %, 10 % e 20 %. E para o destilado puro de palmiste, denominado BQ100 pelo autor, o valor encontrado foi de 50 °C, apresentando um aumento diretamente proporcional em relação a porcentagem volumétrica do destilado na mistura.

6.3.3. Análise de Destilação

A resolução 37 de 2009 da ANP determina controle de temperatura de volatilidade do processo de destilação para 10 % de destilado recolhido, sendo a temperatura de 205 °C e ponto final de ebulição, temperatura de 300 °C. Foi verificado também o resíduo da destilação, sendo o máximo permitido de 1,5 mL.

Os resultados das temperaturas da análise de destilação para o QAV e misturas são apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Resultados da análise de destilação para o QAV, QAVB100M e suas misturas

Amostra	Temperatura (°C)				
	QAV	QAVB5M	QAVB10M	QAVB20M	QAVB100M
P.Inicial	154	158	155	153	159
10	173	169	171	178	170
20	182	178	184	191	183
30	189	189	195	195	194
40	195	197	203	203	201
50	202	208	211	210	210
60	209	215	220	219	218
70	215	224	229	228	226
80	223	235	236	239	234
90	233	248	249	258	246
P.Final	245	259	261	289	259
Resíduo (mL)	1,8	2,0	2,0	2,0	2,4

Fonte: O autor (2016).

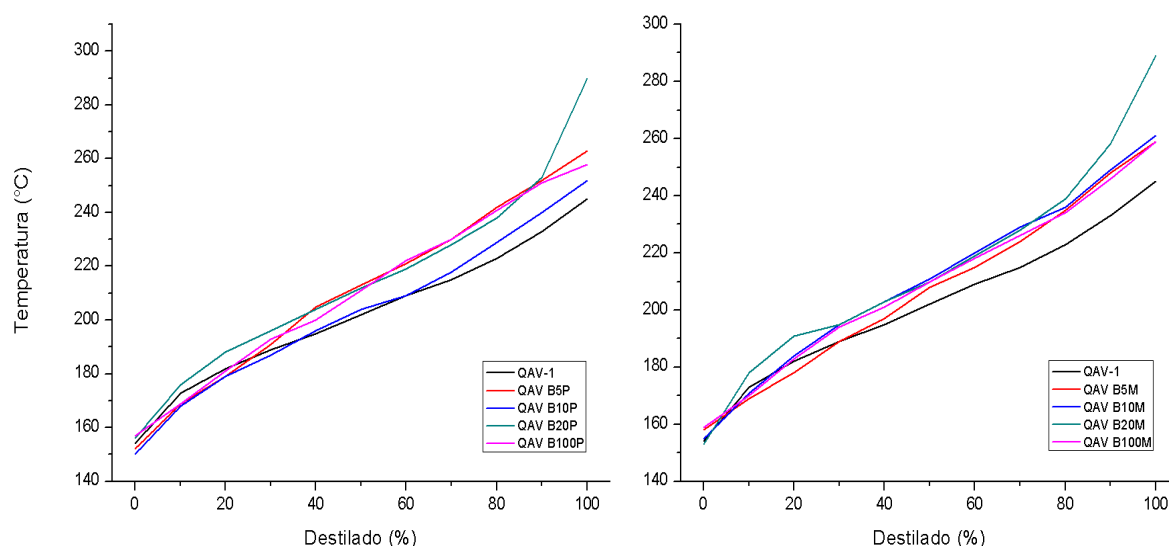
Tabela 21 - Resultados da análise de destilação para o QAV, QAVB100P e suas misturas

Amostra	Temperatura (°C)				
	QAV	QAVB5P	QAVB10P	QAVB20P	QAVB100P
P.Inicial	154	152	150	156	P157
10	173	169	168	176	169
20	182	179	179	188	181
30	189	191	187	196	193
40	195	205	196	204	200
50	202	213	204	212	211
60	209	221	209	219	222
70	215	230	218	228	230
80	223	242	229	238	241
90	233	252	240	253	251
P.Final	245	263	252	290	258
Resíduo (mL)	1,8	2,0	2,0	2,0	2,4

Fonte: O autor (2016).

Analisando os resultados das Tabelas 20 e 21 e Figura 53 verifica-se que todas as amostras atendem os parâmetros exigidos pela resolução 37. Apenas para o resíduo máximo permitido as amostras não atenderam, sendo o permitido de 1,5 mL.

Figura 53 - Resultados da Análise de Destilação para o QAV, QAVB100 de palmiste e de amêndoa de macaúba e suas respectivas misturas

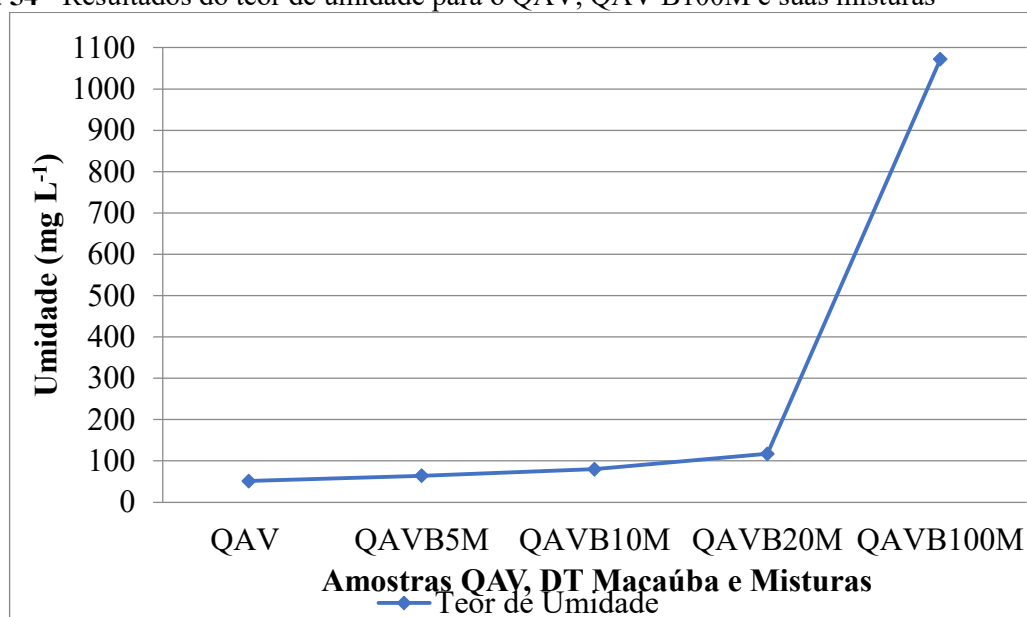


Fonte: O autor (2016).

6.3.4. Teor de Umidade

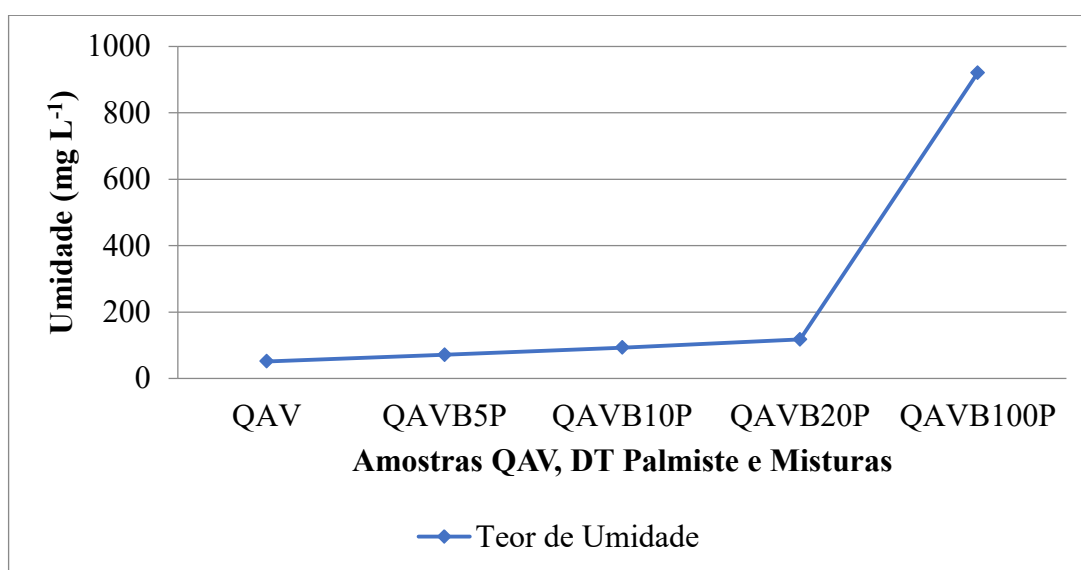
Através do método de Karl Fisher, determinou-se os teores de umidade das amostras, sendo apresentados nas Figuras 54 e 55.

Figura 54 - Resultados do teor de umidade para o QAV, QAV B100M e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Figura 55 - Resultados do teor de umidade para o QAV, QAVB100P e suas misturas



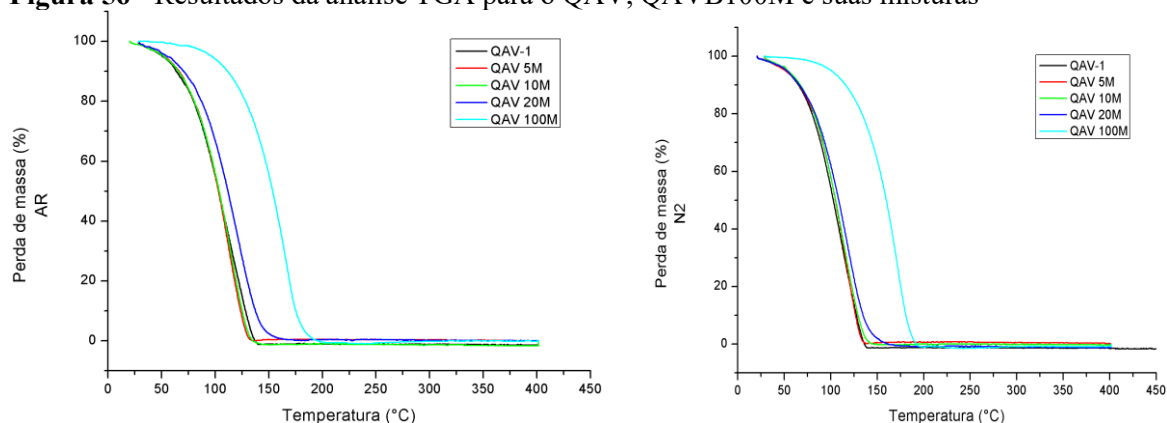
Fonte: O autor (2016).

Observa-se um aumento proporcional do teor de umidade em relação ao aumento da proporção do destilado no QAV. Os destilados puros apresentaram elevados teores de água na composição, sendo necessário o uso de processos específicos para remoção e controle da água, buscando minimizar a sua presença, pois a água acaba acelerando processos corrosivos.

6.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

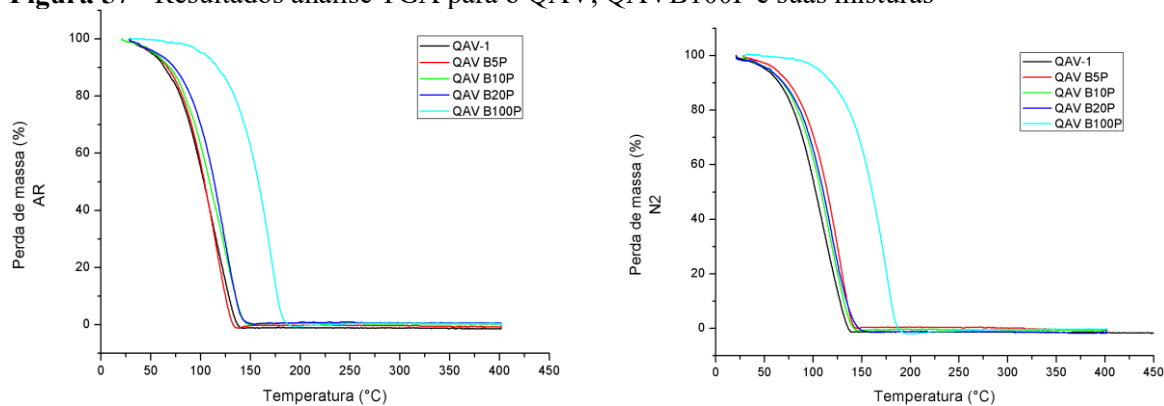
Os resultados obtidos para as amostras QAV, QAVB100 e misturas estão apresentados nas Figuras 56 e 57. Representando uma relação de perda de massa através de variação de temperatura de aquecimento. As relações apresentadas foram construídas com o auxílio do programa OriginPro 8.0.

Figura 56 - Resultados da análise TGA para o QAV, QAVB100M e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Figura 57 - Resultados análise TGA para o QAV, QAVB100P e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

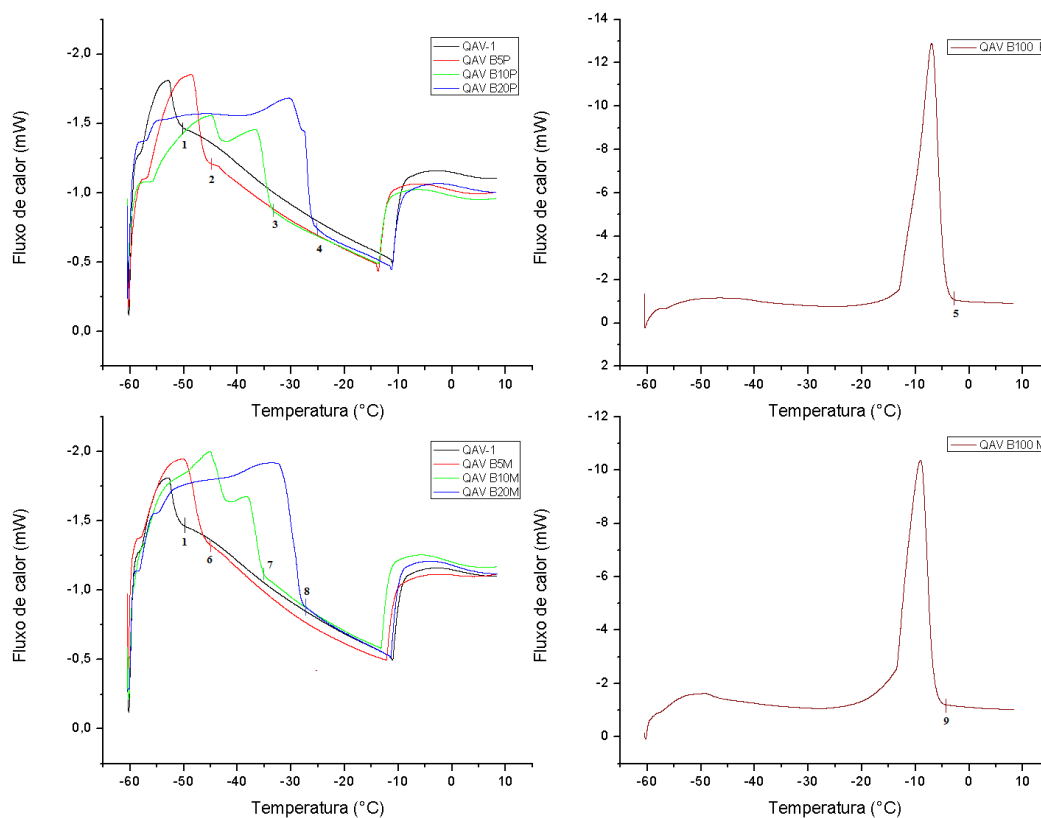
Através da análise dos gráficos verifica-se que o QAV e as respectivas misturas a 5% e 10% apresentaram comportamentos bem próximos, finalizando a evaporação com temperatura próxima de 135 °C, tanto em ambiente oxidante (Ar) como inerte (N₂). Para as misturas a 20% com destilado de biodiesel de amêndoa de macaúba, na presença de ar e N₂, houve uma diminuição na volatilidade, finalizando a evaporação para essas amostras a uma temperatura acima de 150 °C, devido a maior presença de ésteres de cadeia longa, C16:0, C18:0 e C18:1. Observa-se ainda que o QAV B100, ou seja, os destilados puros são menos voláteis, apresentaram temperaturas próximas de 200 °C, também devido a maior presença dos ésteres de cadeia longa, comprovado através das análises de cromatografia gasosa da composição dos ésteres nos destilados.

6.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – Ponto de Congelamento

Define-se ponto de congelamento como a temperatura na qual os cristais de hidrocarbonetos formados pelo resfriamento da amostra desaparecem quando esta é sujeita a reaquecimento, sob agitação constante. Em termos práticos, representa a menor temperatura em que o QAV permanece livre de cristais que podem restringir o seu fluxo através de filtros em uma turbina aeronáutica (FARAH, 2015).

Através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foi possível realizar a determinação do ponto de fusão da amostra. Para isso as amostras foram congeladas a -60 °C na presença de nitrogênio líquido e após o congelamento iniciou-se aquecimento com uma taxa de 5 °C por minuto até atingir a temperatura de 10 °C. Assim com o auxílio do programa OriginPro 8.0 construiu-se os gráficos de fluxo de calor em função da temperatura, Figura 58.

Figura 58 - Resultados análise DSC para o QAV, QAVB100P, QAVB100M e suas respectivas misturas



Fonte: O autor (2016).

As curvas DSC permitem observar a entalpia de fusão dos materiais, portanto o momento em que ocorre a mudança de fase. A temperatura máxima de fusão das misturas pode ser considerada como a temperatura máxima do pico endotérmico. A temperatura final da fusão será considerada a menor temperatura após os picos endotérmicos.

Utiliza-se para registro a temperatura final da fusão, que será considerada para efeito da análise das amostras como sendo o ponto de congelamento. Assim têm-se os valores para as amostras analisadas apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Ponto de congelamento do QAV, QAV B100M, QAV B100P e suas misturas

Amostra	Temperatura de Congelamento (°C)	Padrão	Método
1) QAV	-50,59		
2) QAVB5P	-43,74		
3) QAVB10P	-33,43		
4) QAVB20P	-25,93	-47 °C (máx)	NBR 7975
5) QAVB100P	-2,66		
6) QAVB5M	-45,97		
7) QAVB10M	-35,25		
8) QAVB20M	-27,74		
9) QAVB100M	-4,48		

Fonte: O autor (2016).

