

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Leonardo Gomes de Abreu

**ÓLEO DE BABAÇU:
uma plataforma para obtenção de biocombustíveis**

Belo Horizonte
2023

UFMG/ICEx/DQ. 1.584

D. 859

Leonardo Gomes de Abreu

**ÓLEO DE BABAÇU:
uma plataforma para obtenção de biocombustíveis**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Patricia A. Robles-Azocar

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

A162o Abreu, Leonardo Gomes de.
2023 Óleo de babaçu [manuscrito] : uma plataforma para obtenção de biocombustíveis /
D Leonardo Gomes de Abreu. 2023.
93 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Patricia Alejandra Robles-Azocar.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 82-90.

Anexos: f. 91-93.

1. Óleos vegetais como combustível – Teses. 2. Babaçu – Teses. 3. Óleo de babaçu – Teses. 4. Biocombustíveis – Teses. 5. Ésteres – Teses. 6. Ácidos graxos – Teses. 7. Hidrocarbonetos – Teses. 8. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 9. Cromatografia de gás – Teses. 10. Catalisadores – Teses. 11. Rutênio – Teses. 12. Raios X – Difração – Teses. I. Robles-Azocar, Patricia Alejandra, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Óleo de Babaçu: Uma Plataforma para Obtenção de Biocombustíveis"

Leonardo Gomes de Abreu

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Patrícia Alejandra Robles -Azocar - Orientadora
UFMG

Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 15 de dezembro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Patrícia Alejandra Robles Azocar**, Professora do Magistério Superior, em 18/12/2023, às 10:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima**, Professor do Magistério Superior, em 18/12/2023, às 10:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vânia Márcia Duarte Pasa**, Professora do Magistério Superior, em 18/12/2023, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2893722** e o código CRC **E1E0C184**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Soraya e Laércio, lembro de vocês com muita alegria pois é assim que vocês gostariam de serem lembrados. Dedico-lhes esta conquista em reconhecimento a todo amor que recebi enquanto foi possível, vocês continuam presentes comigo em cada momento da minha vida.

Aos meus avós Ney e Zizi, ao meu irmão Bernardo, à minha cunhada Yasmine e aos meus sobrinhos Benício e Bento por sempre torcerem pelo meu sucesso e a minha busca de ser cada vez melhor. À toda minha família que sempre se prontifica em ajudar e comemorar minhas vitórias.

À minha orientadora Patricia Robles por sempre estar disponível para nos ajudar em todas as etapas do trabalho, por colaborar com meu desenvolvimento acadêmico e pessoal, por ser uma verdadeira líder, que trabalha lado a lado com seus alunos.

Aos amigos do laboratório CATTEC que dividimos muitos momentos Denner, Rafaela, Alexandre, Leandro, Felipe, Lorena, Leonardo e Natália. Aos amigos do laboratório 108, Júlia, Gabi, Ítalo, Fabiana, Víctor, e todos demais. Em especial Yuri e Natália que sempre me ajudaram no meu treinamento e tiraram dúvidas. Aos funcionários do LEC que me ajudaram muito no meu trabalho Poliana, Luciana, Sônia, Alessandra e todos demais.

À Vanya Pasa por ser uma professora muito inspiradora, promover debates enriquecedores e ser a referência do LEC. Ao Henrique que me apresentou ao LEC e sempre foi paciente e solícito em ajudar no desenvolvimento do projeto. A todos professores do LEC que participaram das reuniões e discussões do grupo. Aos professores da UFMG que ajudaram na minha formação. Aos professores da UFOP que consolidaram minha base na graduação.

Aos meus amigos de BH que me acolheram na capital Wallace, João Vítor, Larissa e em especial Rafael que é meu parceiro para todos os momentos. Aos amigos de Manhuaçu Victória, Vitória, Bê, Padme, Caio. Ao Gabriel pelas ilustrações. Todos vocês são muito importantes para mim!

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, à Agência Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH ANP/MCT, pela bolsa de estudos para execução deste projeto.

“Cada um dos grãos dessa pedra, cada clarão mineral dessa montanha cheia de noite, só para ele forma um mundo. A própria luta em direção aos cimos é suficiente para preencher um coração humano.

É preciso imaginar Sísifo feliz.”

(Albert Camus, O mito de Sísifo)

RESUMO

Os combustíveis *drop-in* são os representantes da classe dos biocombustíveis que mais se assemelham aos combustíveis de origem fóssil devido à sua composição química, podendo citar o bioquerosene de aviação (BioQAV). Atualmente existem sete rotas certificadas e a rota de Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos (HEFA) é a mais promissora do ponto de vista industrial. A rota HEFA utiliza como matéria-prima óleos vegetais e gordura animal para obtenção de bio-hidrocarbonetos. Neste trabalho, foi utilizado o óleo de babaçu como matéria-prima por ser um óleo vegetal de cadeia hidrocarbônica curta e dispensar etapas sequenciais como o hidrocraqueamento para se enquadrar na faixa do BioQAV. O óleo de babaçu foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e por cromatografia a gás. Além disso, foram realizados ensaios para determinar os índices de acidez, a densidade relativa e perfil graxo. Foram preparados catalisadores de rutênio monometálico, bimetálico e bifuncional pelo método sol-gel, o catalisador Ru/SiO₂ e RuSn/SiO₂ foram caracterizados por difração de raios X, redução à temperatura programada, isoterma de adsorção/dessorção de N₂ BET e distribuição de poros BJH. Foram realizadas reações em batelada em reator Parr 4348, com o óleo de babaçu, quatro catalisadores, temperatura variando 300 – 350 °C, pressão de H₂ variando 20 – 30 bar, tempo de reação variando 1h15 – 3h30, rpm 150. A conversão do produto líquido de todas as reações foi superior a 85%. O produto mais promissor foi obtido com o catalisador Ru/SiO₂ a 350 °C, 30 bar H₂, 2h30, a conversão do produto líquido foi de 98% e a seletividade para BioQAV foi de 72%. As propriedades físico-químicas analisadas estão de acordo com a norma ASTM D7566 com exceção do ponto de congelamento. Foi realizado o coprocessamento do óleo de babaçu e α -pineno na proporção 1:1, a reação foi feita a 350 °C, 30 bar H₂, 2h30, a conversão do produto líquido foi de 99,5% em bio-hidrocarbonetos e seletividade para BioQAV de 89%. Assim, o trabalho realizado demonstrou a viabilidade técnica de se preparar bioquerosene a partir de óleo vegetal.

Palavras-chave: Hidrodesoxigenação; Óleos Vegetais; Babaçu; Biocombustíveis.

ABSTRACT

Drop-in fuels represent the class of biofuels that most closely resemble fossil fuels due to their chemical composition, with aviation bio-kerosene (BioQAV) being a notable example. Currently, there are seven certified routes, and the Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids (HEFA) route is the most promising from an industrial perspective. The HEFA route uses vegetable oils and animal fats as raw materials to produce bio-hydrocarbons. In this study, babassu oil was chosen as the raw material due to its short hydrocarbon chain, eliminating sequential steps like hydrocracking to fit within the BioQAV range. Babassu oil was characterized using infrared spectroscopy and gas chromatography. Additionally, tests were conducted to determine acidity indices, relative density, and fatty acid profiles. Ruthenium monometallic, bimetallic, and bifunctional catalysts were prepared using the sol-gel method. The Ru/SiO₂ and RuSn/SiO₂ catalysts were characterized by X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, N₂ BET adsorption/desorption isotherm, and BJH pore size distribution. Batch reactions were carried out in a Parr 4348 reactor using babassu oil, four catalysts, a temperature range of 300 to 350 °C, H₂ pressure ranging from 20 to 30 bar, reaction time varying from 1h15 to 3h30, and 150 rpm. The conversion of the liquid product in all reactions was above 85%. The most promising product was obtained with the Ru/SiO₂ catalyst at 350 °C, 30 bar H₂, 2h30 reaction time, with a liquid product conversion of 98% and BioQAV selectivity of 72%. The analyzed physicochemical properties are in accordance with ASTM D75566 standards, except for the freezing point. Coprocessing of babassu oil and α-pinene in a 1:1 ratio was conducted at 350 °C, 30 bar H₂, for 2h30, resulting in a liquid product conversion of 99.5% to bio-hydrocarbons, with a BioQAV selectivity of 89%. Thus, this study demonstrated the technical feasibility of producing bio-kerosene from vegetable oil.

Keywords: Hydrodeoxygenation; Vegetable Oils; Babassu; Biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de produção do querosene de aviação. (Fonte: Petrobras, 2021, Adaptado). ...21	21
Figura 2.2 - Exemplo de hidrocarboneto do tipo alcano, isoalcano, naftênico e aromático. (Fonte: Autor).....21	21
Figura 2.3 – Esquema geral do motor aeronáutico (Fonte: Petrobras, 2021).....23	23
Figura 2.4 – Câmara de Combustão (Fonte: Farah, 2012).....24	24
Figura 2.5 – Esquema do de querosene de aviação (Fonte: Petrobras, 2021, Adaptada).....24	24
Figura 2.6 - emissões diretas de CO ₂ provenientes da combustão de querosene de aviação fóssil; as emissões de querosene de aviação de origem biológica são contabilizadas como emissões líquidas zero, de acordo com a contabilidade da UNFCCC (Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima) (Fonte: IEA, 2023, Adaptado).25	25
Figura 2.7 - Evolução do preço mensal do galão de combustível para jato em real brasileiro (Fonte: IEA, 2023, Adaptado).25	25
Figura 2.8 – Corte transversal (a) e longitudinal (b) do coco babaçu. Componentes da parte externa para mais interna: a – epicarpo, b – mesocarpo, c – endocarpo e d – caroço. (Fonte: Teixeira, 2008, Adaptado)34	34
Figura 5.1.1 - Curvas TGA (perda de massa) e DrTGA (derivada da perda de massa) em atmosfera de N ₂ do óleo de babaçu.....52	52
Figura 5.1.2 – Cromatograma do produto da transesterificação do óleo de babaçu.53	53
Figura 5.1.3 - Difração de raios X dos catalisadores de rutênio. Fonte: Cu (30 kV, 30 mA, $\lambda=0,154$ nm).54	54
Figura 5.1.4 - Redução à temperatura programada dos materiais calcinados.54	54
Figura 5.1.5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ BET (a) e distribuição de poros BJH (b) dos catalisadores.....55	55
Figura 5.2 - Espectro IV do produto da reação utilizado o catalisador SnRu/SiO ₂ e do óleo de babaçu.56	56
Figura 5.3 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador SnRu/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 18 e 33 minutos. * indica compostos oxigenados.....57	57
Figura 5.4 - a) Distribuição dos produtos da reação SnRu01 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação SnRu01 a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30.58	58

Figura 5.5 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador RuSn/SiO ₂ . (RuSn01: 350°C/ 30 bar H ₂ / 3h30; RuSn02: 350°C/ 20 bar H ₂ / 3h30; RuSn03: 300°C/ 30 bar H ₂ / 3h30; RuSn04: 350°C/ 30 bar H ₂ / 2h30).	59
Figura 5.6 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador RuSn/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 3h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 18 e 33 minutos.	60
Figura 5.7 - a) Distribuição dos produtos da reação RuSn01 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação RuSn01 a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 3h30.	61
Figura 5.8 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador RuHPW/SiO ₂ (RuHPW01: 350°C/ 30 bar H ₂ / 1h15; RuHPW02: 350°C/ 30 bar H ₂ / 2h45).	63
Figura 5.9 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador RuHPW/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h45. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 30 e 62 minutos.	64
Figura 5.10 - a) Distribuição dos produtos da reação RuHPW02 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação RuHPW02 a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h45.	65
Figura 5.11 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador Ru/SiO ₂ . (Ru01: 350°C/ 30 bar H ₂ / 3h30; Ru02: 350°C/ 20 bar H ₂ / 3h30; Ru03: 300°C/ 30 bar H ₂ / 3h30; Ru 04: 350°C/ 30 bar H ₂ / 2h30).	66
Figura 5.12 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador Ru/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 29 e 31 minutos.	67
Figura 5.13 - a) Distribuição dos produtos da reação Ru01 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação Ru01 a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30.	67
Figura 5.14 - Espectro IV dos produtos das reações de reuso do catalisador Ru/SiO ₂ .	68
Figura 5.15 - Cromatograma obtido pela análise GC-FID das reações de reuso do catalisador Ru/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30.	69
Figura 5.16 - a) Distribuição dos produtos líquidos do reuso do catalisador Ru/SiO ₂ b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde do 1º, 2º 3º, 4º ciclo e regenerado a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30.	70
Figura 5.17 - Espectro IV do produto da reação utilizado o catalisador Ru/SiO ₂ em atmosfera de nitrogênio.	72

Figura 5.18 - Espectro IV do produto da reação Ru06 utilizado óleo de babaçu e alfa-pineno e o catalisador Ru/SiO ₂ , Ru04 e óleo de babaçu.	73
Figura 5.19 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-MS da reação do óleo de babaçu e α -pineno com catalisador Ru/SiO ₂ a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 23 e 31 minutos.	74
Figura 5.20 – Fórmula em linhas do (a) α -pineno e das moléculas detectadas por GC-MS na Figura 9 – b. (b) 2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]heptano, (c) 1-isopropil-3-metilciclohexano (d) 2,6-dimetiloctano (e) p-cimeno.	74
Figura 5.21 - a) Distribuição dos produtos líquidos da reação Ru06 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação Ru06 a 350 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30.	75
Figura 5.22 - Proposta do caminho da reacional da molécula de α -pineno na reação Ru06. (1) α -pineno; (2) 4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno; (3) p-cimeno, (4) 1-isopropil-3-metilciclohexano (5) 2,6-dimetiloctano.	76
Figura 5.23 - Curvas DSC referentes aos produtos Ru04 (matéria-prima: óleo de babaçu) e Ru06 (matéria-prima: óleo de babaçu e α -pineno).	77
Figura 5.24 - Espectro IV dos produtos Sn01, Br01 e do óleo de babaçu.	78
Figura 5.25 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu desoxigenado com catalisador Ru/SiO ₂ a 280 °C, 30 bar de H ₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 10 e 26 minutos.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Métodos certificados ASTM para produção de biocombustível de aviação. (Fonte Charisiou <i>et al.</i> , 2019, Adaptado).....	28
Tabela 2.2 - Catalisadores utilizados para as reações de hidrodessoxigenação.....	37
Tabela 4.1 - Reação com o catalisador bimetálico SnRu/SiO ₂	46
Tabela 4.2 - Reações de otimização com o catalisador bimetálico RuSn/SiO ₂	46
Tabela 4.3 - Reações de otimização com o catalisador bifuncional RuHPW/SiO ₂	46
Tabela 4.4 - Reações de otimização com o catalisador monometálico Ru/SiO ₂	47
Tabela 4.5 - Reações de reuso do catalisador monometálico Ru/SiO ₂	47
Tabela 4.6 - Reação em atmosfera inerte com o catalisador monometálico Ru/SiO ₂	48
Tabela 4.7 - Reação com o catalisador monometálico Ru/SiO ₂	48
Tabela 5.1 – Propriedades do óleo de babaçu.	52
Tabela 5.2 – Perfil graxo do óleo de babaçu.	53
Tabela 5.3 – Seletividade do produto líquido da reação SnRu01 e razão HDO/DCO.....	58
Tabela 5.4 – Seletividade do produto da reação RuSn01 e razão HDO/DCO.....	61
Tabela 5.5 – Seletividade do produto da reação RuHPW02 e razão HDO/DCO.....	65
Tabela 5.6 – Seletividade dos produtos líquidos das reações de reuso e razão HDO/DCO das reações do reuso do catalisador.	71
Tabela 5.7 – Propriedades físico-química do produto líquido da reação Ru04.....	72
Tabela 5.8 – Seletividade do produto líquidos da reação Ru06 obtidos por GC-FID e razão HDO/DCO.	75
Tabela 5.9 – Seletividade do produto líquidos da reação Iso01 obtidos por GC-FID.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATR - *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ASTM - *American Society for Testing and Materials*
- BET – Método Brunauer, Emmet e Teller
- BioQAV - Bioquerosene de Aviação
- BJH - Método de Barret, Joyner e Halenda
- DrTG - Derivada da curva termogravimétrica
- DRX - Difração de Raios X
- DSC – *Diferencial Scanning Calorimeter* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- EU – União Europeia
- FID – *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização em Chama)
- FTIR - *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)
- GC – *Gas Chromatography* (Cromatografia Gasosa)
- HEFA Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos
- HDO – Hidrodesoxigenação
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- IATA - Associação Internacional para Transporte Aéreo
- IEA - Agência Internacional de Energia
- IV - Infravermelho
- LEC - Laboratório de Ensaio de Combustíveis
- MS – *Mass Spectrometry* (Espectrômetro de Massas)
- NIST – *National Institute of Standards and Technology*
- OG – Óleos e Gorduras
- PC – Ponto de Congelamento
- QAV – Querosene de Aviação
- Ru/SiO₂ – rutênio suportado em sílica