Observa-se que o QAV puro atendeu a especificação, as misturas a 5 % apresentaram valores mais próximos a -47 °C, as demais misturas de 10 % e 20 % apresentaram valores acima do permitido, bem como os destilados puros. Não foi utilizado o método oficial para essa análise indicado pela resolução ANP nº 37, que seria o ANP NBR 7975, que regulamenta os parâmetros de qualidade do combustível de aviação. Porém através da análise de DSC, foi possível fazer as observações desejadas.

No trabalho realizado por Llamas (2012B) os resultados encontrados para as misturas produzidas com destilados de biodiesel de palmiste e coco com o Jet A-1, variaram de -60 °C, -48,3 °C e -41,5 °C, para as misturas volumétricas de 5 %, 10 % e 20 %, respectivamente. Porém o querosene fóssil puro utilizado (Jet A-1) apresentou ponto de congelamento de -62 °C, sendo que o querosene utilizado neste trabalho apresentou valor de -50,59 °C.

No trabalho realizado por Dunn (2001), foi determinado o ponto de névoa (que está relacionado ao ponto de congelamento) do combustível JP-8 puro e uma mistura de 10 % (em volume) com biodiesel de soja em JP-8, e encontrou os resultados de -51 °C e -29 °C, respectivamente. Baseado na experiência de mistura de biodiesel de soja com o diesel, do qual os combustíveis para aviação são refinados, Dunn (2001) prevê que pontos de névoa de misturas a 1 % e 5 % (em volume) de biodiesel de soja em JP-8 não seriam maiores que -45 °C e -35 °C, respectivamente.

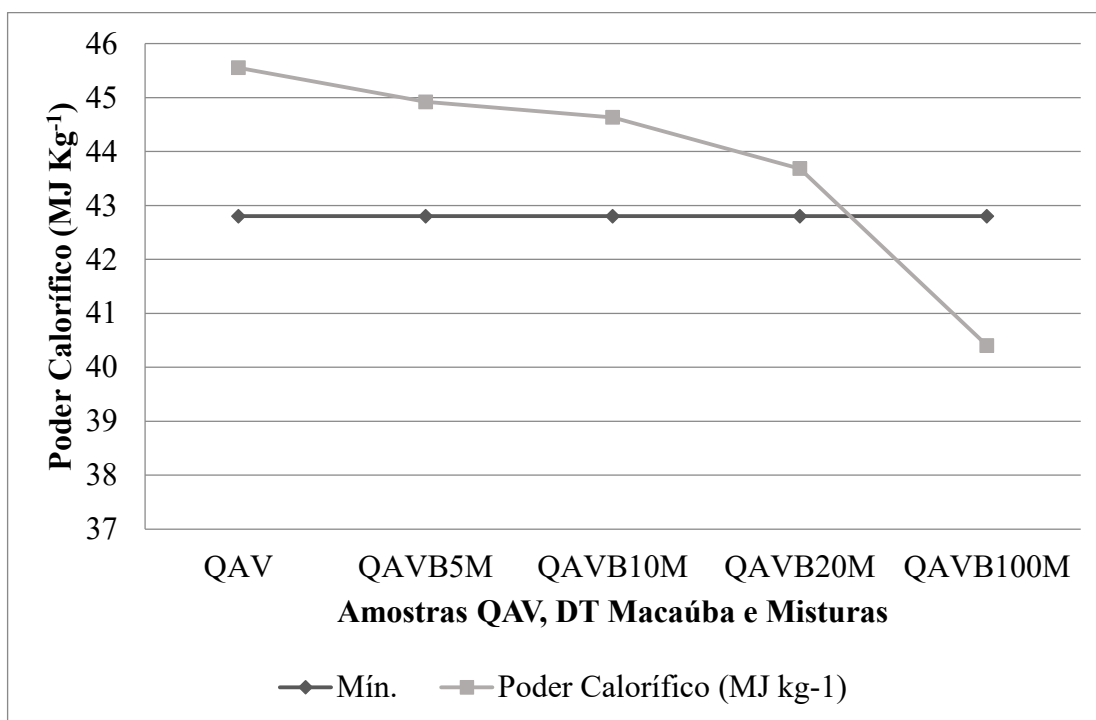
6.3.7. Poder Calorífico

O poder calorífico fornece informações em relação à quantidade de energia obtida através da queima de um combustível. O desempenho de qualquer aeronave depende da disponibilidade de uma quantidade mínima de energia na forma de calor, sendo que a redução dessa quantidade mínima de energia pode provocar um aumento no consumo de combustível e uma redução na autonomia de voo.

O poder calorífico de uma substância corresponde ao valor absoluto da entalpia da reação de combustão de uma unidade de massa dessa substância. Para o PCS (poder calorífico superior), o processo ocorre à pressão constante, e o cálculo é feito com todos os produtos no estado gasoso.

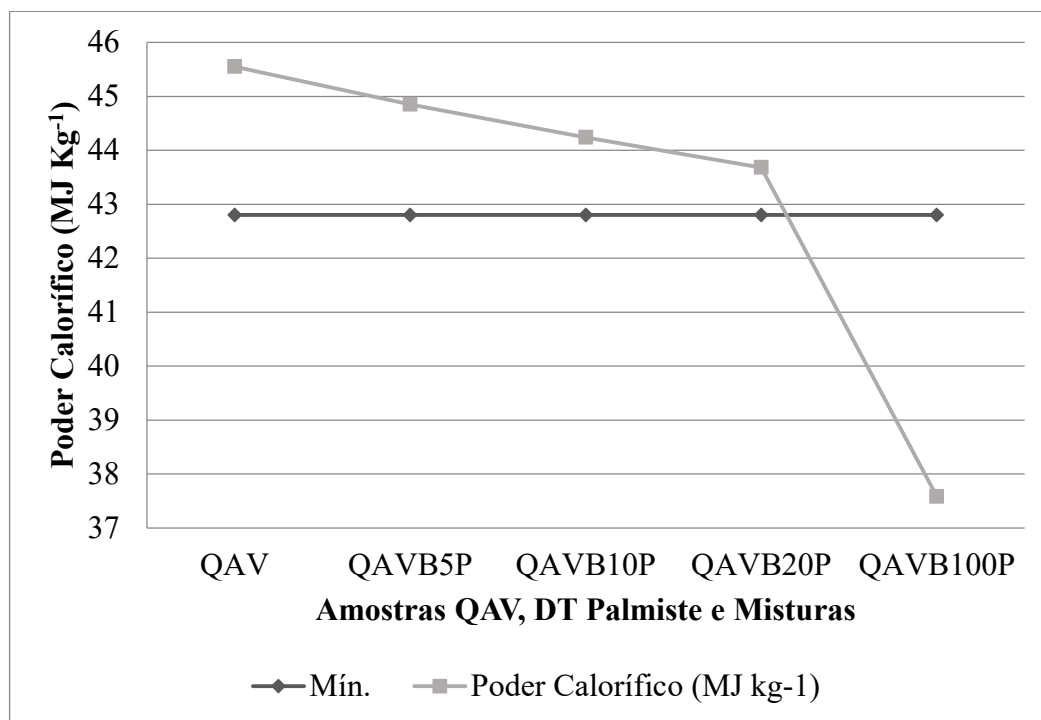
Os resultados encontrados para as amostras são apresentados nas Figuras 59 e 60, sendo o padrão da legislação de acordo com a ANP 37 e ASTM D1655, de $42,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ de energia mínima liberada.

Figura 59 - Resultados análise Poder Calorífico para o QAV, QAVB100M e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

Figura 60 - Resultados análise Poder Calorífico para o QAV, QAVB100P e suas misturas



Fonte: O autor (2016).

As Figuras 59 e 60 demonstram que o QAV e todas as misturas, apresentam poder calorífico acima de $42,8 \text{ MJ kg}^{-1}$, apresentando uma relação inversamente proporcional entre o poder calorífico e o aumento da proporção volumétrica na mistura. Apenas os destilados puros, QAV B100M e QAV B100P, apresentaram valores inferiores ao mínimo necessário.

Portanto, as misturas do QAV com os destilados (biodiesel leve) nas proporções de 5 %, 10 % e 20 %, apresentaram liberação de energia em quantidade mais do que suficiente para utilização como combustível de aviação, atendendo as especificações preconizadas nas normas e padrões nacionais e internacionais do querosene mineral.

No trabalho desenvolvido por Llamas et al., em 2012b, foram utilizados os óleos de coco e de palmiste, sendo transesterificados com metanol por mistura homogênea com catalise básica. Os ésteres metílicos produzidos, derivados de óleo de coco e palmiste, foram submetidos à destilação fracionada a vácuo, e as frações de baixo ponto de ebulição foram misturadas de forma volumétrica convencional a 5 %, 10 % e 20 %, sendo que todas as misturas de 5 % em volume de bioquerosene e querosenes fósseis não atenderam o padrão do poder calorífico por uma margem muito estreita, inferior a $1,0 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Segundo Nascimento et al. (2014), o poder calorífico de um combustível é maior quanto mais átomos de carbono existirem em sua estrutura, assim resulta numa maior disponibilidade destes para o processo de oxidação, elevando o calor de combustão.

Ranucci (2015) relata valor de 44,722 MJ Kg⁻¹ de poder calorífico médio para o querosene de aviação utilizado como referência. O biodiesel de pinhão manso apresentou o maior poder calorífico superior (38,831 MJ.Kg⁻¹), o que já era esperado em virtude de sua composição de ácidos graxos (maior cadeia carbônica, em relação às demais oleaginosas). Ainda reporta que misturas dos destilados de biodiesel de pinhão manso, babaçu e palmiste, ao querosene de aviação, na proporção de até 10 % se enquadram nas especificações de qualidade para o combustível de aviação.

6.4. Parâmetros Consolidados

Os resultados obtidos para os parâmetros analíticos determinados para as amostras de QAV-1, QAVB100M e QAVB100P, são representados na Tabela 23 e as propriedades para as respectivas misturas na Tabela 24. Os parâmetros utilizados para comparação seguem as normas da resolução ANP nº37 e ASTM D1655 e os resultados são apresentados de forma unificada para cada fonte oleaginosa utilizada e também em relação à amostra e porcentagem volumétrica da mistura de 5 %, 10 % e 20 % (v/v).

Tabela 23 – Resultados obtidos para os parâmetros analisados para o QAV-1, QAV B100M e QAVB100P

Parâmetro	QAV-1	QAVB100M	QAVB100P	ANP 37	Método
Massa específica 20 °C (kg m ⁻³)	815,4	871,4	870,1	771,3-836,6	D1298
Ponto de fulgor (°C)	47,0	47,0	46,5	Min. 38	D56
Temperatura de destilação					
P.E. Inicial	154	159	157	Anotar	
10% rec. (°C)	173	170	169	Máx. 205	
50% rec. (°C)	202	210	211	Anotar	D86
90% rec. (°C)	233	246	251	Anotar	
P.E. Final	259	259	258	Max. 300	
Resíduo da destilação, %	1,8	2,4	2,4	Máx. 1,5	
Ponto de congelamento (°C)	-50,6	-4,5	-2,7	Máx. -47	
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹)	45,5	40,4	37,5	Min. 42,8	D4529

Fonte: O autor (2019).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Através dos resultados apresentados na Tabela 23 pode-se verificar que os parâmetros massa específica e ponto de congelamento apresentaram resultados bem equivalentes para ambos os destilados QAVB100 e não atenderam ao valor padrão preconizado pela legislação. Para análise de ponto de fulgor e destilação, os registros das temperaturas atenderam as especificações, apenas o resíduo da destilação apresentou resultados acima do permitido, sendo que as temperaturas registradas ficaram relativamente próximas entre o QAV-1 e os destilados QAVB100, para ambas oleaginosas.

Tabela 24 - Resultados obtidos para os parâmetros analisados para as misturas volumétricas de 5, 10 e 20 % (v/v) entre o QAV-1 e o QAVB100M e QAVB100P

Parâmetro	Macaúba			Palmiste			ANP 37
	QAVB5M	QAVB10M	QAVB20M	QAVB5P	QAVB10P	QAVB20P	
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	818,1	820,8	825,7	818,0	820,7	825,5	771,3-836,6
Ponto de fulgor (°C)	46,5	48,0	47,5	45,5	48,0	47,0	Min. 38
Temperatura de Destilação							
P.E. Inicial	158	155	153	152	150	156	Anotar
10% rec. (°C)	169	171	178	169	168	176	Max. 205
50% rec. (°C)	208	211	210	213	204	212	Anotar
90% rec. (°C)	248	249	258	252	240	253	Anotar
P.E. Final	259	261	289	263	252	290	Max. 300
Resíduo da destilação (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	Max. 1,5
Ponto de congelamento (°C)	-45,9	-35,2	-27,7	-43,7	-33,4	-25,9	Max. -47
Poder calorífico (MJ Kg ⁻¹)	44,9	44,6	43,7	44,8	44,2	43,7	Min. 42,8

Fonte: O autor (2019).

Os resultados obtidos para as misturas volumétricas de 5, 10 e 20 % (v/v) entre o querosene de aviação (QAV-1) e destilado de biodiesel QAVB100 nas proporções de 5, 10 e 20 % (v/v), para ambas as matérias-primas, verifica-se que para os parâmetros analisados com porcentagem de QAVB100 a 5 %, apresentaram semelhança nos resultados com o combustível de aviação fóssil (QAV-1) e ficaram na sua maioria dentro dos parâmetros contidos na resolução ANP 37 e ASTM D1655.

O ponto de congelamento, um dos parâmetros considerados críticos, não atendeu ao parâmetro exigido, porém ficando bem próximo para as misturas a 5 %, possivelmente com o uso de anticoagulantes conseguiria resolver esse problema. As demais proporções apresentaram valores superiores para esse parâmetro.

Para a análise de massa específica, os valores obtidos para as misturas contendo biodiesel leve (QAVB100), verifica-se que todas as proporções volumétricas atenderam a

legislação. Sendo possível realizar misturas com até 38 % (v/v) que ainda atenderia o parâmetro mínimo exigido.

Os resultados apresentados para o ponto de fulgor ficaram adequados com o padrão da legislação para todas as proporções volumétricas, apresentando semelhança entre os valores obtidos com o querosene mineral (QAV-1).

Na análise de destilação, todas as misturas volumétricas preparadas atenderam os padrões determinados pela legislação. Sendo que para o ponto inicial da destilação e também para o final, os valores registrados de temperatura não apresentaram uma tendência no aumento em relação à proporção volumétrica das misturas. Porém, o resíduo da destilação não atendeu as especificações dessa propriedade, ficando relativamente próximo do padrão determinado.

Para o poder calorífico, os resultados obtidos ficaram adequados para todas as proporções volumétricas preparadas, para ambas as matérias-primas utilizadas.

7. CONCLUSÃO

Assim com os resultados gerados pode-se verificar a viabilidade na produção de biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba e palmiste, em relação à composição de ésteres para atender as necessidades da pesquisa, ou seja, utilizar óleos ricos em ácidos graxos de cadeia curta, consequentemente, com obtenção de biodiesel com alto teor em ésteres leves. Os resultados mostram que os biodieseis são ricos em C12:0 e também apresentam concentrações importantes de C8:0, C10:0 e C14:0. Correspondendo a faixa de tamanho de cadeia carbônica dos hidrocarbonetos do querosene. Em relação ao destilado obtido, verifica-se a eficiência do processo de destilação realizada a pressão atmosférica, com aumento da concentração dos ésteres de menor cadeia e diminuição dos ésteres de maior cadeia, C16:0 e C18:0 no destilado em relação ao biodiesel utilizado. Comprovados através da análise de cromatografia gasosa.

Na produção volumétrica das misturas e posterior análises de controle de qualidade, verificou-se que em relação à massa específica, todas as proporções atenderam a legislação, com exceção dos destilados puros. Sendo possível realizar misturas com até 38% de destilado (biodiesel leve) que ainda atenderia a legislação.

Para o ponto de fulgor todas as amostras atenderam ao padrão da legislação, apresentando segurança para o transporte, objetivo a ser verificado por esse parâmetro.

Na análise de destilação as amostras atenderam aos padrões determinados pelo método. Sendo que tanto para o ponto inicial da destilação como para o final, os valores não apresentaram uma tendência no aumento em relação à proporção das misturas, bem como para as frações que foram recolhidas nessa análise, de 10 % a 90 %.

Através da análise de TGA foi possível verificar que a taxa de evaporação do QAV em relação às misturas apresentou pouca variação entre as amostras, demonstrando que a presença dos ésteres tem pouca relevância nesse parâmetro de volatilidade, já para os destilados puros, a taxa de evaporação foi mais lenta que as demais amostras, necessitando de temperaturas maiores para completar a evaporação, sendo, portanto composto de ésteres menos voláteis que os hidrocarbonetos constituintes do QAV. Não foi verificado nenhum processo de decomposição térmica durante o aquecimento.

A presença de ésteres nas misturas mostrou-se ser relevante nos resultados da determinação do ponto de congelamento. As misturas a 5 % apresentaram resultados

próximos ao padrão da legislação, para as proporções de 10 %, 20 % e destilados puros, não atenderam aos padrões. Talvez através da utilização de anticongelantes possam auxiliar na adequação desse parâmetro.

Para o poder calorífico, os resultados obtidos ficaram adequados para todas as proporções volumétricas preparadas, para ambas as matérias-primas utilizadas. Apenas os destilados puros não apresentaram resultado dentro do permitido.

Portanto, os destilados (biodiesel leve), quando misturados com o querosene de aviação (QAV), numa proporção de até 5 % (v/v) apresentaram propriedades equivalentes ao querosene, em relação aos parâmetros analisados, com exceção do ponto de congelamento, contidos na resolução ANP 37 e ASTM D1655, para os óleos vegetais utilizados neste trabalho. Podendo ser utilizado como substituto parcial do querosene fóssil, contribuindo com a cadeia energética do país e na mitigação dos impactos ambientais.

Também seria viável para possibilitar o aumento na proporção volumétrica das misturas, a diminuição da fração destilada recolhida no processo, que foi de 60 %. Podendo assim possivelmente produzir destilados com menores teores de ésteres de cadeia longa, possibilitando uma melhor adequação nos parâmetros da legislação.

O processo de destilação utilizado gerou também o resíduo ou fração de fundo, sendo um coproduto do processo que apresentou características similares ao biodiesel de soja em relação à composição de ésteres metílicos presentes. Podendo ser utilizado na cadeia dos biocombustíveis, em misturas com o diesel fóssil, como já é realizado.

Os resultados da pesquisa vão gerar informações que possibilitarão a adaptação aos efeitos decorrentes das mudanças climáticas atuais e futuras, além de contribuir para o uso consciente dos recursos energéticos disponíveis.

REFERÊNCIAS

- ABRABA. **Aliança Brasileira para Biocombustíveis de Aviação**. [S.l.]. Disponível em: www.abraba.com.br. Acesso em: 2 set. 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL (Brasil). **Aviação civil internacional e a qualidade do ar local**. [S.l.]. Disponível em: <http://www.anac.gov.br/assuntos/paginas-tematicas/meio-ambiente/qualidade-do-ar-local>. Acesso em: 23 fev. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). **Resolução ANP 37 - I. 12.2009**. . Brasil: [s.n.]. , 2009
- ALI, E. N.; TAY, C. I. Characterization of biodiesel produced from palm oil via base catalyzed transesterification. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 53, p. 7–12, Dec. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.002>
- AMARAL, F. P.. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba** [*Acrocomia aculeata* (Jacq .) Lodd . ex Mart]. 2007. 52 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Resolução nº 20/2013** e nº 63/2014. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_20.pdf. Acesso: 18 Mar. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Resolução nº 37/2009** . Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_37.pdf. Acesso em: 18 de Mar. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Resolução nº 63/2014**. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_63.pdf. Acesso em: 18 de Mar. de 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Lei nº 12.490**, de 16 de set. 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 22 de Jun. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (Brasil). **Boletim Mensal do Biodiesel** Março 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 22 de Mai. 2018.
- ASTM.. **Standard specification for aviation turbine fuels**, Standard ASTM D1655-09a. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International; 2010.
- ASTM. **Standard specification for aviation turbine fuel containing synthesized hydrocarbons**. Standard ASTM D7566. West Conshohocken, PA: ASTM, 2011
- BAPTISTA, P. et al. Monitoring the Quality of Oils for Biodiesel Production Using Multivariate near Infrared Spectroscopy Models. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, [s.l.], v. 16, n. 5, p. 445–454, 2008. <https://doi.org/10.1255/jnirs.814>
- BARBOSA, D. M.; NAOE, L. K.; ZUNIGA, A. D. G. Avaliar o teor de lipídios em sementes de soja cultivadas no Estado de Tocantins. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNITINS.14.2007, Palmas. **Anais** [...]. Palmas: [s.n.], p. 32-37, 2007.
-

- BARCELOS, E.; NUNES, C. D. M.; CUNHA, R. N. V. DA. Melhoramento genético e produção de sementes comerciais de dendezeiro. In: **Embrapa Amazônia Ocidental**, p. 145–174, 2000.
- BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SHAFIE, A.; ISMAIL, R. A.; HAMDAN, H. Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 44, n. 6, p. 911–916, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.02.007>
- BETIOLO, R. Z.; ROCHA, G.C.; MACHADO, P. R. . Iniciativas da aviação para redução das emissões de CO₂. **Organização Brasileira para Desenvolvimento da Certificação Aeronáutica – VIII SITRAER**, 2010.
- BHERING, L. MACAÚBA: Matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, [s.l.], v. 134, n. 4, p. 635–646, 2007.
- BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 2863–2885, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.09.011>
- BRASSEUR, G. P. et al. Past and future changes in global tropospheric ozone: Impact on radiative forcing. **Geophysical Research Letters**, [s.l.], v. 25, n. 20, p. 3807–3810, 15 out. 1998. <https://doi.org/10.1029/1998GL900013>
- CAMPESTRE. Óleo de coco palmiste : ficha técnica. In: **CAMPESTRE**. 1974. São Bernardo do Campo. Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-coco-palmiste/oleo-de-coco-palmiste-ficha-tecnica/>. Acesso em: 7 ago. 2017.
- CARVALHO, K. J. DE; SOUZA, A. L. DE; MACHADO, C. C. **Ecologia, Manejo, Silvicultura e Tecnologia da Macaúba**. Centro de Inteligência em Florestas, p. 01–38, 2011. Referência incompleta.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Biocombustíveis aeronáuticos: Progressos e desafios. **Série Documentos Técnicos**, v. 08, p. 5; 6, 2010.
- CETEC. **Estudo de oleaginosas nativas de Minas Gerais**. In: Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Belo Horizonte, 1983. v.1, 150p. Relatório final de projeto. Convênio STI-MIC/CETEC. Disponível em: <http://dc203.4shared.com/doc/ksA8Xd a 5/preview.html>. Acesso em: 15 jun. 2017.
- CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS CIÊNCIAS, TECNOLOGIA INOVAÇÃO. **Biocombustíveis aeronáuticos progresso e desafios, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, 2009.
- CHEN, J. *et al.* Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 144, p. 870–884, jan. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.026>
-

CIVIL, A. N. A. INTERNACIONAIS, S. R. **Gerência técnica ambiental. inventário nacional de emissões atmosféricas da aviação civil.** Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas da Aviação Civil, 2014.

CONSELHO NACIONAL DE POLITICA ENERGÉTICA (Brasil). **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005.** Medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-pl.html>. Acesso em: 18 jun. 2018.

CONSELHO NACIONAL DE POLITICA ENERGÉTICA (Brasil). **Lei nº 13.263** de 23 de março de 2016. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe>. Acesso em: 15 jun. 2018.

CORLEY, R. H. V.; TINKER, P. B. H. **The Oil Palm.** 4. ed. Oxford, UK: Blackwell Science, 2003. <https://doi.org/10.1002/9780470750971>

CORTEZ, L. A. B. *et al.* **Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: plano de ação.** [S.l.]: Unicamp, 2013a.

CORTEZ, L. A. B. *et al.* **Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação.** [S.l.]: Unicamp, 2013b. p. 60.

COSTA, V. L. . *et al.* A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo. Ponta Grossa: Congresso Internacional de Administração, 2011.

CREPALDI, I. C. *et al.* Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronata* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**, [s.l.], v. 24, n. 2, p. 155–159, jun. 2001. <https://doi.org/10.1590/S0100-84042001000200004>

CRNBIO. Óleo de palma no Brasil e suas potencialidades para as indústrias. 2017. *In*: **CRNBIO.** 2010. Disponível em: <http://crnbio.com.br/oleo-de-palma-no-brasil-e-suas-potencialidades-para-as-industrias/>, Acesso em: 07 de mar. 2018.

DAMASCENO, S. M. *et al.* Selective adsorption of fatty acid methyl esters onto a commercial molecular sieve or activated charcoal prepared from the *Acrocomia aculeata* cake remaining from press-extracting the fruit kernel oil. **AIMS Energy**, [s.l.], v. 6, n. 5, p. 801–809, 2018. <https://doi.org/10.3934/energy.2018.5.801>

DUBENA, P. S. Transporte Aéreo x Poluição: futuro e desenvolvimento. **Revista Eletrônica Saber:** Unesul, [s.l.], v. 34, p. 12, 2015.

ECYCLE. **O impacto ambiental do transporte aéreo.** Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/1315-o-impacto-ambiental-do-transporte-aereo.html>. Acesso em: 23 fev. 2018.

EMBRAPA. **Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel.** Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauaba-e-materia-prima>

promissora-para-biodiesel. Acesso em: 21 maio 2018.

EMBRAPA. **Matérias-primas para extração de óleo**. Disponível em: www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html. Acesso em: 22 abr. 2018.

EMEP/EEA AIR POLLUTANT EMISSION INVENTORY GUIBEBOOK 2013. **Technical guidance to prepare national emission inventories**. EEA Technical report. [S.l.: s.n.], 2013.

ENVIRO AERO. **Beginner's Guide to Aviation Biofuels**. 2. Edition.[S.l.: s.n.], 2011.

ESPINDOLA, S. M. C. G.; CAVALCANTE, A. K.; GONÇALVES, D. A. R. *et al.* Avaliação do teor de óleos e da produtividade em linhagens de soja para cultivo no Cerrado. *In*: IX SIMPÓSIO NACIONAL CERRADO, 9. ; SIMPÓSIO INTERNACIONAL SAVANAS TROPICAIS. 2. **Anais [...]**. Brasília, DF: Embrapa, 2008. CD-ROM 1.

EUROPEAN COMISSON. **2 million tons per year : A performing biofuels supply chain for EU aviation**. n. August, p. 1–37, 2013.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2015.

FERRARO, G. P.; BRIODY, E. K. Global leadership. **The Cultural Dimension of Global Business**, v. 62, p. 231–254, 2018. <https://doi.org/10.4324/9781315411019-9>

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Belo Horizonte: [s.n.], 1983.

GABRIEL, K. C. P. **Produção de biodiesel a partir de óleo de palma**. [S.l. : s.n.], 2015.

GONÇALVES, F. R.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Combustíveis de aviação: Perspectivas e futuro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, [s.l.], v. 28, p. 15–23, 2011.

GONTIJO, T. S.; FERNANDES, E. A.; SARAIVA, M. B. Análise da volatilidade do retorno da commodity dendê: 1980-2008. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, [s.l.], v. 49, n. 4, p. 857–874, dez. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0103-20032011000400003>

GUPTA, K. K.; REHMAN, A.; SARVIYA, R. M. Bio-fuels for the gas turbine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 9, p. 2946–2955, dez. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.025>

HENKES, J. A.; PÁDUA, A. D. B. DE. Desenvolvimento Sustentável na Aviação Brasileira: histórico, principais avanços e desafios. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, [s.l.], v. 6, n. 2, p. 534–552, 2017. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v6e22017534-552>

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. **Bioquerosene e Processo de Obtenção do Mesmo**. BR n. PI 0803465 -6 A2, 11 set. 2008, 15 maio 2011.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. José Antônio Vidal Vieira,

et al. **Processo de produção de bioquerosene de aviação e composição de querosene de aviação**. WO n. 2011143728 A1, 07 abr. 2011, 24 nov. 2011.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL. Expedido José de Sá Parente. **Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes oleaginosas**. BR n. PI 8007957, 05 dez. 1980, 07 jul. 1981.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION. ICAO. Science update: effects of **aircraft emissions on climate and local air quality**. Quebec: Committee on Aviation Environmental Protections (CAEP), 2007a. Seventh Meeting. Information Paper. Montreal, 5 to 16 February 2007.

JANSEN, R. A. **Second generation biofuels and biomass : essential guide for investors, scientists and decision makers**. [S.l.: s.n.], 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527652976>

KUGELE, A.; JELINEK, F.; GAFFAL, R. **Aircraft particulate matter emission estimation through all phases of flight**. [S.l.: s.n.], 2005.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. 3. ed. São Paulo: [s.n.], 2002.

LIU, G. et al. Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosenes (Bio-SKPs). **Energy and Fuels**, [s.l.], v. 25, n. 210, p. 1–137, 2010.

LIU, G.; YAN, B.; CHEN, G. Technical review on jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 25, p. 59–70, set. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025>

LLAMAS, A.; AL-LAL, A.-M.; et al. Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 26, n. 9, p. 5968–5976, 2012a. <https://doi.org/10.1021/ef300927q>

LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M.-J. et al. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, [s.l.], v. 102, p. 483–490, 2012b. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.108>

MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. Biocombustíveis. **Cadernos NAE**, Brasília, n. 2., 2005.

MAGOSHI, J.; BECKER, M. A.; HAN, Z.; NAKAMURA S. Thermal properties of seed proteins. **J Therm. Anal. Calorim**, [s.l.], v. 70, p. 833 - 9, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022208320616>

MANIR, M. **A palmeira que desponta como novo “outro verde” do Brasil**. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-39788968>. Acesso em: 17 maio 2018.

MAURICE, L. Q. et al. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, [s.l.], v. 80, p. 747–756, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3)

MEDEIROS, V. M. A. **Avaliação de Desempenho Ambiental e Social da Produção de Bioquerosene de Macaúba: uma proposta metodológica.** Orientadora : Maria V . 2015. 61 f. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

MELO, P. G. DE. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos\na partir da oleaginosa macaúba (*Acrocomia aculeata*).** 2012. 80 f. 2012.

Ministério da agricultura; pecuária e abastecimento. **Anuário Estatístico da Agroenergia 2010.** Brasília: [s.n.], 2010.

MORAES, P. L. **Mundo Educação. Biologia. Vegetais Comestíveis.** Disponível em: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/biologia/macaua.htm>. Acesso em: 21 maio 2018.

MOREIRA, L. C. O. Comparação entre os poluentes atmosféricos emitidos por uma caldeira flamotubular movida a gás natural e a óleo combustível BPF 2A. **Interações**, Campo Grande, v. 13, n. 1, p. 49–57, jun. 2012. <https://doi.org/10.1590/S1518-70122012000100005>

NASCIMENTO, D. R.; NETO, O. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. Determinação de resíduo de carbono em misturas de diesel/biodiesel. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 4, 2014. Disponível em: <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/532>. Acesso em: 30 out. 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140056>

NOVELLI, P. Sustainable Way for Alternative Fuels and Energy in Aviation Final Report. **Swafea**, [s.l.], p. 1–111, April 2011.

OLIVEIRA, V. F. DE et al. Short-chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 96, n. 5, p. 1071–1078, maio 2018. <https://doi.org/10.1002/cjce.23044>

OLIVEIRA, G. N. **Perdas Agrícolas do Dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq .).** 2017. 24 f. **Dissertação (Mestrado)** -Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

PÁDUA, M. S. **Germinação in Vitro , Indução e Caracterização de Massas Pró- (*Elaeis guineensis* Jacq .).** 2012. 116 f. **Dissertação (Mestrado)** -Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

PORTELA, H. E. **Empreendimento Produtivo De Biodiesel.** 2008. 203 f. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

RAMALHO FILHO, A. *et al.* **Zoneamento Agroecológico, Produção e Manejo para a Cultura da Palma de Óleo na Amazônia.** [S.l.: s.n.], 2010.

RANUCCI, C. R. **Transesterificação seguida de destilação para a obtenção de bioquerosene de pinhão manso (*Jatropha curcas* L .), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*).** 2015. 103 f. **Dissertação (Mestrado em Bioenergia)** - Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015.

REICHERT, R. D. Oilseed medicinals: In natural drugs, dietary supplements and in new functional foods. **Trends in Food Science & Technology**, [s.l.], v. 13, n. 11, p. 353–360, nov. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00183-8](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00183-8)

RIBEIRO, N. M. et al. **Análise Do Perfil Lipídico De Azeite De Dendê Submetido a Aquecimento**. Salvador: [s.n.], 2012.

RIBEIRO, V. C. N.; JUNIOR, R. A. G. Avaliação do Crescimento Foliar de Híbridos Interespecíficos de Dendzeiro (*Elais guineensis* x *Elais oleifera*), em Mojú no Estado do Pará. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA, 14., 2010, Belém. **Anais [...]**. Belém: Embrapa, 2010. p. 260–272. Disponível em: https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/883354?locale=pt_BR. Acesso em: 18 jun. 2019.

ROSSET, I. G. *et al.* Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and ¹H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 392, n. 1–2, p. 136–142, jan. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.035>

ROZMYŚŁOWICZ, B. et al. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acids Over a Palladium-Mesoporous Carbon Catalyst: A New Source of Biofuels. **Topics in Catalysis**, [s.l.], v. 53, n. 15–18, p. 1274–1277, 25 set. 2010. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9581-x>

SALLES, K. T. S. *et al.* Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 518–521, nov. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.026>

SAMEH, M. M.; SCAVUZZI, J. Sustainable Development Initiatives in the Aviation Industry in Latin America : Focus on Brazil by Sustainable International Civil Aviation. **Occasional Paper Series**, [s.l.], v. IX, p. 16, 2016.

SANTOS S.; PEGORIN M. C., **Biocombustível: um desafio na aviação brasileira**. Disponível em: http://www.repositorio.uniceub.br/bitstream/235/8938/1/Artigo%20Cient%3%ADfco_Biocombustivel_um%20desafio%20na%20avia%C3%A7%C3%A3o%20brasileira.pdf, Acesso em: 23 fev. 2018.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90080-N](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90080-N)

SIDDHARTA, JAIN; SHARMA, M. P. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, p. 438–448, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.022>

SIMÕES, A. F.; SCHAEFFER, R. Emissões de CO₂ devido ao transporte aéreo no Brasil. **Revista Brasileira de Energia**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 9, 2002.

SIMÕES, André F. **O transporte aéreo brasileiro no contexto de mudanças climáticas**

globais: emissões de CO₂ e alternativas de mitigação. 2003. 321 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

SOUSA, L. P. R. *et al.* Combustíveis Alternativos para Aviação. **Cimcco**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 1–6, 2016.

SOUZA, J. DE. Dendê. 2016. In: **Toda fruta**. Jaboticabal. Disponível em: <https://www.todafruta.com.br/dende/>. Acesso em: 7 mar. 2018.

SOUZA, T. G. DOS S. **Estudo em Microescala da Conversão Térmica e Catalítica da Borra do Óleo de Algodão para Obtenção de Bioquerosene**. 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

STATISTA. Statistics. In: **Statista**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>. Acesso em: 12 jul. 2018.

STORTINI, R.; VELÁZQUEZ, G. Novos combustíveis para a aviação: um estudo de caso. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, [s.l.], v. 12, n. 1, p. 77-93, 2018. Disponível em: <http://editorarevistas.mackenzie.br/index.php/rmec/article/download/4269/3805>. Acesso em: 22 fev. 2018.

SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300020>

TAVARES, M. **Desenvolvimento de um sistema para avaliar o processo de ocupação do uso do solo no entorno dos aeroportos utilizando sistema de informações geográficas e sensoriamento remoto**. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2003.

TEIXEIRA, Claudio V. **Análise de emissões e desempenho de motores diesel utilizando óleo diesel comercial, biodiesel de palma (B100) e misturas (BX)**. 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

THEGARID, N. *et al.* Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 145, p. 161–166, fev. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.019>

UBRABIO. **Bioquerosene para aviação**. Disponível em: http://www.ubrabio.com.br/1891/noticias/bioqueroseneparaaviacao_232010/, Acesso em: 23 fev. 2018.

UBRABIO, **Combustível renovável ganha espaço na aviação nacional**. Disponível em: http://www.ubrabio.com.br/1891/Noticias/CombustivelRenovavelGanhaEspacoNaAviacaoNacional_268947/. Acesso em: 23 fev. 2018.

VISENTAINER, J., V., SANTOS JUNIOR, O. DE O., Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras. 1ª ed., Eduem, Maringá, PR, 94 pp., 2013.

WANDECK, F.A.; JUSTO, P. G. A macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil. *In: SIMPOSIO SOBRE O CERRADO*, 6., 1982, Brasília. Anais [...].Brasília: Embrapa, 1982. p. 541–577.