RuSn/SiO₂ – rutênio e estanho suportado em sílica (rutênio em maior teor)

RuHPW/SiO₂ – rutênio e heteropoliácido suportado em sílica

SAF - *Sustainable aviation fuel*

SnRu/SiO₂ – rutênio e estanho suportado em sílica (rutênio em menor teor)

TGA – Termogravimetria

Tr – Tempo de Retenção

SUMÁRIO

1 Introdução.....	17
1.1 Contextualização.....	18
2 Revisão bibliográfica	19
2.1 Combustível de aviação	20
2.1.1 Principais características de qualidade	22
2.1.2 Funcionamento básico de um motor aeronáutico.....	23
2.1.3 A indústria da aviação.....	24
2.1.4 Biocombustíveis	26
2.1.5 Rotas de obtenção de biocombustível	27
2.1.5.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA).....	29
2.1.5.2 Reações de isomerização.....	31
2.1.6 Matéria-prima da rota HEFA	32
2.1.6.1 Babaçu (Atallea Speciosa).....	33
2.1.7 Catalisadores HEFA	34
2.1.8 Estado da arte.....	35
3 Objetivos.....	38
3.1 Objetivos específicos	39
4 Metodologia	40
4.1 Reagentes	41
4.2 Caracterização da matéria-prima.....	41
4.2.1 Índice de acidez	41
4.2.2 Densidade relativa a 20 °C.....	41
4.2.3 Análise termogravimétrica	42
4.2.4 Perfil de ácidos graxos	42
4.2.5 Hidrólise dos lipídeos	42
4.2.6 Esterificação dos ácidos graxos.....	42
4.2.7 Cálculo da massa molar média.....	42
4.2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	43

4.3 Preparo dos catalisadores	43
4.3.1 Preparo do catalisador de rutênio suportado em sílica (Ru/SiO ₂) (5% mol)	43
4.3.2 Preparo do catalisador bimetálico com maior teor de rutênio (4% mol) e estanho (1% mol) suportado em sílica (RuSn/SiO ₂).....	43
4.3.3 Preparo do catalisador bimetálico com menor teor de rutênio (1%) e estanho (5%) suportado em sílica (SnRu/SiO ₂).....	44
4.3.4 Preparo do catalisador bifuncional de rutênio (5% m/m) e heteropoliácido H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (HPW) (15% m/m) suportado em sílica (RuHPW/SiO ₂)	44
4.4 Caracterização dos catalisadores	44
4.5 Reações.....	45
4.5.1 Estudo da atividade catalítica de materiais à base de rutênio.....	45
4.5.2 Reações com catalisador bimetálico (SnRu/SiO ₂ e RuSn/SiO ₂)	45
4.5.2.1 Reações com catalisador SnRu/SiO ₂	46
4.5.2.2 Reações com catalisador RuSn/SiO ₂	46
4.5.3 Reações com catalisador bifuncional (RuHPW/SiO ₂)	46
4.5.4 Reações com catalisador monometálico (Ru/SiO ₂).....	47
4.6 Caracterização dos produtos das reações	48
4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	48
4.6.2 Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS)	48
4.6.3 Cromatografia a gás acoplado a detector por ionização de chama (CG-FID)	49
4.6.4 Preparo de amostra com derivatizante.....	49
4.6.5 Cálculo de conversão e seletividade.....	50
4.6.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
4.6.7 Poder Calorífico Inferior (PCI).....	50
5 Resultados e discussão	51
5.1 Caracterização da matéria-prima.....	52
5.2 Caracterização dos catalisadores	53
5.3 Caracterização dos produtos.....	55
5.3.1 Caracterização do produto do catalisador SnRu/SiO ₂ (5mol%:1mol%).....	59
5.3.2 Caracterização dos Produtos do catalisador RuSn/SiO ₂ (4 mol%:1 mol%).....	62
5.3.3 Caracterização dos produtos do catalisador RuHPW/SiO ₂ (5% massa: 15% massa)	66
5.3.4 Caracterização dos produtos do catalisador Ru/SiO ₂ (5 mol%).....	67

5.3.4.1 Reuso do catalisador	67
5.3.4.2 Propriedades físico-químicas do produto gerado na reação Ru04.....	71
5.3.4.3 Atmosfera inerte	72
5.3.5 Coprocessamento óleo de babaçu e alfa-pineno	73
5.3.6 Reações adicionais	77
5.3.7 Reação de isomerização do óleo de babaçu desoxigenado	78
6 Conclusões	80
Referências.....	82
Anexo A	91

1 Introdução



1.1 Contextualização

A energia desempenha um papel essencial na vida das pessoas e está presente nas mais variadas formas, seja nos fenômenos naturais, na locomoção, na condução de veículos, no preparo de alimentos ou fazer uso da eletricidade. Para gerar qualquer tipo de energia é necessário que haja alguma fonte para transformá-la na forma desejada. Esse conjunto de fontes é conhecido como matriz energética, indicando a contribuição relativa de cada fonte para o total de energia. Atualmente, a maior parcela da matriz energética provém de recursos não renováveis, totalizando aproximadamente 81,1%. Nessa porcentagem estão incluídos o petróleo e seus derivados, o carvão mineral e o gás natural. Os recursos não renováveis são combustíveis fósseis e por isso aumentam o teor de gases do efeito estufa na atmosfera após serem queimados, outras desvantagens são a especulação acerca dos preços do petróleo e os acessos cada vez mais remotos das novas reservas descobertas (1).

A busca por formas mais econômicas de geração de energia estimula a pesquisa e desenvolvimento de fontes provenientes de matrizes renováveis. Essas fontes se destacam por sua natureza ambientalmente amigável, resultando em índices reduzidos de poluição, tornam a matriz menos dependente de combustíveis fósseis e mais diversificada. Entre as fontes renováveis, a biomassa assume uma posição de destaque, representando 9,3% da matriz energética global, enquanto a energia hidráulica ocupa o segundo lugar, com 2,6% (1). No Brasil, 47,4% da matriz energética é oriunda de fontes renováveis, sendo que a biomassa contribui com 24,4% e a energia hidráulica com 12,5% desse valor. Nesse sentido a transição energética é um dos principais desafios da humanidade. A energia derivada do petróleo continua a proporcionar mobilidade, produtividade e acesso ao desenvolvimento em todo o mundo, enquanto seguimos o caminho para uma economia de baixo carbono, a energia do petróleo está sendo progressivamente complementada por fontes mais limpas.

Nesse contexto, a indústria da aviação tem assumido diversos compromissos diante das preocupações ambientais. Entre as principais iniciativas adotadas pelo setor de aviação, destaca-se a adoção de fontes de energia limpa e sustentável, evidenciada pela introdução de novos querosenes de aviação alternativos no mercado (2). Atualmente, existem oito métodos certificados pela ASTM para a produção de combustível de aviação sustentável. O hidroprocessamento catalítico de biomassa para a produção de biocombustível é a via de conversão que mais tem se destacado para aplicação industrial.

Os precursores lipídicos têm sido amplamente utilizados na produção de biodiesel (3,4). No entanto, os mesmos podem ser transformados em hidrocarbonetos por meio das rotas HEFA (Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos) e CHJ (Hidrotermólise de lipídeos). Na rota HEFA, os precursores lipídicos passam por um processo de hidroprocessamento para se converterem em combustíveis *drop-in*. O principal desafio dessa rota está na disponibilidade da matéria-prima. O Brasil possui uma flora diversa com várias palmeiras que possuem frutos com alto teor de óleos. Nesse trabalho o óleo vegetal da palmeira babaçu (*Atalea Speciosa*) servirá como matéria-prima para as reações do tipo HEFA visando a obtenção de uma mistura de hidrocarbonetos que possua características físico-químicas similares ao bioquerosene de aviação tradicional.

2 Revisão Bibliográfica



2.1 Combustível de aviação

A indústria da aviação tem um crescimento contínuo nas últimas décadas devido à necessidade de percorrer longas distâncias em um curto período de tempo, além de ser considerado um meio de transporte seguro. A adesão da população resulta no aumento do consumo de combustíveis de aviação de origem fóssil e como consequência temos o aumento da emissão de gases do efeito estufa. Em 2012, os voos em todo o mundo produziram 698 milhões de toneladas de CO₂, tornando os combustíveis de aviação responsáveis por 12% das emissões de CO₂ de todas as fontes de transporte (5). Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), em 2022, 800 milhões de toneladas de CO₂ foram emitidas pelo setor da aviação este número representa 2% das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia (6).