WARDLE, D. A. **Global sale of green air travel supported using**. [s.l.], v. 7, p. 1–64, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(03\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(03)00002-9)

APÊNDICE

Apêndice 1 – Artigo Publicado na Revista Química Nova

Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-6, 200_

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170320>

DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DO BIODIESEL DERIVADO DO ÓLEO DE MACAÚBA OU DO PALMISTE PARA OBTENÇÃO DA FRAÇÃO DE ÉSTERES LEVES PARA USO COMO COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO

Luiz Vitor Leonardi Harter^{a,*}, Douglas Queiroz Santos^a e José Domingos Fabris^{b,c}

^aEscola Técnica de Saúde, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100 Uberlândia – MG, Brasil

^bDepartamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

^cInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

Recebido em 04/07/2018; aceito em 24/10/2018; publicado na web em 20/12/2018

ATMOSPHERIC DISTILLATION OF BIODIESEL FROM MACAÚBA OR PALMISTE OIL TO OBTAIN LIGHTER ESTER FRACTION TO BE USED AS AVIATION FUEL. The production of methyl esters via transesterification reaction of triacylglycerides of macaúba and palm kernel oils, with subsequent atmospheric distillation and separation of six fractions of the produced biodiesel, corresponding to 60% of its initial volume, is reported. The composition in esters of the produced biodiesel, its fractions and remaining residue of the distillation was determined by gas chromatography. This analytical procedure has allowed to monitor the content in esters for each distilled fraction. The fractions richer in C8:0, C10:0, C12:0, C14:0 is intended to be used as an aviation fuel, in blends with the Jet-A1 biokerosene. The residues from the distillation with higher molecular weights than those corresponding to esters C16:0, C18:0 and C18:1 are destined to other combustion engines as any conventional biodiesel. For the biodiesel obtained from the macaúba kernel, this distillation led to an enrichment from 45.86% to up to 74.35% in the C12:0 ester. For the palm kernel biodiesel, the corresponding enrichment was from 66.76% up to 82.96%. Through this simple distillation, it was thus possible to effectively enrich, in C8:0 to C14:0 esters, the initial crude biofuel, with an efficiency of 30% for the macaúba and 11.5% for the palmiste biodiesel.

Keywords: biokerosene; distillation; palm; macaúba.

INTRODUÇÃO

A aplicação de biocombustíveis (especialmente do biodiesel) no segmento de aviação tem sido uma tendência global, particularmente nestes tempos de mudanças climáticas, em que os governos nacionais precisam se ajustar às políticas energéticas e a uma economia de baixo carbono, para honrar suas metas obrigatórias ou voluntárias de emissões de gases do efeito estufa (GEE).¹

Para fins de produção de biodiesel, o óleo extraído das amêndoas do babaçu, por ter composição predominante de triacilgliceróis de ácido láurico (C12:0; cadeia molecular relativamente curta), foi considerado ser de qualidades favoráveis para uso em motores de avião.² O óleo do babaçu tem composição em ácidos graxos comparável ao do óleo da amêndoa de macaúba e ao óleo de palmiste. Os óleos dos frutos dessas palmáceas (família Arecaceae) têm relativamente teores maiores de ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0) e ácido mirístico (C14:0), resultando assim em ésteres de cadeias moleculares relativamente curtas; são os denominados ésteres leves, podendo ser utilizados na produção de *blends* com o querosene mineral de aviação (QAV), que é um derivado de petróleo obtido da destilação direta, sob temperatura entre 150 °C e 300 °C. O querosene mineral é constituído por hidrocarbonetos parafínicos, alifáticos, naftênicos e aromáticos, com estrutura molecular com número de átomos de carbono variando de 9 a 15; é líquido na temperatura do ambiente.

Os ésteres produzidos com os óleos de amêndoa de macaúba de palmiste apresentam composição em relação a tamanho de cadeia molecular comparável ao QAV, podendo ser utilizados para *blends* com o querosene fóssil, como é feito para o diesel, desde que atenda os parâmetros físicos de qualidade.

*e-mail: vitorharter@ufu.br

Considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, que define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbo propulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil.³ Porém, ao contrário do uso de combustíveis alternativos em outros setores, a aviação requer restrição de rigor muito maior, para qualquer que seja o combustível candidato, devido a vários fatores. Em primeiro lugar, as condições extremas em que a combustão é submetida devem ser confiáveis e seguras, o que impõe um limitado leque de combustíveis líquidos potenciais. Finalmente, a longa vida útil das aeronaves comerciais implica que qualquer combustível candidato precisa ser compatível e adequado para utilização em motores com as tecnologias já existentes.⁴

As companhias aéreas, fabricantes, empresas químicas e os governos estão agindo para buscar atender as necessidades de abastecimento de aeronaves. O querosene de aviação atingiu, a partir de 2006, o patamar de componente de maior custo operacional para as companhias aéreas. Além dos elevados preços do petróleo, os limites máximos às emissões de carbono, estabelecidos em janeiro de 2012, levaram o setor a investir centenas de milhões de dólares para o desenvolvimento de uma fonte de energia mais segura, acessível e menos danosa ao ambiente.^{5,6} A taxa relativa de crescimento do setor, aliada às preocupações ambientais e em torno do futuro do abastecimento, acelerou a busca por combustíveis alternativos, em significativa proporção, renováveis. Por essas razões, um importante foco das pesquisas tem sido em torno do desenvolvimento de combustíveis *drop in*, termo utilizado para combustíveis alternativos que podem ser usados na frota existente, sem necessidade de alterações nos motores das aeronaves.⁴ O bioquerosene, legalmente entendido como querosene sintético parafínico (Bio-SKP, sigla da denominação em inglês *Bio-derived Synthetic Paraffinic Kerosene*), derivado

da biomassa, ou, na visão prática, misturas de querosene fóssil com proporções limitadas de ésteres de ácidos graxos leves (de C8 a C14), é uma alternativa interessante para o mercado, por ser ambientalmente menos prejudicial e apresentar composição química semelhante ao querosene fóssil.

A Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) publicou, recentemente, os métodos aprovados para a produção alternativa de combustíveis de aviação. São eles, basicamente, o método de biomassa para líquido (BtL), que inclui o processo de Fischer-Tropsch (FT); e o de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA; sigla da denominação em inglês, *Hydro-processed Esters and Fatty Acids*), os quais podem ser usados numa proporção volumétrica de até 50% com o QAV.⁷

Segundo o regulamento técnico da Resolução da ANP nº 63, de 5 de dezembro de 2014,⁸ baseada na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011,³ existem duas definições para a síntese e composição dos querosenes alternativos de aviação: querosene parafínico sintetizado hidroprocessado (SPK-HEFA) e sintetizado pela via Fischer-Tropsch (SPK-FT): componente sintético da mistura que compreende essencialmente isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas, obtidas de um ou mais precursores produzidos pelo processo Fischer-Tropsch (FT); usando-se catalisadores de ferro ou cobalto).⁸ Para o SPK-HEFA, o querosene parafínico é obtido pela hidrogenação e desoxigenação de ésteres de ácidos graxos e ácidos livres com objetivo de remover essencialmente o oxigênio.

A matriz de energia do Brasil agrega produção sustentável, segurança alimentar e desenvolvimento rural. Mesmo com a tecnologia já existente para a produção do biodiesel, o Brasil esbarra na falta de investimentos suficientes e de políticas públicas que sejam mais vigorosamente estimuladoras à pesquisa científica, ao desenvolvimento tecnológico e à produção industrial de bioquerosene para aviação civil, na escala nacional.⁹

D. A. Wardle sustenta ampla argumentação técnica para o uso de baixas concentrações de biodiesel em mistura com o querosene mineral, para uso na propulsão de aeronaves comerciais.¹⁰ Tal proposta implica o uso de biodieseis com composição em ésteres metílicos que permitissem a preservação de características críticas da mistura combustível, para aviões. Uma dessas características é o ponto de congelamento do líquido, que, para turbinas de jatos, deverá ser, de no máximo, -40 °C (especificação para os querosenes de aviação alternativos SPK - FT ou SPK - HEFA),¹¹ ou -47 °C, para o QAV, fóssil.¹² O enriquecimento em ésteres relativamente mais leves, de cadeia molecular mais curta é apenas um dos desafios. Damasceno *et al.* reportam a separação da fração enriquecida em ésteres de menor cadeia molecular de biodiesel preparado de óleo de amêndoa do fruto da macaúba, com uma coluna com leito fixo de material adsorvente, com uma peneira molecular comercial ou com carvão ativado.¹³

Llamas *et al.* utilizaram a fração mais leve, obtida por destilação a vácuo de ésteres metílicos de óleos de coco e de palmiste. Os ésteres metílicos leves, de baixo ponto de ebulição, foram misturados nas razões volumétricas convencionais de 5%, 10% e 20%, com dois tipos de querosene fóssil (QAV). As misturas atenderam a algumas especificações selecionadas para o estudo.¹⁴

O combustível alternativo para aviação obtido de matérias-primas sustentáveis deve atender a determinados requisitos de segurança e apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao querosene mineral. Oliveira *et al.* avaliou a produção de biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta, utilizando a destilação molecular de FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) obtido do óleo de babaçu. Um combustível com propriedades próximas às dos biocombustíveis de aviação foi obtido a 140 °C. A essa temperatura, mais de 80% dos ésteres na composição do produto estavam dentro do intervalo desejado e houve uma recuperação de massa superior a 88%. Além

disso, o biocombustível enriquecido com ésteres de cadeia curta foi misturado com querosene fóssil em diferentes concentrações e suas propriedades foram analisadas, para avaliar os efeitos da adição gradual desse biocombustível ao querosene de aviação comercial.¹⁵

No trabalho de pesquisa aqui reportado, buscou-se utilizar bio-óleos com maiores teores em ácido láurico (C12:0), mas também de C8:0, C10:0 e C14:0. Para isso, escolheu-se o óleo das amêndoas dos frutos da macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do dendê (*Elaeis guineensis*), ou palma (tal óleo, denominado palmiste), na produção de bioquerosene alternativo, via transesterificação metílica e catálise alcalina homogênea, com posterior destilação atmosférica dos ésteres mais leves, para obtenção de destilado enriquecido em C8:0 a C14:0, tamanhos de cadeias carbônicas dominantes dos hidrocarbonetos do QAV.

PARTE EXPERIMENTAL

Produção do biodiesel de óleo de amêndoa da macaúba e de palmiste

O biodiesel foi obtido via transesterificação metílica do óleo de amêndoa da macaúba e do palmiste, utilizando-se como catalisador o hidróxido de potássio. Na sequência, realizou-se a separação e a purificação do biodiesel produzido, de acordo com o seguinte procedimento experimental: foram pesados 400 g de óleo vegetal, 80 g de metanol e 4 g de hidróxido de potássio. Após a mistura completa do metanol com o hidróxido de potássio, foi misturado o óleo vegetal, permanecendo em agitação por um período de 50 min. O biodiesel e a glicerina formados foram separados em funil de decantação; a mistura binária foi posta em repouso por 24 h, para posterior separação da glicerina. O biodiesel resultante passou por lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹ e com água a 80 °C. Ainda com o objetivo de purificação, o biodiesel produzido foi levado em rotaevaporador a 95 °C por 1 h. Em seguida, foi posto em estufa a 105 °C por 2 h. Os biodieseis produzidos foram devidamente armazenados para realização da destilação simples com corte em frações e também com recolhimento de 60% do volume disponibilizado para destilar.

Destilação simples com cortes - concentração dos ésteres leves

O biodiesel produzido passou por processo de destilação simples com cortes, realizada a pressão atmosférica, utilizando para isso um aparelho de destilação, composto de balão de fundo redondo de 1000 mL, coluna de destilação do tipo vigreux de 300 mm, junta de conexão com saída lateral para conexão de condensador e abertura superior para conexão de rolha perfurada com inserção de termômetro. A coluna de destilação foi isolada com utilização de lã de vidro e revestimento com papel alumínio. Como fonte de aquecimento foi utilizada uma manta.

Destilação simples com cortes em frações

Para estudo da composição do destilado em relação ao teor de ésteres, foi realizada a destilação de 250 mL de cada biodiesel produzido, sendo recolhidas seis frações consecutivas de 25 mL, armazenadas separadamente. As temperaturas do topo da coluna foram monitoradas e registradas durante o processo. O total de volume recolhido corresponde a 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação. Permitindo assim acompanhar a concentração dos ésteres durante o corte em frações do destilado, verificando a variação nos teores, possibilitando adotar um melhor ponto de corte da destilação, para obtenção de destilados com maiores teores de C8 a C14 e menores teores em C18:0 e C18:1.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Vol. XY, No. 00

Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste

3

O resíduo de fundo do balão foi retirado e armazenado, para posterior análise da composição em relação aos ésteres presentes, também para o biodiesel e as seis frações. A análise da composição do biodiesel produzido, do resíduo de fundo da destilação e das 6 frações destiladas, em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8:0, C10:0, C12:0, C14:0, C16:0, C18:0 e C18:1, foram realizadas através da metodologia adaptada EN 14103, em um cromatógrafo a gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm com gradiente de temperatura: 70 °C, com aquecimento de 10 °C/min até 220 °C; injetor (split de 1/50) a 250 °C e detector a 260 °C. Hélio como gás de arraste (3 mL/min). Volume de injeção de 1 µL. Tempo de corrida de cada injeção de aproximadamente 30 minutos. Nas amostras (~10 mg) foi adicionado 1 mL de solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 1,78 mg/mL como padrão interno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Temperaturas de retirada das frações destiladas

As temperaturas de retirada das frações de cada biodiesel foram registradas com auxílio de termômetro instalado no topo da coluna de destilação e anotadas no início da retirada do volume de 25 mL e ao final de cada coleta. Os valores das temperaturas são apresentados na Tabela 1.

É possível verificar que a temperatura de início da destilação foi a mesma para os dois biodieseis utilizados, 110 °C. Seguindo uma tendência de aumento proporcional ao tempo de destilação, a partir das segundas frações coletadas. Verifica-se também que, na destilação do biodiesel do palmiste, foram registradas temperaturas maiores, em relação ao biodiesel da macaúba, o que pode ter influenciado a eficiência da destilação, na concentração dos ésteres de menor cadeia molecular, fato que pode ter sido ocasionado pelo uso de manta de aquecimento, por não permitir um controle do aquecimento com maior precisão. O maior valor registrado para o biodiesel de macaúba foi de 230 °C, no final da retirada da fração 3. Para o biodiesel de palmiste, o maior valor registrado foi de 269 °C, para a fração 5.

Composição do biodiesel, frações destiladas e resíduo

Os respectivos cromatogramas gerados para os biodieseis de amêndoa de macaúba e palmiste são apresentados abaixo, Figura 1.

O primeiro pico do cromatograma é do solvente, heptano, utilizado para diluição da amostra. Os demais são dos ésteres presentes, com os respectivos tempos de retenção, em minutos. Para o C8:0, 4,17 min; C10:0, 7,13 min; C12:0, 10,35 min; C14:0, 13,48 min; C16:0, 16,70 min, C18:0, 20,06 min e C18:1, 23,73 min. O padrão interno utilizado C17:0, heptadecanoato de metila, apresentou 19,38 min de tempo de retenção.

Através da análise cromatográfica dos produtos obtidos foram encontrados os resultados da porcentagem de ésteres metílicos, em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

Conforme descrito anteriormente, foi realizada a destilação de 250 mL do biodiesel produzido, sendo recolhidas seis frações consecutivas de 25 mL, armazenadas separadamente, correspondendo a 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação.

Para o biodiesel de amêndoa de macaúba

São apresentados os resultados das análises cromatográficas para o biodiesel produzido, frações e resíduo, Tabela 2 e Figura 2.

Da Figura 2, tem-se que o biodiesel de amêndoa de macaúba apresentou 42% de ésteres metílicos com 12 carbonos, confirmando que o óleo de amêndoa de macaúba é rico em ácido láurico. O biodiesel apresentou aproximadamente 82% de ésteres com cadeia entre 8 a 14 carbonos.

Na destilação em frações, observou-se nas primeiras um maior teor em ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos. Para o C8:0 e C10:0 os maiores teores foram encontrados na fração 1, 38,49% e 11,16%, respectivamente, nas demais frações houve um declínio, sendo na fração 6, os valores 0,26% e 0,27%. Das frações 1 a 6, o teor de C12:0, foi de 46% até 31,6%; o maior valor foi encontrado na fração 3, 74,35%. O C14 variou de 2,20% a 17,20%. Para o C16, o teor variou de 0,77% a 13,24%. O C18:0 e o C18:1, apresentaram teores de 1,52% na fração 1 até 37,40% na fração 6, indicando que o ponto para o melhor corte seria entre as frações 5 e 6. O resíduo da destilação apresentou os maiores teores de C18:0/C18:1, com maiores temperaturas de destilação. Considerando os ésteres de cadeia curta, C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, presentes no biodiesel em relação aos mesmos ésteres presentes nos destilados, tem-se uma eficiência de 35%.

Para acompanhamento do processo de destilação e da qualidade dos produtos, foram determinados o balanço de massa e a massa específica, apresentados na Tabela 3.

Verifica-se aumento proporcional dos valores da massa específica das frações, tendo como média 871,4 kg m⁻³, pois no início do processo têm-se, nas primeiras frações, maiores concentrações de ésteres com menor tamanho de cadeia, apresentando densidades menores. Durante o desenvolvimento do processo, as concentrações dos ésteres de maior cadeia vão aumentando e os de menor cadeia vão se esgotando, acarretando num aumento proporcional da massa específica. O resíduo da destilação apresentou maior massa específica, devido a maior presença de ésteres C18:0/C18:1. A partir do balanço de massa do processo de destilação, tem-se que 0,2230 kg de biodiesel foram utilizados na destilação, e foram produzidos 0,1308 kg de destilado e 0,0922 kg de resíduo da destilação, no total. É possível utilizar os dados da Tabela 2 e calcular a massa de cada éster para cada fração.

Para o biodiesel de palmiste

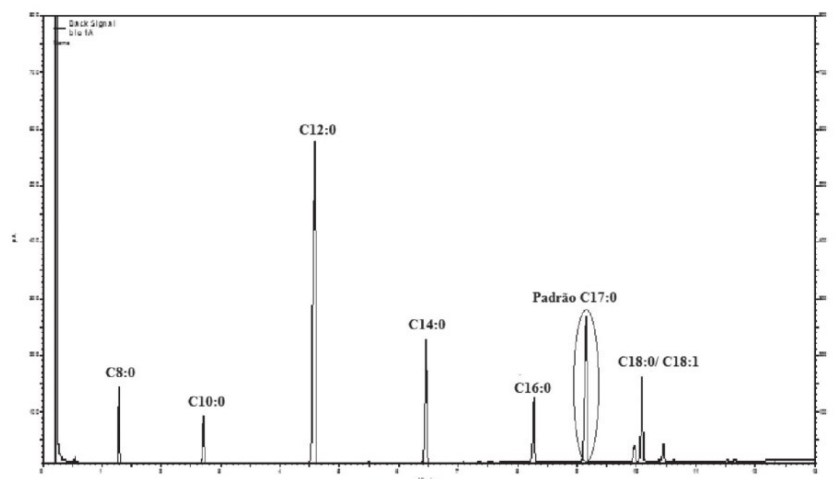
São apresentados os resultados das análises cromatográficas para o biodiesel produzido, frações e resíduo, Tabela 4 e Figura 3.

Da Figura 3, tem-se que o biodiesel de palmiste apresentou maior teor em ésteres metílicos com 12 carbonos, de 55%, confirmando também que o óleo de palmiste é rico em ácido láurico, apresentando maior proporção do que no biodiesel de macaúba. Porém, o biodiesel

Tabela 1. Temperaturas de acompanhamento da destilação na separação em frações

Amostra	Temperatura (°C)	Fração					
		1	2	3	4	5	6
Macaúba	Início	110	203	228	232	228	217
	Fim	200	225	230	229	217	224
Palmiste	Início	110	230	257	265	269	242
	Fim	225	255	263	268	245	213

(A) Biodiesel óleo de amêndoa de macaúba



(B) Biodiesel óleo de palmiste

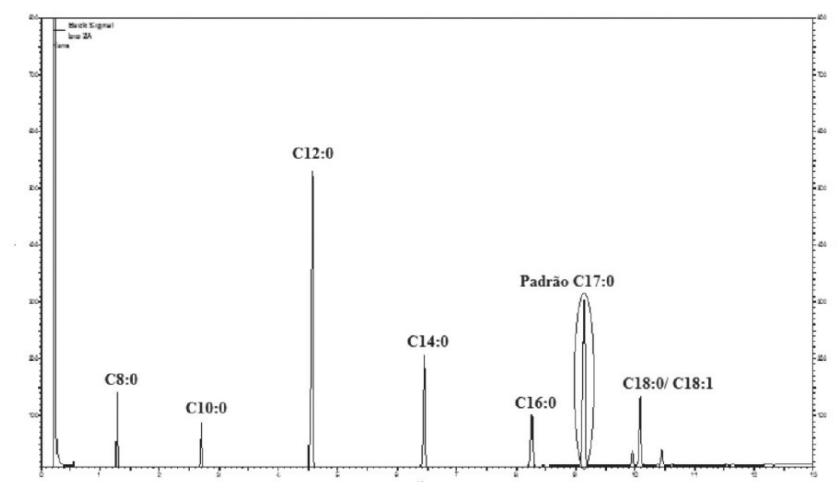


Figura 1. Representação de cromatograma da análise do teor de ésteres: (A) biodiesel de amêndoa de macaúba e (B) biodiesel de palmiste

apresentou aproximadamente 73% de ésteres com cadeias entre 8 a 14 carbonos, menor valor que o biodiesel de macaúba.

Na destilação em frações, observou-se nas primeiras um maior teor em ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos. Para o C8:0 e C10:0 os maiores teores foram encontrados na fração 1, 17,89% e 9,03%, respectivamente; nas demais frações houve um declínio, sendo na fração 6, 0,07% e 0,26%. Das frações 1 a 6, o teor de C12, foi de 66,76% até 53,04%; o maior valor encontrado foi na fração 2, 82,96%. O C14:0 variou de 4,12% a 25,92%. Para o C16:0, o teor variou de 1,05% a 9,24%. O C18:0 e C18:1, apresentaram teores de 1,16%, na fração 1, até 11,47% na fração 6, indicando que o ponto para o melhor corte está entre as frações 5 e 6, pois na sexta fração ocorre aumento do teor de C14:0, ainda dentro da faixa de ésteres de interesse na separação. O resíduo da destilação apresentou os maiores teores de C16:0 e C18:0/C18:1.

Considerando os ésteres de cadeia curta, C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0, presentes no biodiesel em relação aos mesmos ésteres

presentes nos destilados, tem-se uma eficiência de 11,5%.

Os valores de massa específica, volumes e balanço de massa são apresentados na Tabela 5.

Verifica-se também, como para o biodiesel de amêndoa de macaúba, aumento proporcional dos valores da massa específica das frações, tendo como média 870,1 kg m⁻³, apresentando as mesmas características de aumento de massa específica. O resíduo da destilação apresentou maior massa específica devido à maior presença de ésteres C18:0/ C18:1.

A partir do balanço de massa do processo de destilação, tem-se que 0,2238 kg de biodiesel foi utilizado na destilação. E foram produzidos 0,1304 kg de destilado e 0,0933 kg de resíduo da destilação, no total.

CONCLUSÃO

Dos presentes resultados sobre as composições do biodiesel

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

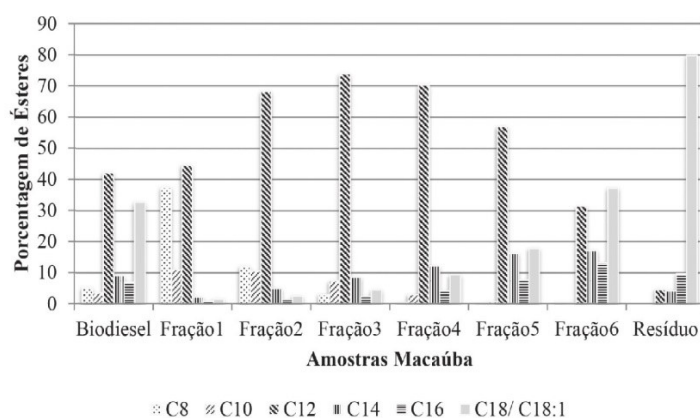
Vol. XY, No. 00

Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste

5

Tabela 2. Teor de ésteres para o biodiesel de amêndoa de macaúba, frações destiladas e resíduo

Ésteres	Teor (%) de Ésteres						
	Fração						Resíduo
	Biodiesel	1	2	3	4	5	
C8:0	5,24	38,49	12,11	2,91	0,41	0,18	0,26
C10:0	3,48	11,16	10,54	7,36	2,96	0,58	0,27
C12:0	42,38	45,86	68,73	74,35	70,87	57,37	31,63
C14:0	9,06	2,20	4,92	8,53	12,20	16,29	17,20
C16:0	7,01	0,77	1,24	2,40	4,17	7,71	13,24
C18:0/C18:1	32,82	1,52	2,45	4,44	9,39	17,87	37,40

**Figura 2.** Teor de ésteres das frações destiladas do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba**Tabela 3.** Massa específica a 20 °C, volume e balanço de massa para o biodiesel de amêndoa de macaúba, frações destiladas e resíduo

Parâmetro	Fração						
	Biodiesel	1	2	3	4	5	6
Massa Específica (kg m ⁻³)	892,0	850,7	858,9	869,1	874,6	879,3	895,7
Volume (mL)	250	25	25	25	25	25	25
Massa (kg)	0,2230	0,0213	0,0215	0,0217	0,0219	0,0220	0,0224

Tabela 4. Teor de ésteres para o biodiesel de palmiste, frações destiladas e resíduo

Ésteres	Teor (%) de Ésteres						
	Fração						Resíduo
	Biodiesel	1	2	3	4	5	
C8:0	1,39	17,89	2,73	0,67	0,16	0	0,07
C10:0	1,82	9,03	5,48	3,39	1,52	0,56	0,26
C12:0	55,53	66,76	82,96	81,63	79,62	75,5	53,04
C14:0	14,12	4,12	6,61	9,98	12,43	16,33	25,92
C16:0	7,04	1,05	1,01	1,92	2,63	3,49	9,24
C18:0/C18:1	20,11	1,16	1,21	2,41	3,64	4,12	11,47

e de seus destilados, e das respectivas eficiências do processo de destilação atmosférica, verificaram-se as viabilidades tecnológica e econômica, com significativo ganho ambiental, em relação aos padrões convencionais, do uso do óleo de amêndoa de macaúba e óleo de palmiste como matéria-prima para produção de biodiesel rico em ésteres leves (C8:0 a C14:0). A destilação levou a destilados mais

concentrados nesses ésteres, por redução da proporção nos ésteres de maior cadeia molecular. O destilado é adequado à formulação do combustível alternativo para aviação, por mistura volumétrica com o querosene fóssil de aviação (QAV), para assegurar propriedades que estejam em conformidade com a resolução ANP nº37/2009. Ainda, o resíduo da destilação pode ser utilizado na mistura com

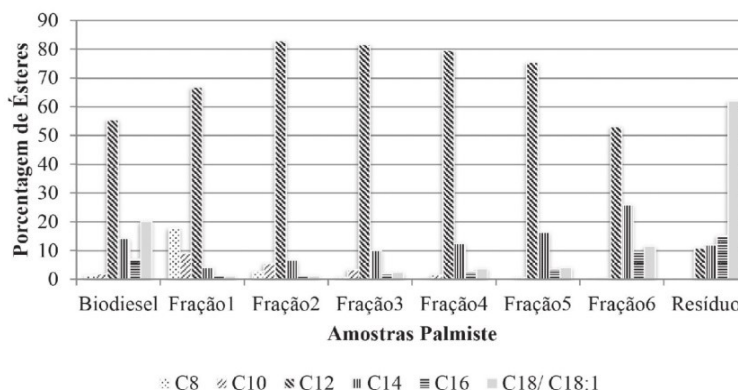


Figura 3. Teor de ésteres das frações destiladas do biodiesel de óleo de palmiste

Tabela 5. Massa específica a 20 °C, volume e balanço de massa para o biodiesel de palmiste, frações destiladas e resíduo

Parâmetro	Fração							Resíduo
	Biodiesel	1	2	3	4	5	6	
Massa Específica (kg m ⁻³)	895,0	849,4	859,0	865,9	872,7	879,9	893,7	933,0
Volume (mL)	250	25	25	25	25	25	25	100
Massa (kg)	0,2238	0,0212	0,0215	0,0216	0,0218	0,0220	0,0223	0,0933

o diesel, devido à presença de ésteres C18:0/C18:1, similar ao biodiesel de óleo de soja.

Da análise destes resultados, pôde-se determinar que o ponto para realizar o corte da destilação seria entre as frações sequenciais de coleta 5 e 6; na fração 6, o teor de C12:0 começa a diminuir com aumento do teor de C14:0, ainda dentro da faixa de ésteres relativamente leves, de interesse na separação.

Assim, o destilado recolhido ficaria entre 50 e 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação, para uma melhor separação dos ésteres de cadeia curta (C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0), de interesse para uso como bioquerosene alternativo de aviação nas misturas com o QAV; o respectivo resíduo da destilação, rico em C16:0 e C18:0/ C18:1, pode ser utilizado na mistura com o diesel.

Para cada 1000 mL de biodiesel produzido utilizando óleos vegetais ricos em ácidos graxos de cadeia curta, até 600 mL poderiam ser usados como combustível no transporte aéreo e 400 mL também no terrestre. A alternativa de uso da fração leve de ésteres do biodiesel favorece ainda os setores da agricultura familiar e os ganhos sociais às atividades extrativistas sustentáveis, com o emprego, em bases tecnológicas, de matérias-primas pouco exploradas ou negligenciadas no mercado mais capitalizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Escola Técnica de Saúde (ESTES) e ao Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

JDF agradece ao CNPq o apoio financeiro, pela bolsa de produtividade em pesquisa, projeto # 304958/2017-4.

REFERÊNCIAS

1. http://www.rmct.ime.eb.br/arquivos/RMCT_3_tri_2011/RMCT_059_E5A_11.pdf, acessada em dezembro de 2018.
2. Batistella, C. B.; Maciel, M. R. W.; Silva, N. L.; Filho, R. M.; *Br PI* 0.803.465-6A2, 2011.
3. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2011/Lei/L12490.htm, acessada em dezembro de 2018.
4. Blakey, S.; Rye, L.; Wilson, C. W.; *Proc. Combust. Inst.* **2011**, 33, 2863.
5. Jansen, R. A.; *Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers*, 1st ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
6. Liu, G.; Yan, B.; Chen, G.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, 25, 59.
7. <https://www.astm.org/Standards/D7566.htm>, acessada em dezembro de 2018.
8. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/dezembro&item=ramp-63--2014>, acessada em dezembro de 2018.
9. http://www.ubradio.com.br/1891/Noticias/CombustivelRenovavelGanhaEspacoNaAviacaoNacional_268947/, acessada em dezembro de 2018.
10. Wardle, D. A.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2003**, 7, 1.
11. http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_63.pdf, acessada em dezembro de 2018.
12. http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_37.pdf, acessada em dezembro de 2018.
13. Damasceno, S. M.; Ferraz, V.; Nelson, D. L.; Fabris, J. D.; *AIMS Energy* **2018**, 6, 801.
14. Llamas, A.; García-Martínez, M. J.; Al-Lal, A. M.; Canoira, L.; Lapuerta, M.; *Fuel* **2012**, 102, 483.
15. Oliveira, V. F. de; Parente Jr, E. J. S.; Cavalcante Jr., C. L.; F. Murilo, T. L.; *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2017**, 96, 1071.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Apêndice 2 – Registro de Pedido de Patente ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI)



13/05/2019 870190044940
16:09

29409161902382594

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2019 009720 5

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 25648387000118

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. João Naves de Ávila, 2121 - Campus Santa Mônica - Reitoria

Cidade: Uberlândia

Estado: MG

CEP: 38400-902

País: Brasil

Telefone: (34)3239 4977

Fax:

Email: propriedade@intelecto.ufu.br

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 13/05/2019 às 16:09, Petição 870190044940

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS ESPECÍFICOS

Resumo: A presente invenção descreve o processo de obtenção de um combustível compatível com o querosene fóssil. O combustível com alto teor em ésteres alquílicos é constituído de uma mistura com maior teor em ésteres de cadeia curta (C8 a C14), com características semelhantes ao querosene de aviação. A produção dos ésteres alquílicos é realizada a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais com maiores teores em triglicerídeos de cadeia curta.

Figura a publicar: 2

Autores: ¹LUIZ VITOR LEONARDI HARTER

²DOUGLAS QUEIROZ SANTOS

³JOSÉ DOMINGOS FABRIS

⁴SAMUEL PERES CHAGAS

⁵JULIANA QUIERATI DA SILVA

^{1,2}Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde

³Professor Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química

^{4,5}Aluno Mestrado Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química.
Biocombustíveis

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 13/05/2019 às 16:09, Petição 870190044940

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Apêndice 3 – Publicação de Trabalhos em Congressos

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO ATRAVÉS DE REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE COCO, COM CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Luiz Vitor Leonardi Harter (PQ)¹, Ícaro Vinícius Cavalcanti (IC)², José Domingos Fabris (PQ)³, Waldomiro Borges Neto (PQ)⁴, Luiz Márcio da Silva (TC)⁵, Douglas Queiroz Santos (PQ)⁶

¹vitorharter@yahoo.com.br, ²icarocavalcanti@hotmail.com, ³jdffabris@ufmg.br, ⁴wbn@iqufu.ufu.br, ⁵marcio.biomédico@yahoo.com.br, ⁶douglas.ufu@gmail.com

^{1,2,5,6}Universidade Federal de Uberlândia, Escola Técnica de Saúde, Av. Amazonas s/n, bloco 6X, Campus Umuarama, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.estes.ufu.br/>, (34) 3218-2773.

³Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Departamento de Química, 39100-000 Diamantina, Minas Gerais.

⁴Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.iq.ufu.br/>, (34) 3239-4143.

RESUMO

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira vem contribuindo para o desenvolvimento do país, não só na diminuição da dependência dos combustíveis fósseis, mas também por ser uma fonte limpa e renovável capaz de gerar emprego e renda para o campo. A utilização do óleo de coco se torna viável para a produção de biocombustível por ser uma matéria-prima amplamente encontrada no território brasileiro. O presente trabalho teve o propósito da produção de biodiesel via transesterificação por rota metilica analisado os produtos obtidos através de cromatografia gasosa apresentando teores de ésteres metílicos, em relação ao tamanho da cadeia carbônica de aproximadamente, C8:0 – 4%, C10:0 – 4%, C12:0 – 39%, C14:0 – 14%, C16:0 – 7% C17:0 – 18%, C18:0 – 18%, C18:1 – 10%, C18:2 – 2%. A escolha do tipo de óleo é de fundamental importância para produção do biodiesel, e também na viabilidade do processo, as maiores concentrações de ésteres em relação ao tamanho da cadeia carbônica foram com C12, C14, C16 e C18:1, devido a composição do óleo de coco utilizado, que apresenta em sua composição os seguintes ácidos graxos, láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e oléico (C18:1).

Palavras Chave: Biocombustível, óleo de coco, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

METHYL BIODIESEL PRODUCTION BY TRANSESTERIFICATION REACTION FROM COCONUT OIL WITH CHARACTERISTICS OF GAS CHROMATOGRAPHY

The introduction of biodiesel in the Brazilian energy matrix has contributed to the development of the country, not only in reducing dependence on fossil fuels, but also for being a clean and renewable source capable of generating jobs and income to the country. The use of coconut oil becomes viable for biofuel production because it is a raw material widely found in Brazil. This work has the purpose of producing biodiesel via transesterification by methyl route analyzed the products obtained by gas chromatography featuring levels of methyl esters, relative to the size of the carbon chain of approximately C8: 0-4% C10: 0 - 4%, C12: 0 - 39%, C14: 0 - 14%, C16: 0 - 7% C17: 0 - 18%, C18: 0 - 18%, C18: 1 - 10%, C18: 2 - 2%. The type of oil is of fundamental importance for the production of biodiesel, and also in the process of viability, the highest concentrations of esters relative to the size of the carbon chain were with C12, C14, C16 and C18: 1, because the composition of the Coconut oil employed, which presents the following composition in fatty acids, lauric (C12), myristic (C14), palmitic (C16) and oleic (C18: 1).

Keywords: Biofuel, coconut oil, gas chromatography.