Os dois principais combustíveis usados na aviação são a gasolina de aviação (AVgas) e o querosene de aviação (QAV). O QAV (Jet A ou Jet A-1) e a Avgas são dois tipos distintos de combustíveis para aeronaves. O querosene, mais denso, é empregado em motores a jato, ao passo que a gasolina, mais leve, é designada para motores a pistão de aeronaves leves (5). A gasolina de aviação é utilizada em helicópteros e aviões de pequeno porte, para voos de pequeno curso e altitudes inferiores a 6000 metros, como treinamento de pilotos, pulverização agrícola, serviços de propaganda entre outros e deve estar de acordo com a Resolução ANP nº 901/2022. O querosene de aviação é usado em voos comerciais equipados com motores a turbina e deve atender ao padrão ASTM D1655.

O querosene de aviação é classificado em usos comerciais (Jet A-1, Jet A, Jet B) e militares (JP-4), (JP-8) (5,7). A principal diferença é que os combustíveis militares possuem aditivos adicionais, como inibidores da formação de gelo e de corrosão. O Jet A, Jet A-1 e o Jet B tem um ponto de congelamento, respectivamente, de -40 °C, -47 °C e -50 °C (8). Atualmente, o combustível mais utilizado na aviação é o Jet A-1, que é a base de querosene.

O processo para obtenção do querosene de aviação é a partir da destilação atmosférica do petróleo bruto em uma faixa de temperatura de 205 °C até 260 °C, seguido de tratamento de acabamento (cáustico regenerativo ou hidrotreatamento). A Figura 2.1 mostra o esquema de produção do querosene de aviação.

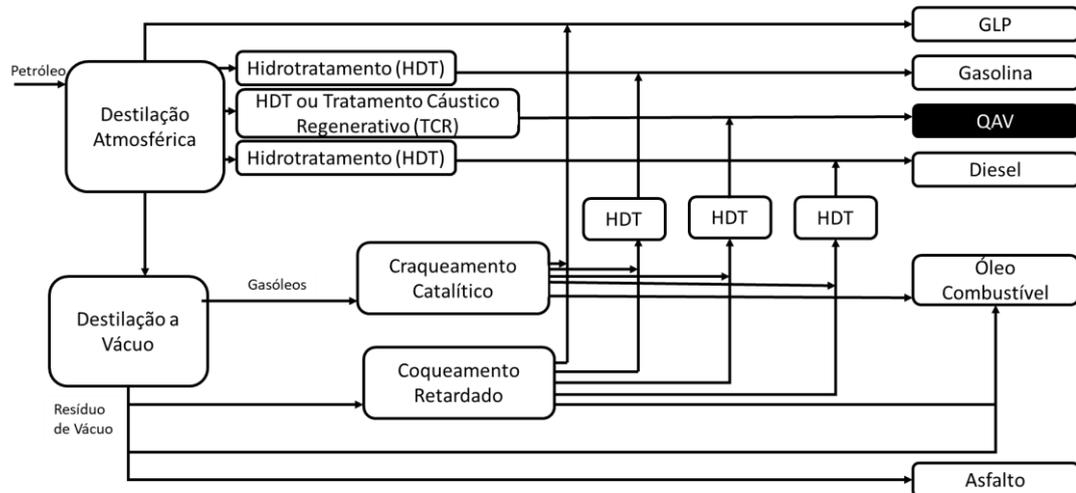


Figura 2.1 - Esquema de produção do querosene de aviação. (Fonte: Petrobras, 2021, Adaptado).

Em sua composição está presente uma mistura de hidrocarbonetos, que inclui alcanos, isoalcanos, naftênicos e compostos aromáticos, as propriedades físico-químicas do combustível se relacionam com a sua composição (10), a Figura 2.2 exemplifica essas classes de moléculas. Além da energia necessária para o voo, o combustível também tem a função fundamental de exercer o papel de fluido hidráulico e auxilia no resfriamento dos motores de aeronaves (11).

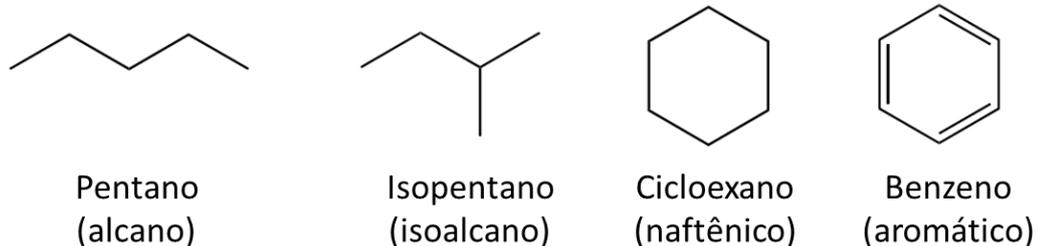


Figura 2.2 - Exemplo de hidrocarboneto do tipo alcano, isoalcano, naftênico e aromático. (Fonte: Autor).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável por supervisionar a qualidade dos combustíveis vendidos no país por meio do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), conforme estabelecido na Resolução ANP nº 8, de 9 de fevereiro de 2011. O propósito do PMQC é identificar e mapear quaisquer não conformidades, para assim orientar melhor as atividades de fiscalização. Nesse contexto, são considerados parâmetros essenciais para avaliar a qualidade dos combustíveis. Após parceira com a Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (Codemge) o Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC) se consagrou como o primeiro laboratório com todos os ensaios para análise de querosene e os novos combustíveis que futuramente entrarão na matriz energética brasileira.

2.1.1 Principais características de qualidade

Por se tratar de um transporte aéreo, as características físico-químicas do combustível passam por análises físico-químicas rigorosas para minimizar problemas técnicos durante os voos. A resolução da ANP nº 856 de 22 de outubro de 2021 estabelece as especificações do querosene de aviação JET A e JET A-1, dos querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C (JET C). As tabelas com as especificações podem ser conferidas no Anexo 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 o escoamento contínuo durante o voo em grandes altitudes, onde a temperatura externa alcança valores da ordem de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e que seja disperso adequadamente na câmara de combustão. O ponto de congelamento é a temperatura na qual os cristais de hidrocarbonetos formados pelo resfriamento da amostra desaparecem quando está é sujeita a reaquecimento, sob agitação constante, enquanto a viscosidade do produto, por sua vez, é a medida da resistência do fluido ao escoamento.

Estabilidade térmica

O querosene de aviação em aeronaves atua como combustível e desempenha funções lubrificantes, hidráulicas e de arrefecimento. A variação de temperatura pode chegar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante o ciclo de operação, o que, ao retornar ao tanque, pode causar degradação térmica e formação de depósitos que são prejudiciais ao fluxo de combustível, à transferência de calor e à combustão. A análise de estabilidade térmica simula as condições de pressão e temperatura em aeronaves para garantir a estabilidade do combustível.

Combustão

A qualidade de combustão é avaliada através do poder calorífico, massa específica, ponto de fuligem e teor de aromáticos. Essas propriedades atendem a requisitos essenciais, onde o poder calorífico e a massa específica garantem a geração necessária de energia para uma autonomia de voo determinada, enquanto o ponto de fuligem e teor de aromáticos asseguram uma chama sem a formação excessiva de fuligem e depósitos, preservando a vida útil da câmara de combustão.

Corrosividade e dissolução de elastômeros

A avaliação dessas características no querosene de aviação é crucial para prevenir danos aos componentes metálicos do sistema de abastecimento de combustível e aos elastômeros usados nas conexões. Para isso, são realizadas análises de corrosividade ao cobre para detectar a presença de substâncias como H_2S e enxofre elementar, que podem prejudicar os metais, enquanto a tendência de ataque aos elastômeros é avaliada pelo teor de enxofre mercaptídico.

Água

A existência de moléculas oxigenadas aumenta o caráter higroscópico do líquido, a presença de água no combustível pode resultar em várias complicações, incluindo a formação de cristais em baixas temperaturas prejudicando o fluxo do combustível, a propensão ao crescimento de microrganismos durante o armazenamento e a geração de ácido sulfúrico, levando a corrosão dos equipamentos.

2.1.2 Funcionamento básico de um motor aeronáutico

O motor aeronáutico tem como principais componentes o *fan*, o compressor, o combustor e as turbinas de alta e baixa pressão (veja Figura 2.3).