INTRODUÇÃO

O biodiesel pode ser visto como um apoio para o alcance da sustentabilidade, oferecendo condições para que energias sejam geradas e distribuídas, abrindo portas para a inovação, gerando novos empregos e melhor distribuição de renda, sendo uma oportunidade para que o homem se reconcilie com o meio ambiente e mantenha as disponibilidades para futuras gerações. Paralelamente ao álcool, o biodiesel é considerado a segunda principal experiência efetivada pelo governo brasileiro no que tange a combustíveis alternativos. O

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

biodiesel é também conhecido como o “diesel natural”, e tem seu uso aplicado tanto na alimentação de motores quanto para a bioeletricidade, que é a geração de energia elétrica utilizando biodiesel (COSTA, 2011).

No contexto mundial, os biocombustíveis vêm sendo testados em vários países como Alemanha, França, Brasil, Argentina, Estados Unidos, Itália e Malásia que já produzem e comercializam o biodiesel. O maior produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por 42 % da produção mundial, sendo o óleo de colza a principal matéria prima utilizada (SANTOS, 2008).

Este trabalho tem como objetivo a produção de ésteres metílicos através de reações de transesterificação de óleo de coco, bem como a caracterização dos ésteres produzidos, utilizando a técnica analítica de cromatografia gasosa. Verificando assim a qualidade do produto obtido, avaliando a possibilidade da utilização dessa matéria-prima, óleo de coco, para produção de biodiesel e/ou bioquerosene.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel de óleo de coco foi obtido da seguinte forma, misturou-se 80 g de álcool metílico com 4 g de KOH (figura 1) em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 200 g de óleo de coco (figura 1), em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente, para ocorrer a reação de transesterificação. Na sequência foi feito o processo de separação e purificação do biodiesel produzido.

Após a obtenção do biodiesel o mesmo passou por processo analítico, cromatografia gasosa, para caracterização dos ésteres produzidos.



Figura 1. Materiais utilizados na produção do biodiesel de Óleo de Coco.
Figure 1. Materials used in the production of coconut oil biodiesel.

Metodologia Analítica: Norma Européia EN 14103

Cálculo do teor de ésteres em biodiesel:

Conc ésteres = Área dos ésteres x conc do padrão interno / Área do padrão interno

Teor de ésteres = conc ésteres x 100 / conc do biodiesel

Preparação das amostras:

Pesou-se cerca de 10 mg de biodiesel que foi adicionado 1 ml de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 1,78 mg/ml como padrão interno (PI). Após agitação 1 µl desta solução foi injetada no cromatógrafo.

Cromatografia Gasosa

A análise foi realizada em um cromatógrafo a gás HP7820A equipado com detector por ionização de chama. Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15m x 0,25mm x 0,25µm com gradiente de temperatura: 70°C, 0min, 10°C/min até 220°C; injetor (split de 1/50) a 250°C e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (3 ml/min). Software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise cromatográfica do produto obtido, foram encontrados os resultados apresentados na tabela 1, da porcentagem de ésteres metílicos no biodiesel, em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

Tabela 1. Porcentagem de ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia e insaturações.
Table 1. Percentage esters in the products obtained according to the chain length and unsaturation.

Composição	Biodiesel de óleo coco
C8:0	4%
C10:0	4%
C12:0	39%
C14:0	14%
C16:0	7%
C17:0	18%
C18:0	2%
C18:1	10%
C18:2	2%

O gráfico 1 representa a porcentagem dos ésteres metílicos constituintes do produto obtido em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

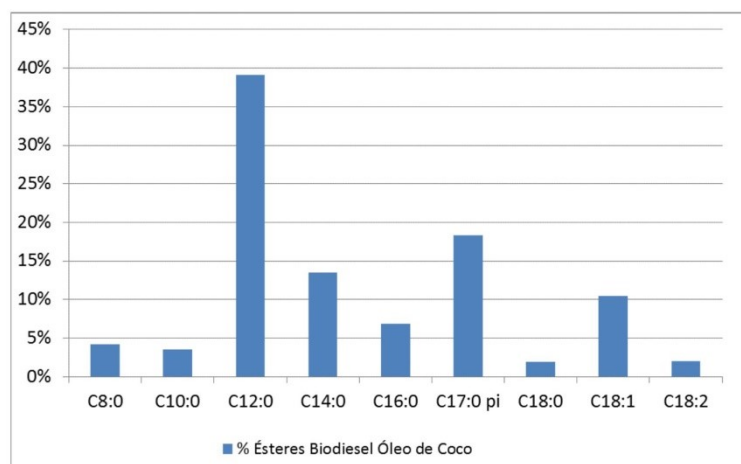


Gráfico 1. Porcentagem de ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia e insaturações.
Graphic 1. Percentage esters in the products obtained according to the chain length and unsaturation.

Através dos resultados obtidos verifica-se maior porcentagem de ésteres metílicos com doze carbonos, com 39%, 14% de ésteres com catorze carbonos e 4% com dez e oito carbonos cada, totalizando 61% de ésteres com cadeia carbônica menor ou igual a C14 que são adequadas para possível obtenção de bioquerosene. No Brasil e no mundo existe um interesse de aproveitar o potencial das fontes de energia por meio do uso de fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis, sendo o óleo de coco uma alternativa relevante.

CONCLUSÃO

A escolha do tipo de óleo é de fundamental importância para produção do biodiesel, e também na viabilidade do processo, as maiores concentrações de ésteres em relação ao tamanho da cadeia carbônica foram com C12, C14, C16 e C18:1, devido a composição do óleo de coco utilizado, que apresenta em sua composição os seguintes ácidos graxos, láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16) e oléico (C18:1).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Escola Técnica de Saúde (ESTES) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

REFERÊNCIAS

COSTA, V. L.; KOVALESKI, J. L.; ANDRADE JR, P. P.; COSTA, D. L.; MORSHEL, E. L.. **A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo.** Em: ADM 2011 – Congresso Internacional de Administração, 2011, Ponta Grossa. Congresso Internacional de Administração – ADM2011, 2011.

SANTOS, N. A. **Propriedades termooxidativas e de fluxo de Biodiesel de Babaçu Orbignya Phalerata.** João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado, 159p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO DO BIODIESEL DE
 ÓLEO PALMISTE PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE**

Luiz Vitor Leonardi Harter (PQ)¹, Matheus Cesar Azevedo Moura (IC)², José Domingos Fabris (PQ)³,
 Waldomiro Borges Neto (PQ)⁴, Luiz Márcio da Silva (TC)⁵, Douglas Queiroz Santos (PQ)⁶

¹vitorharter@yahoo.com.br, ²matheuscasmoura@hotmail.com, ³jdffabris@ufmg.br, ⁴wbn@iq.ufu.br, ⁵marcio.biomédico@yahoo.com.br,
⁶douglas.ufu@gmail.com

^{1,2,5,6}Universidade Federal de Uberlândia, Escola Técnica de Saúde, Av. Amazonas s/n, bloco 6X, Campus Umuarama, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.estes.ufu.br/>, (34) 3218-2773.

³Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Departamento de Química, 39100-000 Diamantina, Minas Gerais.

⁴Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.iq.ufu.br/>, (34) 3239-4143.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel via rota metilica do óleo de palmiste, por meio da reação de transesterificação. A composição dos ésteres metílicos para o biodiesel obtido foi, C8:0 – 5%, C10:0 – 4%, C12:0 – 37%, C14:0 – 13%, C16:0 – 6%, C17:0 – 23%, C18:0 – 2%, C18:1 – 9%, C18:2 – 2%. Foi realizada a destilação fracionada do biodiesel obtido com o objetivo de avaliar a eficiência do processo para utilização na obtenção de bioquerosene. O destilado apresentou a seguinte composição, C8:0 – 7%, C10:0 – 6%, C12:0 – 50%, C14:0 – 12%, C16:0 – 3%, C17:0 – 18%, C18:0 – 1%, C18:1 – 3%, C18:2 – 1%. Foi possível aumentar a concentração dos ésteres metílicos de 8 a 14 átomos de carbono presentes no biocombustível apresentando uma eficiência de 27,5%, já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição nos ésteres com eficiência de 39%. Portanto o processo de destilação fracionada apresentou capacidade na concentração dos ésteres de menor cadeia e de redução na concentração dos ésteres de maior cadeia, podendo assim, a destilação do biodiesel ser aplicada na obtenção do bioquerosene.

Palavras Chave: Bioquerosene, biocombustível, destilação fracionada.

ABSTRACT

*BIODIESEL DISTILLATION PROCESS EVALUATION USING OIL KERNELS IN OBTAINING
 BIOKEROSENE*

This study aimed to produce biodiesel via methyl route palm kernel oil, through the transesterification reaction. The composition of methyl esters for biodiesel was obtained, C8: 0 - 5% C10: 0 - 4% C12: 0 - 37%, C14: 0 - 13% C16: 0 - 6% C17: 0 - 23 %, C18: 0 - 2%, C18: 1-9% C18: 2 - 2%. Fractional distillation of biodiesel with the aim of evaluating the efficiency of the process for use in obtaining Biokerosene was performed. The distillate had the following composition, C8: 0 - 7%, C10: 0 - 6%, C12: 0 - 50%, C14: 0 - 12%, C16: 0 - 3% C17: 0 - 18% C18: 0-1% C18: 1-3% C18: 2-1%. It was possible to increase the concentration of methyl esters of 8 to 14 carbon atoms present in the biofuel having a 27.5% efficiency for the esters have from 16 to 18 carbon atoms in the esters was decreased with 39% efficiency. Therefore the fractional distillation process presented capacity in the esters concentration of lower chain and reduction in the concentration of higher chain esters, may thus be applied biodiesel distillation to obtain the Biokerosene.

Keywords: Biokerosene, biofuel, fractional distillation .

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel caracteriza-se pela utilização de uma fonte de óleo vegetal ou gordura animal, misturado a uma quantidade molar de álcool previamente estabelecida para deslocar a reação para a formação de produto, utilizando-se um catalisador, que pode ser alcalino ou ácido. A reação é denominada de transesterificação e produz alquil-ésteres de ácidos graxos, que constituem o biodiesel propriamente dito (ANP, 2014).

Considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, que define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turbinas e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP, 2011). O tecnólogo brasileiro Expedito Parente é autor da

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

primeira patente mundial de um processo de obtenção de biodiesel requerida em 1980, patente PI-8007957 (PARENTE, 2003).

Querosene de Aviação B-X (QAV B-X) é definido como combustível comercial composto de Querosene de Aviação Alternativo, conforme especificação da ANP, misturado em até 50%, em volume, ao Querosene de Aviação (QAV-1), no qual X representa a percentagem em volume de Querosene de Aviação Alternativo na mistura, que deverá atender a Tabela I do Regulamento Técnico ANP nº 06/2009, parte integrante da Resolução ANP nº 37, de 1º de dezembro de 2009, e à Tabela II do Regulamento Técnico ANP nº SN/2013, parte integrante desta Resolução (ANP, 2013).

Este trabalho tem como objetivo a produção de ésteres metílicos através de reações de transesterificação do óleo de palmiste, e realizar a destilação do biodiesel obtido para obtenção de bioquerosene, bem como a caracterização dos ésteres produzidos e separados pelo processo de destilação, utilizando a técnica analítica de cromatografia gasosa. Verificando assim o perfil de ácidos graxos nos produtos obtidos, avaliando a possibilidade da utilização dessa matéria-prima e processo de destilação, para produção de biodiesel e/ou bioquerosene.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel de óleo de palmiste foi obtido da seguinte forma, misturou-se 80 g de álcool metílico com 4 g de KOH (figura 1) em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 200 g de óleo de palmiste, em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada (figura 1), em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação. Na sequência foi feito o processo de separação e purificação do biodiesel produzido.

Após a obtenção do biodiesel o mesmo passou por processo de destilação fracionada (figura 2) para separação dos ésteres de cadeia carbônica entre 8 e 14.



Figura 1. Produção do biodiesel de Óleo de Palmiste.
Figure 1. Production of Palm Kernel Oil biodiesel.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015



Figura 2. Aparelho utilizado na destilação do biodiesel de Palmiste
Figure 2. Devices used in the distillation of biodiesel Palmiste

Metodologia: Norma Européia EN 14103

Cálculo do teor de ésteres em biodiesel:

$\text{Conc. ésteres} = \frac{\text{Área dos ésteres} \times \text{conc do padrão interno}}{\text{Área do padrão interno}}$

$\text{Teor de ésteres} = \text{conc ésteres} \times 100 / \text{conc do biodiesel}$

Preparação das amostras:

Nas amostras de biodiesel 1 (~10 mg) foram adicionados 1 ml de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 1,78 mg/ml como padrão interno (PI). Após agitação 1 µl desta solução foi injetada no cromatógrafo.

Cromatografia Gasosa

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820A (figura 3) equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15m x 0,25mm x 0,25µm com gradiente de temperatura: 70°C, 0min, 10°C/min até 220°C; injetor (split de 1/50) a 250°C e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (3 ml/min). Software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent).



Figura 3. Cromatógrafo a Gás HP7820A
Figure 3. Gas chromatograph HP7820A

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise cromatográfica dos produtos obtidos, foram encontrados os resultados apresentados na tabela 1, da porcentagem de ésteres metílicos no biodiesel e no respectivo destilado, em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

Tabela 1. Composição de ésteres de ácidos graxos nos produtos obtidos.

Table 1. Composition of fatty acid esters in the products obtained.

Composição	Biodiesel Óleo Palmiste	Destilado Biodiesel Óleo Palmiste
C8:0	5%	7%
C10:0	4%	6%
C12:0	37%	50%
C14:0	13%	12%
C16:0	6%	3%
C17:0	23%	18%
C18:0	2%	1%
C18:1	9%	3%
C18:2	2%	1%

Na tabela 2 são apresentados os somatórios das porcentagens de ésteres metílicos leves menores que C14 e os pesados maiores que C16.

Tabela 2. Porcentagem de ésteres leves e pesados antes e após a destilação e a eficiência da destilação na concentração de ésteres leves.

Table 2. Percent light and heavy esters before and after the distillation and the distillation efficiency of light to the concentration esters.

Somatório	Biodiesel	Destilado	Eficiência Destilação
C8, C10, C12, C14	59%	75%	28%
C16, C18, C18:1, C18:2	41%	25%	39%

O gráfico 1 representa a porcentagem dos ésteres metílicos constituintes dos produtos obtidos em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

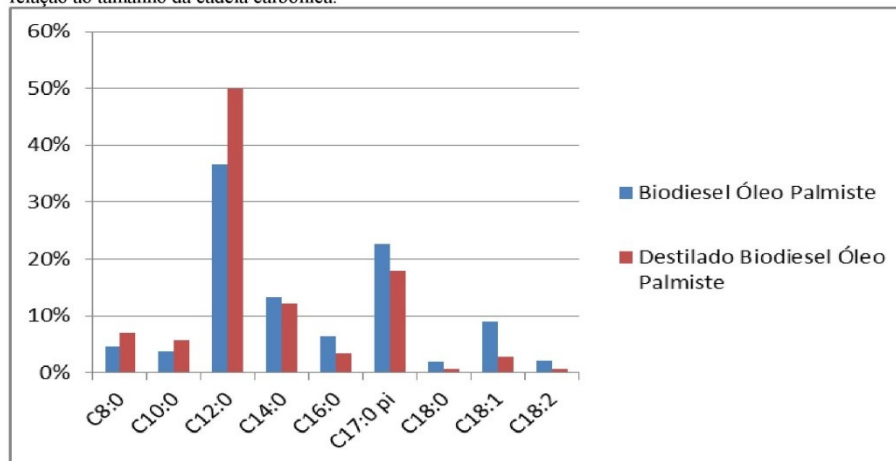


Gráfico 1. Porcentagem de ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia e insaturações.
Graphic 1. Percentage esters in the products obtained according to the chain length and unsaturation.

O gráfico 2 representa os somatórios das porcentagens de ésteres metílicos em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

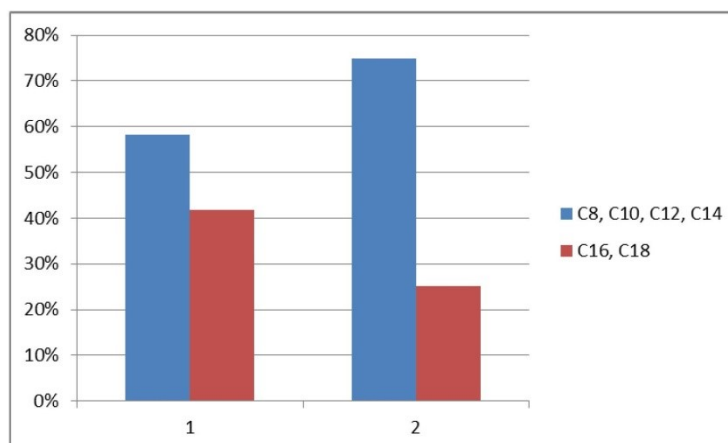


Gráfico 2. % Ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia (1-Biodiesel, 2-Destilado).
Graphic 2. % Esters in the products obtained in accordance with the size of the string (1-Biodiesel 2-distillate).

A partir das tabelas 1 e 2 e dos gráficos 1e 2 é possível verificar que houve um aumento na concentração dos ésteres metílicos no destilado em relação ao biodiesel produzido, com cadeia carbônica com 8, 10, 12 e 14 átomos de carbono de 59% e no destilado passou para 75%, e uma diminuição dos ésteres 16 e 18 átomos de carbono, com uma e duas insaturações, de 41% no biodiesel e 25% no destilado.

CONCLUSÃO

Por meio de um sistema de destilação fracionada de laboratório foi possível aumentar a concentração dos ésteres metílicos de 8 a 14 átomos de carbono presentes no biocombustível apresentando uma eficiência de 27,5%, já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição nos ésteres com eficiência de 39%. Portanto o processo de destilação fracionada apresentou capacidade na concentração dos ésteres de menor cadeia e de redução na concentração dos ésteres de maior cadeia, podendo assim, a destilação do biodiesel ser aplicada na obtenção do bioquerosene.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Escola Técnica de Saúde (ESTES) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Resolução No 20/2013. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_20.pdf>. Acesso: 18 de Março de 2015.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Resolução No 20/2013. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2011/lei%2012.490%20-%202011.xml>> Acesso: 18 de Março de 2015.