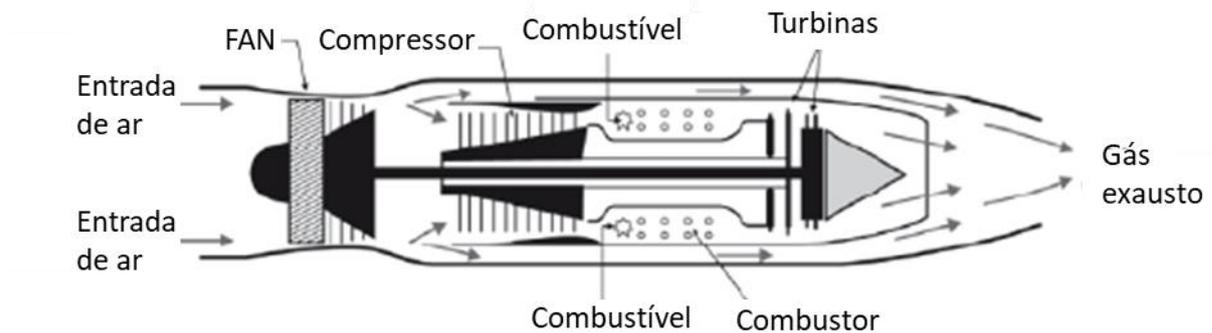


Figura 2.3 – Esquema geral do motor aeronáutico (Fonte: Petrobras, 2021).

Resumidamente, o funcionamento do motor aeronáutico ocorre da seguinte maneira (9):

- a) Quando a rotação do *fan* atinge a taxa de compressão de 60% de sua capacidade, a unidade auxiliar deixa de atuar. O ar succionado da atmosfera pelo *fan* é comprimido para o compressor, passando externamente ao compressor e 20% do ar induzido comprimido e canalizado para a câmara de combustão;
- b) A expansão dos gases produzidos na câmara de combustão irá rotacionar a turbina de alta e baixa pressão;
- c) Esse ar aquecido e os gases da combustão produzem a energia mecânica que é transmitida ao eixo da turbina que se encontra acoplada ao compressor;
- d) A mistura de gases produzidos pela combustão é, então, descarregada para a atmosfera movimentando a aeronave, veja Figura 2.4.

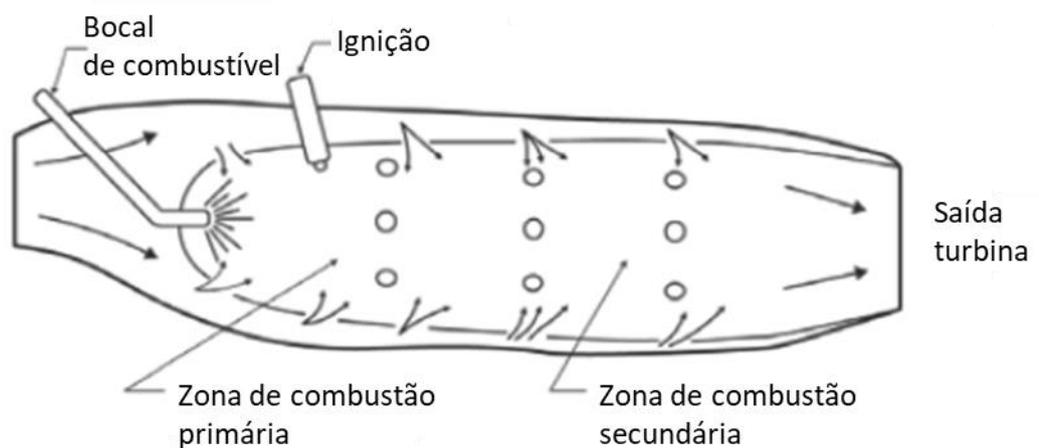


Figura 2.4 – Câmara de Combustão (Fonte: Farah, 2012).

Há um sistema eletrônico de gerenciamento da turbina que controla o funcionamento de todo o conjunto motor, incluindo o fluxo de combustível e o fluxo de ar no compressor. O combustível passa ainda por um trocador de calor, cuja função é a de resfriar o óleo lubrificante (veja Figura 2.5). A condição de maior consumo de combustível de uma turbina ocorre durante a decolagem da aeronave, com sua redução para cerca de dois terços durante o regime de cruzeiro. Durante a descida e pouso da aeronave o consumo é menor do que no regime de cruzeiro.

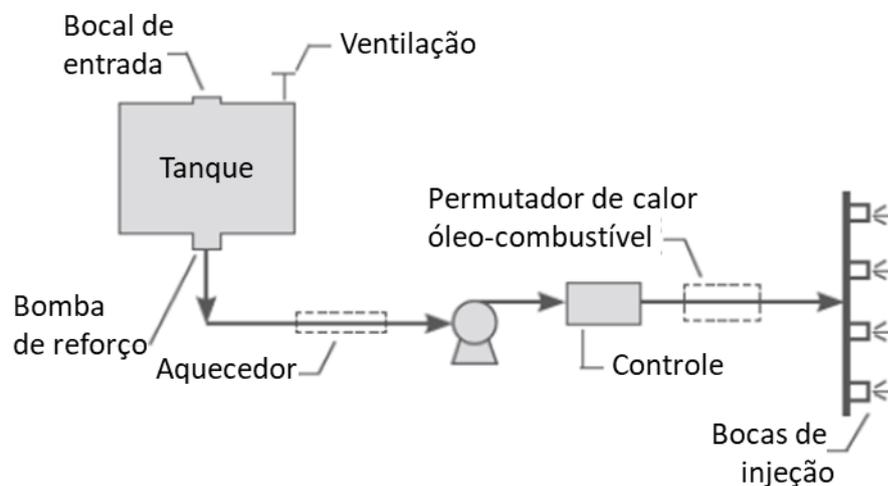


Figura 2.5 – Esquema do de querosene de aviação (Fonte: Petrobras, 2021, Adaptada).

2.1.3 A indústria da aviação

As emissões de CO₂ do setor de aviação aumentaram a uma taxa de 3,6% ao ano de maneira praticamente constante desde 1980 e a tendência é continuar aumentando devido ao crescimento populacional e à necessidade de viagens aéreas (13). Uma estimativa de consumo de querosene de

aviação por ano fica na margem de 1,5 a 1,7 bilhão de barris, isso representa cerca de 12% das emissões totais de transporte, sendo que 80% representam viagens com distâncias maiores que 1500 quilômetros (7). Se não houver avanços tecnológicos nos motores ou ações que mitiguem a demanda crescente de querosene de aviação existem hipóteses que preveem o aumento de 3 a 7 vezes a emissão de CO₂ em 2050 em relação ao nível de 2005 (14). A Figura 2.6 mostra as emissões de dióxido de carbono em milhões de toneladas de voos domésticos e internacionais a partir dos anos 2000 até os dias de hoje.

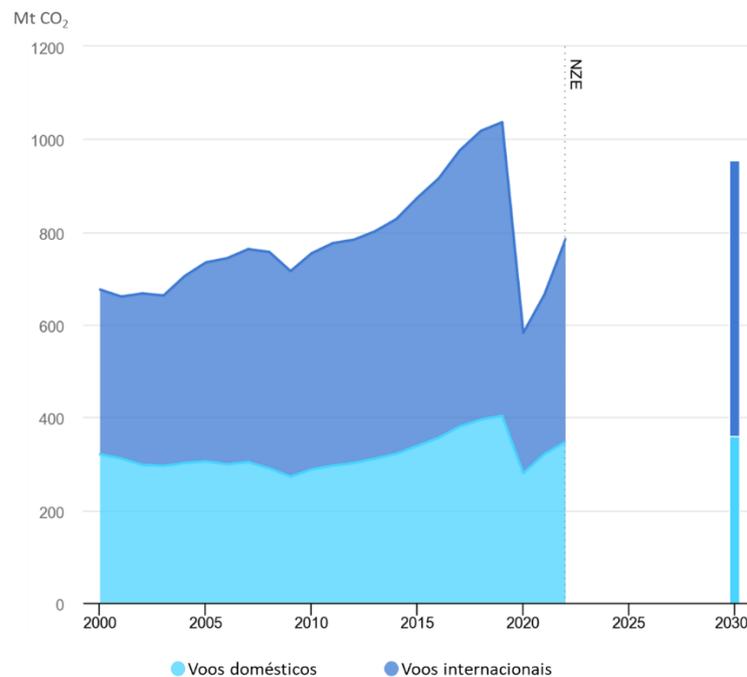


Figura 2.6 - emissões diretas de CO₂ provenientes da combustão de querosene de aviação fóssil; as emissões de querosene de aviação de origem biológica são contabilizadas como emissões líquidas zero, de acordo com a contabilidade da UNFCCC (Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima) (Fonte: IEA, 2023, Adaptado).

Durante o período de 2004 a 2014, houve um aumento de três vezes no preço do combustível para jatos. O custo do combustível para jatos representa 40% do custo operacional total das companhias aéreas (16,17). Durante a pandemia de Covid-19 a demanda por viagens aéreas decaiu notavelmente, devido às orientações de distanciamento social a ocupação reduziu-se em até 62%, como reflexo as tarifas aéreas tiveram aumento de 43% a 53% (14). Antes da pandemia de Covid-19, o número total de voos comerciais de passageiros era mais de 70.000 por dia em janeiro de 2020, em abril de 2020 a média de voos diários era menor que 25.000, e o consumo de combustível para jatos caiu igualmente de 4,3 milhões para 1,0 milhão de barris por dia. A produção de bioquerosene antes da pandemia representava apenas 1% da demanda global por combustível para jatos (18). A Figura 2.7 mostra a variação mensal do preço em reais brasileiros do galão de querosene de aviação.

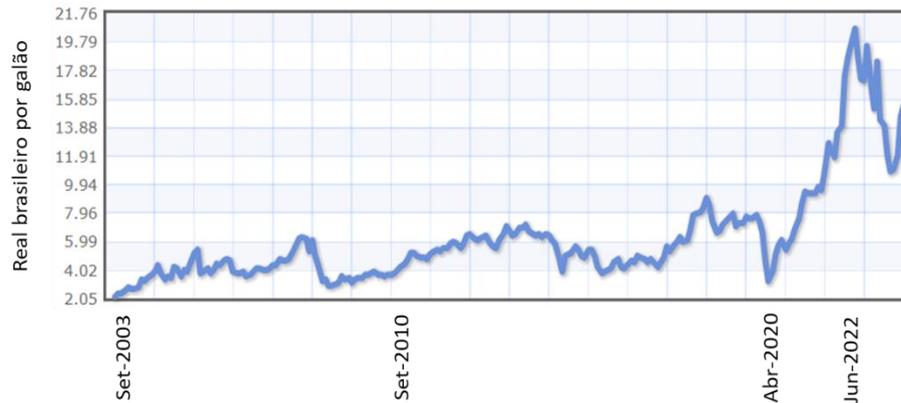


Figura 2.7 - Evolução do preço mensal do galão de combustível para jato em real brasileiro (Fonte: IEA, 2023, Adaptado).

O atual cenário que depende de combustíveis fósseis de fontes não renováveis tem gerado diversos alertas quanto ao fornecimento a longo prazo de petróleo e seus efeitos sobre as mudanças climáticas ao longo das décadas. O combustível utilizado em aeronaves precisa de alta densidade energética com propriedades de fluxo em baixas temperaturas, estabilidade térmica e ponto de congelamento baixo (20). Até os dias de hoje não existe uma solução prática e viável para substituir o querosene de aviação por outro meio de obtenção de energia, ou seja, tecnologias como energia solar, baterias ou células de combustível, principalmente se tratando de voos comerciais de longa distância (7,21).

2.1.4 Biocombustíveis

As soluções de curto prazo propostas para a substituição do querosene de aviação seriam os biocombustíveis “drop-in” para aeronaves, que são derivados de matéria-prima renovável e possuem propriedades físico-químicas compatíveis às especificações padrão do Jet-A1. Atualmente, o bioquerosene de aviação (BioQAV) tem se mostrado como a opção mais viável que atende às especificações técnicas necessárias dos combustíveis para jatos de origem fóssil que são largamente utilizados, além disso, reduzem a emissão de CO₂ na atmosfera. O bioquerosene de aviação possui uma composição semelhante ao querosene de aviação tradicional em termo de mistura de hidrocarbonetos (C9 a C16), incluindo compostos lineares, compostos com cadeias ramificadas, compostos cíclicos saturados e compostos aromáticos. O termo “drop-in” é utilizado quando o biocombustível tem características muito próximas ao seu correspondente fóssil e, portanto, permite o seu uso, transporte e armazenamento sem a necessidade de fazer modificações no motor ou na infraestrutura relacionada (22).

O bioquerosene de aviação pode contribuir com a redução das emissões de CO₂ ao longo de seu ciclo de produção em até 80%, isso se deve, principalmente, pela origem da matéria-prima ser sustentável e são empregados processos com alta eficiência na conversão de biocombustíveis (23). Dependendo da escolha da matéria-prima a redução de CO₂ que os biocombustíveis para jatos

proporcionam pode chegar até em 85% das emissões de gases do efeito estufa por unidade de energia quando comparado aos combustíveis de aviação tradicionais (24).

A Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) tem apoiado o uso de combustíveis de aviação sustentável, do inglês Sustainable Aviation Fuel (SAF), para substituir parcialmente o uso de combustíveis de aviação convencionais de origem fóssil para mitigar as emissões de dióxido de carbono (25). Os combustíveis de aviação sustentável devem cumprir os rigorosos requisitos da norma ASTM D7566 (26).

Para registrar uma nova rota sintética para obtenção de combustíveis de aviação renovável leva-se em média cinco anos, pois é contabilizado procedimentos administrativos demorados e rigorosos testes em voo (27). Atualmente, a lenta adesão de biocombustíveis de aviação se deve ao custo de produção elevado, à falta de políticas que apoiem a causa e a investimentos para uso comercial (28,29).

A União Europeia está propondo a iniciativa ReFuelEU Aviation, que tem como objetivo definir uma regulamentação visando aumentar a oferta e a demanda por combustíveis de aviação sustentável na EU, espera-se que essa iniciativa possibilite atingir pelo menos 28% da mistura de combustível de aviação sintética até 2050 (30). No Brasil não há produção em escala comercial de bioquerosene de aviação, entretanto empresas brasileiras em parceria com universidade têm desenvolvido estudos visando essa área de interesse. Esse movimento começou recentemente e muito se deve pela criação do Programa RenovaBio que foi aprovado em 25 de novembro de 2021 por meio da Lei nº 14.248, que estabelece o Programa Nacional do Bioquerosene que tem como objetivo o incentivo à pesquisa e o fomento da produção de energia à base de matéria-prima renovável visando a sustentabilidade da aviação brasileira (31).

Entre as rotas de produção de biocombustíveis certificadas, a rota mais desenvolvida tecnologicamente é a rota de Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos, do inglês *hydroprocessed esters and fatty acids* (HEFA), que utiliza matérias-primas à base de lipídeos. Karatzos et al. relataram que as matérias-primas à base de lipídeos mostram o melhor potencial para aplicação comercial. A composição da matéria-prima precursora do biocombustível HEFA são óleos vegetais e gorduras animais, e são conhecidas por possuírem propriedades físico-químicas semelhantes (32).

2.1.5 Rotas de obtenção de biocombustível

A parafina é o composto dominante no bioquerosene de aviação e a densidade energética em massa (MJ kg^{-1}) do combustível é alta, devido à existência de mais ligações C-C para um determinado número de átomos de carbono, mas o alongamento da cadeia hidrocarbônica leva à diminuição da densidade de energia por volume (MJ L^{-1}) em comparação com compostos aromáticos. A energia específica da maioria dos biocombustíveis de aviação é maior que 44 MJ kg^{-1} , contudo isso depende das vias de produção e da natureza da matéria-prima (33). Normalmente, as matérias-primas para BioQAV são triglicerídeos, biomassa lignocelulósica, açúcar e biomassa amilácea por meio de várias rotas de obtenção (34), comumente classificadas em *gas-to-jet* (GTJ), *oil-to-jet* (OTJ), *sugar-to-fuel*

(STJ) e *álcool-to-jet* (ATJ). O custo da matéria-prima contribui com 60% a 75% do custo total de produção e é considerado o principal obstáculo para uma economia sustentável de biocombustíveis de aviação. A economia dos biocombustíveis de aviação depende principalmente da disponibilidade da matéria-prima, custo de transporte e viabilidade econômica. Além disso, o biocombustível de aviação deve ter características físico-químicas semelhantes ao seu análogo fóssil e atender às rigorosas especificações de propriedades dos padrões ASTM antes de ser misturado com o combustível de aviação tradicional para uso em aeronaves (35).

A produção de biocombustíveis de aviação tem despertado interesse de empresas ao longo dos anos, com a certificação de duas novas rotas em 2020 (36). Até o momento, existem 8 métodos certificados pela ASTM D7566 para a produção de biocombustíveis de aviação, como mostra a Tabela 1 (10,37–40). O limite máximo de mistura permitido de biocombustível de aviação e combustível de aviação fóssil está indicado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Métodos certificados ASTM para produção de biocombustível de aviação. (Fonte Charisiou *et al.*, 2019, Adaptado).