PARENTE, E. J.S. Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado. Primeira edição, Tecbio, Fortaleza, 2003. 68p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

**PROCESSO DESTILAÇÃO DE ESTERES METÍLICOS COM
 POSSIBILIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOQUERESENE**

Luiz Vitor Leonardi Harter (PQ)¹, Pedro Henrique Procópio Camacho (IC)², José Domingos Fabris (PQ)³,
 Waldomiro Borges Neto (PQ)⁴, Luiz Márcio da Silva (TC)⁵, Douglas Queiroz Santos (PQ)⁶

¹vitorharter@yahoo.com.br, ²pedro-procopio@hotmail.com, ³jdffabris@ufmg.br, ⁴wbn@iqfufu.ufu.br, ⁵márcio.biomédico@yahoo.com.br,
⁶douglas.ufu@gmail.com

^{1,2,5,6}Universidade Federal de Uberlândia, Escola Técnica de Saúde, Av. Amazonas s/n, bloco 6X, Campus Umuarama, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.estes.ufu.br/>, (34) 3218-2773.

³Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Departamento de Química, 39100-000 Diamantina, Minas Gerais.

⁴Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, 38408-100 Uberlândia, Minas Gerais, <http://www.iq.ufu.br/>, (34) 3239-4143.

RESUMO

Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia, capazes de substituir os derivados de petróleo e contribuir para a redução de emissões de gases de efeito estufa. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, obtido a partir da cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. O presente trabalho apresenta os resultados da análise de composição dos ésteres metílicos produzidos por reação de transesterificação do óleo de babaçu bem como do seu respectivo destilado, buscando verificar a eficiência do processo de destilação fracionada na purificação do produto. Os resultados encontrados para o biodiesel foram, C8:0 – 4%, C10:0 – 3%, C12:0 – 35%, C14:0 – 12%, C16:0 – 7%, C17:0 – 19%, C18:0 – 2%, C18:1 – 14%, C18:2 – 3%, já para o destilado do biodiesel os resultados foram, C8:0 – 4%, C10:0 – 4%, C12:0 – 42%, C14:0 – 13%, C16:0 – 7%, C17:0 – 17%, C18:0 – 2%, C18:1 – 10%, C18:2 – 2%.

Palavras Chave: Biocombustível, óleo de babaçu, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

*PROCESS EVALUATION OF BIODIESEL DISTILLATION, USING BABASSU OIL IN THE
 TRANSESTERIFICATION REACTION*

Pioneer worldwide in the use of biofuels, Brazil has achieved a desired position for many countries seeking renewable energy sources capable of replacing oil products and help reduce emissions of greenhouse gases. The two main liquid biofuels used in Brazil are ethanol, obtained from sugarcane, and increasing scale, biodiesel, which is produced from vegetable oils or animal fats and added to petroleum diesel in proportions variables. This paper presents the composition analysis results of methyl esters produced by transesterification reaction of babassu oil and their respective distilled, in order to verify the efficiency of the fractional distillation process in the product purification. The results for biodiesel were C8: 0-4% C10: 0-3% C12: 0-35% C14: 0-12% C16: 0-7% C17: 0-19% C18: 0-2% C18: 1-14% C18: 2-3%, since the distillate biodiesel results were C8: 0-4% C10: 0-4% C12: 0-42% C14: 0-13% C16: 0-7% C17: 0-17% C18: 0-2% C18: 1-10% C18: 2-2%.

Keywords: Biofuel, babassu oil, gas chromatography.

INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define-se biodiesel como um combustível renovável e biodegradável, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão, substituindo total ou parcialmente o óleo diesel de origem fóssil. O Art. 1º da resolução ANP Nº 14, DE 11.5.2012 estabelece que 5% em volume de biodiesel deve ser incorporado ao diesel comercial, consequentemente estimulando a produção industrial deste biocombustível (ANP: Biodiesel, 2013).

Estes combustíveis são denominados biocombustíveis por possuírem como fonte de obtenção uma matéria-prima renovável. Dois grandes exemplos difundidos no Brasil são o etanol derivado da cana-de-açúcar e o biodiesel derivado de óleos vegetais ou gorduras (Biodiesel Brasil, 2010).

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência, a cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (Biodiesel Brasil, 2010).

O biodiesel é uma alternativa interessante em relação aos combustíveis fósseis, porque o seu uso diminui significativamente a poluição atmosférica devido à emissão de substâncias como: CO_2 , SO_x e hidrocarbonetos aromáticos. Quanto ao aspecto social, o biodiesel abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando o produtor rural (Biodiesel Brasil, 2010).

Para fins de produção de biodiesel, o óleo de babaçu extraído das amêndoas, por ter composição predominante de triacilglicerídeos de ácidos láuricos, possui excelentes qualidades para a transesterificação devido à sua cadeia curta que interage mais efetivamente com o agente transesterificante, obtendo-se um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA et al., 2007).

Este trabalho tem como objetivo testar em laboratório o processo de destilação de biodiesel, produzido através de transesterificação de óleo de babaçu, verificando a eficiência na separação dos ésteres obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O biodiesel de óleo de babaçu foi obtido da seguinte forma, misturou-se 80 g de álcool metílico com 4 g de KOH (figura 1) em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 200 g de óleo de babaçu (figura 1), em agitação constante, sobre uma placa de agitação magnética. Essa mistura ficou por 50 minutos sendo agitada, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação. Na sequência foi feito o processo de separação e purificação do biodiesel produzido. Após a obtenção do biodiesel o mesmo passou por processo de destilação fracionada para separação dos ésteres de cadeia carbônica entre 8 e 14 (figura 2).



Figura 1. Materiais utilizados na produção do biodiesel de Óleo de Babaçu.
Figure 1. Materials used in the production of babassu oil biodiesel



Figura 2. Aparelho utilizado na destilação do biodiesel de babaçu
Figure 2. Devices used in the distillation of babassu biodiesel

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

Metodologia: Norma Européia EN 14103

Cálculo do teor de ésteres em biodiesel:

$\text{Conc ésteres} = \frac{\text{Área dos ésteres} \times \text{conc do padrão interno}}{\text{Área do padrão interno}}$

$\text{Teor de ésteres} = \frac{\text{conc ésteres} \times 100}{\text{conc do biodiesel}}$

Preparação das amostras:

Nas amostras de biodiesel 1 (~10 mg) foram adicionados 1 ml de uma solução de heptadecanoato de metila (C17:0) a 1,78 mg/ml como padrão interno (PI). Após agitação 1 µl desta solução foi injetada no cromatógrafo.

Cromatografia Gasosa

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna HP-INNOWAX (HP) 15m x 0,25mm x 0,25µm com gradiente de temperatura: 70°C, 0min, 10°C/min até 220°C; injetor (split de 1/50) a 250°C e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (3 ml/min). Software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent). Volume de injeção de 1 µl.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise cromatográfica dos produtos obtidos, foram encontrados os resultados apresentados na tabela 1, da porcentagem de ésteres metílicos no biodiesel e no respectivo destilado, em relação ao tamanho da cadeia carbônica.

Tabela 1. Porcentagem de ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia e insaturações.

Table 1. Percentage esters in the products obtained according to the chain length and unsaturation.

Composição	Biodiesel Óleo Babaçu	Destilado Biodiesel Óleo Babaçu
C8:0	4%	4%
C10:0	3%	4%
C12:0	35%	42%
C14:0	12%	13%
C16:0	7%	7%
C17:0	19%	17%
C18:0	2%	2%
C18:1	14%	10%
C18:2	3%	2%

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

10º CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA
 SÃO PAULO – SP – 15 A 16 DE JULHO DE 2015

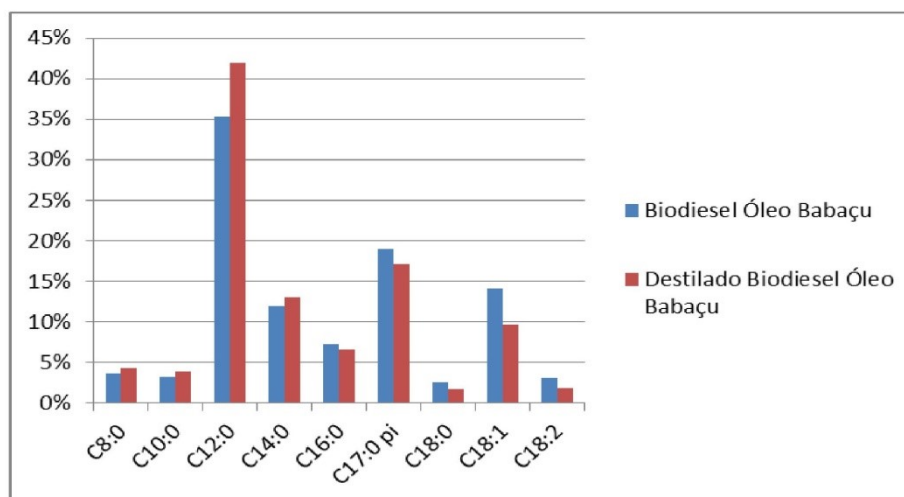


Gráfico 1. Percentagem de ésteres nos produtos obtidos de acordo com o tamanho da cadeia e insaturações.
Graphic 1. Percentage esters in the products obtained according to the chain length and unsaturation.

A partir da tabela 1 e gráfico 1 é possível verificar que houve um aumento na concentração dos ésteres metílicos no destilado em relação ao biodiesel, com cadeia carbônica com 10, 12 e 14 átomos de carbono e uma diminuição dos ésteres 17 e 18 átomos de carbono, com uma e duas insaturações. Sendo que para os ésteres com 8, 16 e 18:0 carbonos, a concentração permaneceu constante. Esses resultados são justificados, pois quanto maior a cadeia carbônica e presença de insaturações maior será o ponto de ebulição do éster.

CONCLUSÃO

Por meio de um sistema de destilação fracionada foi possível aumentar a concentração dos ésteres metílicos de 10, 12 e 14 átomos de carbono presentes no biocombustível e uma diminuição nos ésteres com 17, 18:1 e 18:2. Apresentando assim, uma eficiência de aproximadamente 17% na concentração dos ésteres com 8, 10, 12 e 14 átomos de carbono.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Escola Técnica de Saúde (ESTES) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Biodiesel – Introdução. 2012. Disponível em: <
http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 01 de Maio de 2015.

LIMA, J. R. O; SILVA, R. B.; SILVA, C. M. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, 30; 600, 2007.

BIODIESEL BRASIL. Biodiesel no Mundo. 2010. Disponível em: <
http://www.biodieselbrasil.com.br/biodiesel_mundo.asp> Acesso em: 10 de Abril de 2015



AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACAÚBA PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE

Luiz Vitor Leonardi Harter¹

Douglas Queiroz Santos²

José Domingos Fabris³

Carlos Cesar Nunes Caixeta⁴

Dhanúbia de Fátima Ferreira⁵

Eixo Temático: Energias Renováveis

Forma de Apresentação: Resultado de Pesquisa

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel via rota metílica do óleo de amêndoa de macaúba, por meio da reação de transesterificação, com posterior destilação, com o objetivo de obtenção de bioquerosene. Foi analisada a composição em relação aos ésteres metílicos do biodiesel e do destilado. Foi possível aumentar a concentração dos ésteres de 8 a 14 átomos de carbono presentes no biocombustível apresentando uma eficiência de 35,0% e para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição, com eficiência de 53,0%.

Palavras Chave: Bioquerosene; ésteres leves; macaúba.

INTRODUÇÃO

¹Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. vitorharter@yahoo.com.br

²Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. douglas.ufu@gmail.com ³Professor Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri. Departamento de Química. Diamantina, Minas Gerais. jdfabris@ufmg.br

⁴Aluno Escola Técnica de Saúde. Curso Controle Ambiental. Universidade Federal de Uberlândia. Campus Umuarama. carloscesarpax@yahoo.com.br

⁵Aluna Licenciatura em Química. Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. dhanubia_29@yahoo.com.br



O fruto da macaúba apresenta quatro partes distintas que, com o processamento, podem ser separadas em epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa. A amêndoa pode ser usada como fonte de matéria-prima para a extração de óleo, apresentando potencial comercial para aplicação em diferentes setores, incluindo a produção de biocombustível e na fabricação de sabão, além de ser útil para a indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia (CICOCINI, 2012).

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define-se biodiesel como um combustível renovável e biodegradável, produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão, substituindo total ou parcialmente o óleo diesel de origem fóssil. Atualmente o teor de biodiesel nas misturas com diesel encontra-se em 7%, conforme medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE, 2014).

Para fins de produção de biodiesel, o óleo de babaçu extraído das amêndoas, por ter composição predominante de triacilglicerídeos de ácidos láuricos (C12), semelhante ao óleo de amêndoa de macaúba, possui excelentes qualidades devido à sua cadeia curta, obtendo-se um biodiesel com propriedades físico-químicas interessantes para uso como combustível de aviação (PATENTE BR PI 0803465A2, 2011).

O combustível querosene de aviação (QAV) é um derivado de petróleo obtido por destilação direta com faixa de temperatura de 150 a 300°C. É constituído por hidrocarbonetos com número de átomos de carbono variando de 9 a 15, com a estrutura dos compostos orgânicos classificados como parafínicos e aromáticos (ANP, 2013 e ANP, 2014)

METODOLOGIA

O biodiesel foi obtido através da transesterificação metílica do óleo de amêndoa de macaúba, utilizando como catalisador o hidróxido de potássio. Na sequência realizou-se a separação e purificação do biodiesel produzido.

O biodiesel obtido passou por processo de destilação fracionada com o objetivo de separação dos ésteres de cadeia carbônica entre 8 e 14, gerando um único destilado. Foram colocados 800 mL de biodiesel no balão e destilando 60% desse volume.



A análise da composição do biodiesel produzido, do destilado e do resíduo de fundo do balão, em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8, C10, C12, C14, C16, C18 e C18:1, foram realizadas através de cromatografia gasosa. Em um Cromatógrafo a Gás HP7820A, equipado com detector por ionização de chama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição dos ésteres metílicos para o biodiesel foram: C8:0 – 5,2%, C10:0 – 3,45%, C12:0 – 42,04%, C14:0 – 8,99%, C16:0 – 6,96%, C18:0 e C18:1 – 32,56% e outros - 0,81%. O destilado apresentou a seguinte composição, C8:0 – 7,35%, C10:0 – 5,03%, C12:0 – 57,47%, C14:0 – 10,74%, C16:0 – 5,16%, C18:0 e C18:1 – 13,49% e outros – 0,77%. Já no resíduo de fundo, os valores encontrados foram, C12:0 – 4,58%, C14:0 – 4,14%, C16:0 – 9,63%, C18:0 e C18:1 – 79,76%.

Foi possível aumentar a concentração dos ésteres metílicos de 8 a 14 átomos de carbono. No biodiesel o somatório foi de 59,68% e para o destilado, foi de 80,59%, apresentando uma eficiência de 35,0%, já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição, no biodiesel o somatório foi de 39,52% e para o destilado, foi de 18,65%, apresentando eficiência de 53,0%. Portanto o processo de destilação fracionada apresentou capacidade na concentração dos ésteres de menor cadeia e de redução na concentração dos ésteres de maior cadeia, podendo assim, a destilação do biodiesel ser aplicada na obtenção do bioquerosene de aviação, para o transporte aéreo e o resíduo da destilação para o transporte terrestre, como biodiesel utilizando na mistura com o diesel. Ainda para o resíduo da destilação verifica-se um esgotamento nos ésteres C8 e C10, e pequena presença de C12 e C14, presença de 79,76% de C18 e C18:1.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados encontrados das composições do biodiesel e destilado, e das respectivas eficiências, verificou-se a viabilidade do uso do óleo de amêndoa de macaúba como matéria-prima para produção de biodiesel rico em ésteres leves. E o uso

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado



da destilação na obtenção de destilados mais concentrados nesses ésteres e com diminuição nos ésteres de maior cadeia, podendo assim, o destilado ser utilizado como combustível alternativo para aviação. Ainda o resíduo da destilação pode ser utilizado na mistura com o diesel, devido à presença de ésteres C18.

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica de Saúde (ESTES/UFU) pelo financiamento da pesquisa e à FAPEMIG pelo auxílio para participação no evento.

REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. **Resolução Nº 20/2013 e Nº 63/2014**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_20.pdf>. Acesso: 18 de Março de 2017.
- CICOCINI, G. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. 2012. 127 p. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) - Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2012.
- Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. **Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005**. Medida provisória nº 647, de 28 de maio de 2014.
- PATENTE BR PI 0803465A2 – **Bioqueresone e processo de obtenção do mesmo**, 2011.



ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES DESTILADAS DE BIODIESEL DE ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA

Luiz Vitor Leonardi Harter¹

Douglas Queiroz Santos²

José Domingos Fabris³

Wellington de Oliveira Cruz⁴

Flaysner Magayver Portela⁵

Eixo Temático: Energias Renováveis

Forma de Apresentação: Resultado de Pesquisa

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a composição das frações da destilação do biodiesel de amêndoa de macaúba. Os resultados da porcentagem de ésteres metílicos, em relação ao tamanho da cadeia carbônica para o biodiesel foi, C8: 5,2%, C10: 3,45%, C12: 42,04%, C14: 8,99%, C16: 6,96%, C18 e C18:1: 32,56% e outros: 0,81%. Na destilação em frações, observou-se nas primeiras uma maior riqueza em ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos. Da fração 01 a 04 o teor de C12 foi de 44,52 até 70,3%, sendo na fração 01 e 06 o teor foi de 56,92 e 31,35%.

Palavras Chave: Bioquerosene; destilação fracionada; macaúba.

INTRODUÇÃO

A palmeira macaúba é uma espécie nativa das florestas tropicais, podendo ser encontradas em diversas regiões. Dentre elas está o Cerrado, o qual ocupa 24% do

¹Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. vitorharter@yahoo.com.br ²Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. douglas.ufu@gmail.com

³Professor Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri. Departamento de Química. Diamantina, Minas Gerais. jdfabris@ufmg.br

⁴Professor Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. Campus Umuarama. welgtn@ufu.br

⁵Técnico Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. Campus Umuarama. magayver@ufu.br



território brasileiro e é responsável por uma demanda de 5% da biodiversidade do planeta (IBRAM, 2014).

Os óleos da polpa e amêndoa têm potencial comercial para aplicação em diferentes setores, incluindo a produção de biocombustível e na fabricação de sabão, além de ser útil para a indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia (CICOCINI, 2012).

Considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, que define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP, 2011).