ASTM D7566	Tecnologia	Unidade Pesquisadora	Matéria-prima	Ano	Limite de mistura (%)
A1	Querosene Parafínico Sintético via Fischer-Tropsch (FT-SPK)	Sasol, Shell	Carvão, gás natural, biomassa	2009	50
A2	Hidroprocessamento de Éster e Ácidos Graxos (HEFA)	Honeywell, UOP Neste Oil	Óleo vegetal, gordura animal, óleo usado	2011	50
A3	Isoparafina sintetizada (SIP)	Total	Amido, carboidrato, celulose	2014	10
A4	Querosene Parafínico Sintético com aromáticos via Fischer-Tropsch (FT-SPK/A)	Sasol, Shell	Carvão, gás natural, biomassa	2015	50
A5	Querosene Parafínico Sintético via Alcohol-to-Jet (ATJ)	Gevo (Isobutanol)	Amido, carboidrato, celulose	2016	30
		Lanzatech and Byogy (etanol)		2018	50
A6	Combustível de aviação via hidrotermólise catalítica (CHJ)	Applied Research Associates (ARA)	Ácidos graxos, triglicerídeos	2020	50
A7	Hidroprocessamento de Éster e Ácidos Graxos (HC-HEFA-SPK)	IHI Corporation	Óleos encontrados em uma microalga específica (<i>Botryococcus braunii</i>)	2020	10

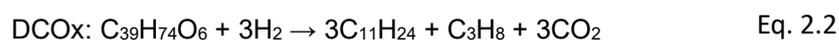
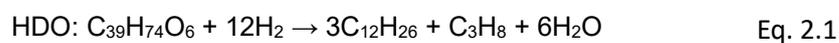
A8	Querosene Parafínico Sintético com Aromáticos via Alcohol-to-Jet (ATJ-SKA)	Swedish Biofuels	Álcoois (C2-C5)	2023	50
----	--	------------------	-----------------	------	----

2.1.5.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA)

O hidroprocessamento catalítico de biomassa para biocombustível é uma rota promissora para aplicações industriais. Em 2009, a UOP Honeywell patenteou o seu processo de produção de biocombustível de aviação a partir de óleo vegetal. Esse processo envolve a hidrogenação, a desoxigenação, a isomerização e o hidrocraqueamento seletivo da matéria-prima para produzir hidrocarbonetos parafínicos com 9 a 16 átomos de carbono e uma alta razão iso/linear (42). O processo HEFA da UOP é reconhecido como uma tecnologia com potencial para a produção de biocombustíveis para transportes terrestres e aéreos. Esse processo é capaz de produzir combustíveis com maior índice de cetano, maior poder calorífico e menor teor de oxigênio em comparação com o biodiesel produzido por transesterificação (43,44). Além de apresentar desempenho comparável aos combustíveis convencionais de origem fóssil, os biocombustíveis HEFA possuem outras vantagens como baixo teor de enxofre e aromáticos, e emissões reduzidas de gases de efeito estufa devido às matérias-primas serem renováveis (45).

Segundo o parâmetro Nível de Prontidão de combustível (*Fuel Readiness Level* – FRL) que pertence à Iniciativa de Combustíveis Alternativos para Aviação Comercial (*Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative* - CAAFI), a rota HEFA apresenta nível de FRL 9, o que indica que está em operação, com uso de blend de combustível HEFA em voos comerciais desde 2011, consagrando-se a rota mais avançada para a produção e comercialização de biocombustível de aviação (46). Os combustíveis HEFA também apresentam um atraso na ignição automática de mais de 50% menor em comparação com o querosene de aviação derivado do petróleo (27). Uma mistura de 50% de combustível HEFA tem o potencial de reduzir o consumo de combustível em 1% em comparação com o combustível Jet A-1 puro, obtendo como resultado a redução da emissão de fuligem e partículas devido aos compostos parafínicos, que são majoritários na composição do combustível HEFA e possui alto teor de energia (33).

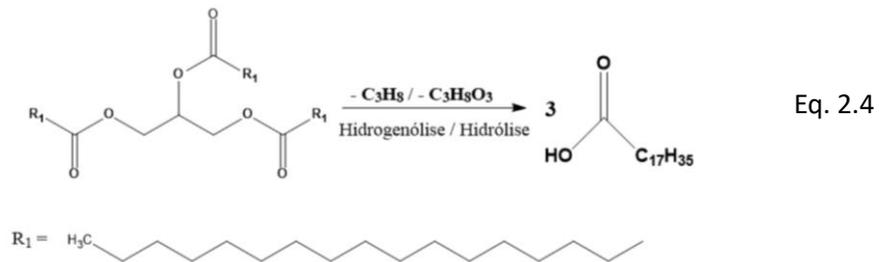
Durante o processo químico do hidroprocessamento, o átomo de oxigênio das moléculas de éster e ácido graxo são removidos por meio de uma combinação de reações de hidrodessoxigenação (HDO), descarboxilação (DCOx) e descarbonilação (DCO). Normalmente, nessas reações são usados catalisadores metálicos suportados por zeólitas ou óxidos. Alcanos com carbonos em número par são obtidos a partir de HDO, enquanto alcanos com carbono em número ímpar são obtidos tanto a partir de reações DCOx quanto DCO (10). As equações abaixo servem como exemplo de uma molécula saturada (triglicerídeo láurico).



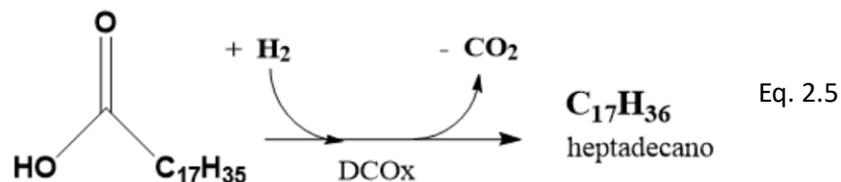


A rota HDO tem sido proposta como um caminho mais eficiente em comparação com DCO e DCOx, por não perder um carbono durante a conversão do reagente para hidrocarboneto com a formação apenas de água como subproduto (47). Além disso, as reações DCOx e DCO também são menos favoráveis devido à perda no teor de energia e a emissão de carbono (18). A necessidade de hidrogênio para essa rota varia dependendo da matéria-prima. A reação HDO consome 12 mols de H₂ por mol de triglicerídeo, as reações DCOx e DCO consomem apenas 3 e 6 mols de H₂, respectivamente, e um mol de H₂ adicional a cada mol de insaturação na cadeia hidrocarbônica do óleo vegetal. Os subprodutos (CO, CO₂, H₂O) podem consumir mais hidrogênio em reações paralelas, como por exemplo, a metanização de CO e CO₂ (48).

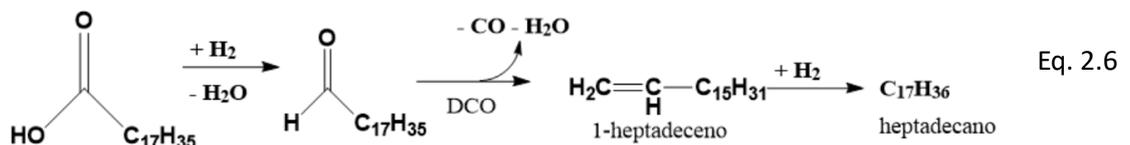
Ameen et al. propuseram uma rota reacional seguidas pelos catalisadores de NiMo/γ-Al₂O₃ com base nos intermediários observados e confirmados pela literatura (49). Após a hidrogenação das insaturações do triglicerídeo existem duas rotas possíveis de conversão de triglicerídeos: (i) hidrogenólise, obtendo aldeído e glicerol, e (ii) hidrólise, resultando em ácido graxo e propano.



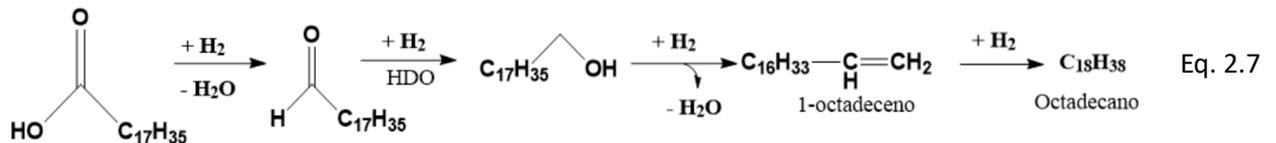
Descarboxilação: O ácido graxo é convertido à alcano em uma única etapa. A reação de descarboxilação parece ser mais significativa do ponto de vista industrial, pois requer um baixo consumo de hidrogênio. Entretanto, durante a reação de DCOx, os catalisadores também promovem hidrogenação de CO/CO₂ para a reação de metanização. Caso o COx for reduzido pelo hidrogênio, o consumo será maior.