O Querosene de Aviação B-X (QAV B-X) é definido como combustível comercial composto de Querosene de Aviação Alternativo, conforme especificação da ANP, misturado em até 50%, em volume, ao Querosene de Aviação (QAV-1), no qual X representa a percentagem em volume de Querosene de Aviação Alternativo na mistura, que deverá atender as especificações previstas nas resoluções 20 de 2013 e 63 de 2014 da ANP (ANP 2013 e ANP 2014).

METODOLOGIA

A produção do biodiesel de óleo de amêndoa de macaúba foi realizada através da reação de 160 g de álcool metílico, 8 g de KOH e 400 g de óleo de amêndoa de macaúba, em agitação por 50 minutos, para ocorrer à reação de transesterificação. Foi feito o processo de separação e purificação do biodiesel produzido.

O biodiesel passou por processo de destilação fracionada para separação dos ésteres com diferentes tamanhos de cadeia (C8 a C18:1). Foram colocados 250 mL para destilar, separando 06 frações de 25 mL cada, correspondendo a 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação.

A análise da composição do biodiesel produzido e das 06 frações destiladas, em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8, C10, C12, C14,



C16, C18 e C18:1, foram realizadas através de cromatografia gasosa. Em um Cromatógrafo a Gás HP7820A, equipado com detector por ionização de chama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise cromatográfica dos produtos obtidos, foram encontrados os resultados da porcentagem de ésteres metílicos, em relação ao tamanho da cadeia carbônica. Para o biodiesel, C8:0 – 5,2%, C10:0 – 3,45%, C12:0 – 42,04%, C14:0 – 8,99%, C16:0 – 6,96%, C18:0 e C18:1 – 32,56%, outros – 0,81%. Na destilação em frações, observou-se nas primeiras uma maior riqueza em ésteres de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos. O C8 e C10 os maiores teores foram encontrados na fração 01; 37,37% e 10,84%, respectivamente, nas demais frações houve um declínio chegando a 0,26% na fração 06, para os dois ésteres (C8 e C10). Da fração 01 a fração 04 o teor de C12, os valores foram, 44,52%; 68,14; 73,8 e 70,3%, sendo na quinta e sexta fração o teor encontrado de 56,92% e 31,35%, respectivamente. O C14 variou de 2,13% a 15, 05%. Para o C16, o teor variou de 0,75% a 13,13%. Já para o C18 e C18:1, apresentou teor de 1,47% na fração 01 e 17,73% e 37,07%, na quinta e sexta fração.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da análise dos resultados pode-se determinar que o ponto para realizar o corte da destilação seria entre a fração 05 e 06, pois na fração 06 o teor de C12 começa a diminuir e o de C18 a aumentar. Assim o destilado recolhido ficaria entre 50 e 60% do total de biodiesel disponibilizado para a destilação, para uma melhor separação dos ésteres de cadeia curta (C8, C10, C12 e C14) de interesse para uso como bioquerosene de aviação.

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica de Saúde (ESTES/UFU) pelo financiamento da pesquisa e à FAPEMIG pelo auxílio para participação no evento.

REFERÊNCIAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado



ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. **Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso: 12 de Junho de 2017.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. **Resolução Nº 20/2013 e Nº 63/2014**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Resolucao_20.pdf>. Acesso: 10 de Junho de 2017.

CICOCINI, G. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. 2012. 127 p. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) - Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2012.

IBRAM – Instituto Brasília Ambiental. **Bioma Cerrado**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://www.ibram.df.gov.br/informações/meio-ambiente/bioma-cerrado.html>>. Acesso em: 28 set. 2016.



AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMISTE PARA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE

Luiz Vitor Leonardi Harter¹

Douglas Queiroz Santos²

José Domingos Fabris³

Waldomiro Borges Neto⁴

Juliana Quierati da Silva⁵

Eixo Temático: Energias Renováveis

Forma de Apresentação: Resultado de Pesquisa

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel via rota metílica do óleo de palmiste, por meio da reação de transesterificação, com posterior destilação, com o objetivo de obtenção de bioquerosene. Foi analisada a composição em relação aos ésteres metílicos do biodiesel, do destilado e resíduo de fundo. Foi possível aumentar a concentração dos ésteres de 8 a 14 átomos de carbono presentes no biocombustível apresentando uma eficiência de 11,5% e para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição, com eficiência de 31,0%.

Palavras Chave: Bioquerosene; ésteres leves; palmiste.

INTRODUÇÃO

Os frutos da palmeira *Elaeis guineensis*, são coquinhos ovoides amarelos ou cor-de-laranja, de tamanho variável e contém sementes ou amêndoas. Esses frutos

¹Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. vitorharter@yahoo.com.br ²Professor Universidade Federal de Uberlândia. Escola Técnica de Saúde. Campus Umuarama. douglas.ufu@gmail.com

³Professor Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri. Departamento de Química. Diamantina, Minas Gerais. jdfabris@ufmg.br

⁴Professor Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. Campus Umuarama. wbn@iqufu.ufu.br

⁵Aluna Mestrado Biocombustíveis. Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Química. Campus Umuarama. juliana.quierati@gmail.com



produzem dois tipos de óleos: azeite de dendê, ou óleo de palma como é conhecido no mercado internacional, que deriva do mesocarpo do fruto, e o óleo de palmiste que provém da amêndoa do fruto. (BRASIL, 2017 a, BRASIL, 2017 b).

O óleo de palmiste é composto principalmente por ácido láurico (C12, 47%) e ácido mirístico (C14, 16%) e assemelha-se ao óleo de coco, tanto na aparência como na composição de ácidos graxos (MALASIAN PALM OIL COUNCIL, 2017).

Considerando o disposto na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, que define bioquerosene de aviação como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil (ANP, 2011).

O tecnólogo brasileiro Expedito Parente é autor da primeira patente mundial de um processo de obtenção de biodiesel requerida em 1980, patente PI-8007957 (PARENTE, 2003).

METODOLOGIA

O biodiesel de óleo de palmiste foi obtido misturando-se 160 g de álcool metílico com 8 g de KOH em agitação constante até a homogeneização completa formando o metóxido de potássio. Com o metóxido de potássio formado, acrescentou-se 400 g de óleo de palmiste, em agitação constante por 50 minutos, em temperatura ambiente, para ocorrer à reação de transesterificação. Na sequência foi feito o processo de separação e purificação do biodiesel produzido.

O biodiesel obtido passou por processo de destilação fracionada para separação dos ésteres de cadeia carbônica entre 8 e 14. Foram colocados 800 mL no balão de destilação e recolhido 480 mL de destilado.

A análise da composição do biodiesel produzido, do destilado e do resíduo de fundo do balão, em relação ao tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres formados, de C8, C10, C12, C14, C16, C18 e C18:1, foram realizadas através de cromatografia gasosa. Em um Cromatógrafo a Gás HP7820A, equipado com detector por ionização de chama.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição dos ésteres metílicos para o biodiesel foram: C8:0 – 1,39%, C10:0 – 1,82%, C12:0 – 55,53%, C14:0 – 14,12%, C16:0 – 7,04%, C18:0 e C18:1 – 20,11%. O destilado apresentou a seguinte composição, C8:0 – 7,40%, C10:0 – 5,07%, C12:0 – 57,91%, C14:0 – 10,82%, C16:0 – 5,20%, C18:0 e C18:1 – 13,59%. Já no resíduo de fundo, os valores encontrados foram, C12:0 – 10,90%, C14:0 – 11,89%, C16:0 – 15,24%, C18:0 e C18:1 – 61,97%.

Foi possível aumentar a concentração dos ésteres metílicos de 8 a 14 átomos de carbono. No biodiesel o somatório foi de 72,85% e para o destilado, foi de 81,21%, apresentando uma eficiência de 11,50%. Já para os ésteres de 16 a 18 átomos de carbono ocorreu uma diminuição, no biodiesel o somatório foi de 27,15% e para o destilado, foi de 18,65%, apresentando eficiência de 31,0%. Ainda para o resíduo da destilação verifica-se um esgotamento nos ésteres C8 e C10, 10,9% de C12, 11,89% de C14, 15,24% de C16 e 61,97% de C18 e C18:1.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A destilação fracionada apresentou melhor eficiência na redução dos ésteres de maior cadeia carbônica, em relação ao aumento dos ésteres de menor cadeia. Observa-se que no resíduo de fundo ainda existem teores de C12 e C14, ainda consideráveis, porém se aumentar o volume de destilado recolhido, os valores de C18 e C18:1, possivelmente iriam aumentar, prejudicando assim a qualidade do destilado em relação a sua posterior aplicação para uso como bioquerosene de aviação.

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica de Saúde (ESTES/UFU) pelo financiamento da pesquisa e à FAPEMIG pelo auxílio para participação no evento.

REFERÊNCIAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado



BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento. **Dendeicultura da Bahia**. Documento Técnico, Bahia-Sergipe, p. 1 agosto, 2006. Disponível em <<http://www.culturasregionais.ufba.br/cultura-dend%C3%AA.doc>>. Acesso em: 05 de maio de 2017 a.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) – **Dendê**. Disponível em: <<http://www.cpaa.embrapa.br/portfolio/sistemadeproducao/dende/index.htm>>. Acesso em: 20 de setembro de 2015 b.

MALASIAN PALM OIL COUNCIL –MPOC – **Basic Background Information about Palm Oil, Malasian**-1991. Disponível em <http://mpoc.mls>. Acesso em: 10 de junho de 2017.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso: 22 de Junho de 2017.

PARENTE, E. J.S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Primeira edição, Tecbio, Fortaleza, 2003. 68p.



**DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FULGOR DE BIODIESEL
DERIVADO DE ÓLEO DE PALMISTE (*Elaeis guineenses*) E MACAÚBA
(*Acrocomia aculeata*) E SEUS DESTILADOS**

Lucas Rodrigues¹

Luiz Vitor Leonardi Harter²

Douglas Queiroz Santos³

Aníbal Abado Ladir⁴

José Domingos Fabris⁵

Eixo temático: Energias Renováveis

Forma de apresentação: Resultado de Pesquisa

Resumo

O biodiesel se mostra como alternativa ao uso de combustíveis fósseis por ser biodegradável e renovável, e a determinação de seus parâmetros é essencial em sua análise de qualidade. O presente trabalho tem como objetivo a determinação do ponto de fulgor através da metodologia de vaso aberto Cleveland de amostras de biodiesel e seus destilados, produzidos a partir de óleo de palmiste e de óleo de macaúba. Os resultados apresentaram indícios de contaminação com o álcool na maioria das amostras de biocombustível, ainda após destilação.

Palavras Chave: Biodiesel; Palmiste; Macaúba; Ponto; Fulgor.

INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais fontes geradoras de CO₂, considerado o maior responsável pelo agravamento do efeito estufa. Para controlar tal geração, uma das principais ações mitigantes adotadas mundialmente vem sendo a queima alternativa de combustíveis oriundos de fontes renováveis. O biodiesel, definido como um combustível renovável e biodegradável produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão pela Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, vem sendo testado em vários países como uma alternativa para a utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia, principalmente no setor de transporte.

Alguns parâmetros são usados para a determinação da qualidade do biodiesel e um deles é o seu ponto de fulgor, que é a menor temperatura na qual um líquido libera vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Tal parâmetro é de suma importância no que se refere à segurança de transporte e armazenamento, já que o biodiesel

¹Aluno do curso de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, lucas.rodrigues@ufu.br

²Prof. da Escola Técnica de Saúde da Universidade Federal de Uberlândia, vitorharter@yahoo.com.br

³Prof. da Escola Técnica de Saúde da Universidade Federal de Uberlândia, quimicodouglas@yahoo.com.br

⁴Técnico de Laboratório em Química da Universidade Federal de Uberlândia, gariba55@gmail.com

⁵Prof. da Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, jdfabris@ufmg.br



puro possui valor de ponto de fulgor próximo a 170 °C e pequenas quantidades de álcool são suficientes para alteração considerável neste valor. Caso as transesterificações dos óleos forem realizadas com metanol, esta atenção torna-se ainda mais importante pelo fato deste álcool ser altamente inflamável e tóxico.¹

Portanto, torna-se importante a determinação do ponto de fulgor do biodiesel, independente de sua origem, para a verificação de contaminação por álcoois. No entanto, segundo a RANP 07/08, a análise de teor de álcoois fica descartada quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C.²

Dois dos óleos alternativos para a queima de combustíveis fósseis, utilizados na produção de biodiesel, são os provenientes da amêndoa de duas espécies vegetais, o dendezeiro e a macaúba, por estes ocorrerem em todo o país, principalmente no Nordeste e nas regiões de Vereda. Tais foram as matérias primas dos biocombustíveis submetidos à análise de ponto de fulgor neste trabalho.

METODOLOGIA

O método utilizado foi o Cleveland, que consiste na determinação do ponto de fulgor de líquidos combustíveis em vaso aberto, realizado em aparato semiautomático, seguindo a norma ASTM D93. Neste procedimento, uma alíquota de 65 mL de biodiesel é aquecida em vaso aberto; a partir de 50 °C, a taxa de aquecimento é controlada e fixada a 5 a 6 °C/min, com aplicação periódica de chama, controlada pelo próprio aparelho, e a temperatura observada por meio de um termômetro de faixa apropriada. O ponto de fulgor determinado é a temperatura na qual foi observada combustão dos vapores liberados, que cessa rapidamente. Com a degradação das amostras, estas são destinadas a descarte apropriado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o biocombustível produzido do óleo de palmiste, a amostra de biodiesel apresentou valor de ponto de fulgor de 127,4 °C e seu destilado 120,0 °C; a separação do destilado em frações ao longo da corrida da destilação, totalizando seis, obtiveram leituras de temperatura de 103,2, 104,4, 118,6, 123,0, 131,5 e 134,2°C, respectivamente, na cidade de Uberlândia, Minas Gerais.

Enquanto que para o biocombustível do óleo de macaúba, a amostra de biodiesel apresentou valor de ponto de fulgor de 119,5 °C e seu destilado 113,0 °C; a separação do destilado em frações ao longo da corrida da destilação, totalizando seis, obtiveram leituras de temperatura de 89,1, 100,9, 104,0, 119,4, 127,1 e 137,1 °C, respectivamente, no mesmo laboratório.

Os valores crescentes de ponto de fulgor das frações de destilado das amostras de biodiesel indicam pureza gradativa, já que o biodiesel puro tem valores de ponto de fulgor próximos a 170 °C.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os óleos de palmiste e de macaúba apresentam-se como uma alternativa para a produção de biodiesel por suas espécies de origem serem abundantes na flora brasileira, sendo



o dendezeiro, matéria prima do óleo de palmiste, presente principalmente na região Nordeste do Brasil³; e a macaúba presente em todas as regiões do país.⁴

Nota-se, ainda, que apenas as duas últimas frações do destilado do biodiesel de palmiste e a última fração do destilado de macaúba apresentaram valores de ponto de fulgor acima de 130 °C. Assim, segundo a RANP 07/08, faz-se necessária a análise de contaminação das amostras de biodiesel por metanol, álcool utilizado em suas sínteses.

AGRADECIMENTOS

À Escola Técnica de Saúde (ESTES/UFU) pelo financiamento da pesquisa e à FAPEMIG pelo auxílio para participação no evento.

REFERÊNCIAS

- ¹LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**. v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No6_1596_43-RV08446.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2017.
- ²BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 mar. 2008. Seção 1, p. 38. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=20/03/2008&jornal=1&pagina=38&totalArquivos=108>>. Acesso em: 17. Jul. 2017.
- ³LEITMAN, P. et al. *Elaeis guineenses* Jacq. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB22138>>. Acesso em: 17 jul. 2017.
- ⁴LEITMAN, P. et al. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB15663>>. Acesso em: 17 jul. 2017.
-

ANEXO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

Anexo 1 - Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1), ANP nº37

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	-	claro, límpido e isento de água não dissolvida	Visual	Visual D4176 (Procedimento 1)
		material sólido à temperatur a ambiente		
Cor	-	Anotar	14921	D156
			-	D6045
Partículas contaminantes, máx.	mg L ⁻¹	1,0	-	D5452
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx. mg	KOH g ⁻¹	0,015	-	D3242
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0	14932	D1319
Aromáticos totais, máx.	% volume	26,5	-	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	6563	D1266
			-	D2622
			14533	D4294
			-	D5453
Enxofre mercaptídico, máx. ou,	% massa	0,0030	6298	D3227
Ensaio Doctor	-	negativo	14642	D4952
Componentes na expedição da refinaria produtora				
Fração hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação	°C		9619	D86
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		anotar		
10% vol. recuperados, máx.		205,0		

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

50% vol. recuperados		anotar		
90% vol. recuperados		anotar		
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0		
Resíduo, máx.	% volume	1,5		
Perda, máx.	% volume	1,5		
Ponto de fulgor, mín.	°C	40,0 ou 38,0	7974 -	D56 D3828
Massa específica a 20°C	kg m ⁻³	771,3	7148	D1298
		-	14065	D4052
		836,6		
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx	°C	- 47	7975 - - -	D2386 (9) D5972 D7153 D7154
Viscosidade a -20°C, máx.	mm ² s ⁻¹	8,0	10441	D445
COMBUSTÃO				
Poder calorífico inferior, mín.	MJ kg ⁻¹	42,80	-	D4529 D3338 D4809
Ponto de fuligem, mín. ou Ponto de fuligem, mín. e Naftalenos, máx.	mm mm % volume	25,0 19,0 3,00	11909 -	D1322 D1840
CORROSÃO				
Corrosividade à prata, máx.		1	-	
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.		1	14359	D130
ESTABILIDADE				
Estabilidade térmica a 260°C			-	D3241
queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	-
depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de cor anormal ou de	-	-

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis - Doutorado

		pavão)		
CONTAMINANTES				
Goma atual, máx.	mg/100 mL	7	14525	D381
Índice de separação de água, MSEP			-	D3948
com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70		
sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85		
CONDUTIVIDADE				
Condutividade elétrica	pS/m	50 - 600	-	D2624
LUBRICIDADE				
Lubricidade, BOCLE máx.	mm	0,85	-	D5001
ADITIVOS				
Antioxidante	mg L ⁻¹	17,0 - 24,0	-	-
Desativador de metal, máx.	mg L ⁻¹	5,7	-	-
Dissipador de cargas estáticas, máx.	mg L ⁻¹	5,0	-	-
Inibidor de formação de gelo	% volume	0,10 - 0,15	-	-
Detector de vazamentos, máx.	mg kg ⁻¹	1,0	-	-
Melhorador da lubricidade		(22)	-	-

Fonte: Resolução ANP nº37, 2009