Descarbonilação: Primeiramente o ácido graxo é convertido aldeído e ocorre a liberação água, o aldeído é hidrogenado e libera CO e H₂O e é formado o alqueno, em sequência, o alqueno é hidrogenado à alcano.



Hidrodesoxigenação: A rota que possui mais etapas e a única que permanece com o mesmo número de carbonos na cadeia hidrocarbônica. O ácido carboxílico é convertido em aldeído, o aldeído é hidrogenado à álcool graxo, ocorre a quebra da ligação C-O levando a formação de água e alqueno e, por fim, o alqueno é hidrogenado à alcano.



Traços de aldeídos graxos não foram observados em nenhuma das três rotas, o que indica que aldeídos não são intermediários estáveis. A descarboxilação dos ácidos graxos para heptadecano e a eliminação de monóxido de carbono ocorrem mais rapidamente do que a hidrogenólise dos ácidos graxos saturados para aldeídos graxos (49).

Na natureza a maioria dos lipídeos são constituídos por cadeias alifáticas de 16,18 ou 20 átomos de carbono, o produto do hidroprocessamento consiste em hidrocarbonetos de cadeia longa com ponto de congelamento relativamente elevado (50). Logo, os alcanos formados apresentam pontos de congelamento que não se adequam aos requisitos de qualidade dos biocombustíveis de aviação (51). Como as aeronaves devem operar em elevadas altitudes e temperaturas mais baixas exigem que o ponto de congelamento seja uma consideração importante para uso comercial (22).

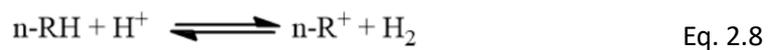
A produção de bioquerosene de aviação muitas vezes requer etapas de craqueamento e isomerização. O craqueamento é uma reação competitiva e ocorre paralelamente às reações de descarboxilação, descarboxilação e hidrodesoxigenação, e produz frações não desejáveis (C1 a C6) (52). A temperatura, pressão e uso de determinados catalisadores afetam a taxa de craqueamento, entretanto é uma reação paralela difícil de controlar. O craqueamento e a isomerização, normalmente são realizados em temperaturas mais elevadas entre 350 °C a 450 °C e geram maior rendimento de isoalcanos na faixa do bioquerosene de aviação (7). A isomerização contribui com a melhora nas propriedades de fluidez a baixa temperatura dos alcanos, conservando o índice de cetano (35). Ambas as etapas são conduzidas na presença de um catalisador ácido, como metais nobres, metais sulfonados, materiais bimetálicos e óxidos (50). Catalisadores comumente empregados para as reações de isomerização e craqueamento incluem Pt, Ni ou outros metais nobres suportados por carvão ativado, óxidos e zeólitas (53).

2.1.5.2 Reações de isomerização

O mecanismo de hidroisomerização de hidrocarbonetos utilizando zeólitas, zircônia sulfatada, óxido de tungstênio suportado em zircônia, oxycarbeto de molibdênio e tungstênio é amplamente estudado devido ao interesse econômico. A hidroisomerização de n-parafinas nesses catalisadores apresenta semelhanças e diferenças comuns (54).

A hidroconversão de alcanos lineares em conjunto com os catalisadores descritos acima consiste em uma série de reações de hidroisomerização que aumentam constantemente o grau de ramificação. Embora todas as reações de isomerização busquem o equilíbrio químico, o equilíbrio não é alcançado devido ao aumento da probabilidade de reações de hidrocraqueamento irreversíveis com o aumento do grau de ramificação (55).

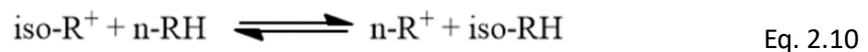
Geralmente, o mecanismo é explicado através de reações que ocorrem por meio da quebra heterolítica de ligações, gerando carbocátions como intermediários ou estados de transição. Em resumo, os prótons ácidos podem iniciar a formação de carbocátions a partir dos hidrocarbonetos:



Os carbocátions formados passam por rearranjo:



Na etapa de propagação da cadeia, o carbocátion recém-formado reage com alcanos, resultado na formação da molécula de iso-alcano neutro e outro carbocátion linear:



O carbocátion formado, por sua vez, pode sofrer isomerização, tornando a isomerização catalítica. Na presença de hidrogênio, a reação (4) pode ocorrer:



A transferência de hidrogênio e a mudança da metila, que resulta na isomerização, são processos rápidos em comparação com a quebra de ligações C-C, que leva à formação de produtos de craqueamento.

2.1.6 Matéria-prima da rota HEFA

Para a rota HEFA, os óleos e gorduras que apresentam diferentes graus de insaturação demandam diferentes processos de hidrogenação para eliminar todas as insaturações (2). O consumo de hidrogênio e os custos de produção são mais elevados quando se trata de matérias-primas mais insaturadas, que também aumenta dependendo da via de desoxigenação ($\text{HDO} > \text{DCO} > \text{DCOx}$) (56). Óleos vegetais com cadeias hidrocarbônicas mais longas e maior concentração de insaturação também favorecem reações de oligomerização, dimerização, aromatização e ciclização a baixa pressão de H_2 e baixa relação $\text{H}_2/\text{óleo}$ (57). O calor térmico total liberado durante a reação teve um aumento linear com o nível de insaturações nos triglicerídeos do óleo vegetal, o que causou zonas de superaquecimento pontuais no catalisador resultando em baixa atividade catalítica (58). Portanto, óleos

vegetais com baixo teor de insaturação podem diminuir o consumo total de H₂ e a ocorrência de superaquecimentos pontuais (57). O teor de aromáticos de um bioquerosene de aviação também depende do grau de poli-insaturação da matéria-prima (59).

Alguns grupos de pesquisa utilizaram compostos modelos como substrato em vez de óleos vegetais ou gorduras animais para estudar o processo de conversão HEFA. É inegável a contribuição que essas investigações fornecem sobre aspectos do processo, entretanto a complexidade das matérias-primas deve ser considerada (60), uma vez que a aplicação comercial das tecnologias HEFA utiliza óleos vegetais ou gorduras animais com composições complexas em vez de compostos modelo. Além disso, as propriedades do combustível podem variar entre lotes, dependendo do tipo de matéria-prima. Por exemplo, o bioquerosene de aviação proveniente do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do combustível tradicional Jet A devido ao teor de compostos aromáticos, mas ainda necessitada de aditivos para corrigir não conformidades no ponto de congelamento (18).

Também há uma diferença notável em termos do calor de reação e do consumo de hidrogênio para diferentes matérias-primas. Foi constatado que o hidrotreatamento convencional de destilados médios de combustíveis fósseis requer 145 kJ kg⁻¹ e consome 3,7 kg ton⁻¹ de hidrogênio, enquanto o óleo puro de soja (*Glycine max*) requer cerca de 1275 kJ kg⁻¹ e consome 39 kg ton⁻¹ de hidrogênio (61).

O rendimento de alcanos da faixa de bioquerosene de aviação também depende da composição da matéria-prima, enquanto o requisito de consumo de hidrogênio depende da massa inicial de óleo vegetais e do teor de insaturação (52). Quando se compara um composto modelo (ácido esteárico) com matérias-primas provenientes de óleo de fritura residual (óleo de soja residual, óleo de palma residual), foi constatado que matérias-primas compostas por óleos residuais requerem mais tempo para reagir e maior carga de catalisador para que ocorra a reação, entretanto os rendimentos para bioquerosene de aviação obtidos são baixos (7).

2.1.6.1 Babaçu (*Atalea Speciosa*)

O babaçu é uma palmeira que pode atingir até 20 metros de altura e é encontrada naturalmente no Brasil e na Colômbia. Geralmente, a palmeira começa a frutificar com 8 a 10 anos de vida e alcança o auge da produtividade aos 15 anos, e tem um período de vida médio de 35 anos (62,63). Os frutos são elipsoides, com peso variando de 90 a 280g. o fruto possui um formato peculiar que o diferencia do coco comum. Externamente, ele possui uma casca fina (o epicarpo) que envolve uma camada secundária rica em amido (o mesocarpo). No centro do coco, há um endocarpo duro de madeira, que contém 3 a 4 caroços a partir dos quais é extraído o óleo de babaçu (Figura 2.8). O óleo de babaçu possui um odor agradável e é resistente à degradação por hidrólise ou oxidação, por ser constituído por cerca de 80% de ácidos graxos saturados, tendo como componente majoritário o ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂). O óleo de babaçu normalmente é usado na produção de sabão, glicerina, óleo comestível e cosméticos (Pavlak et al., 2007).

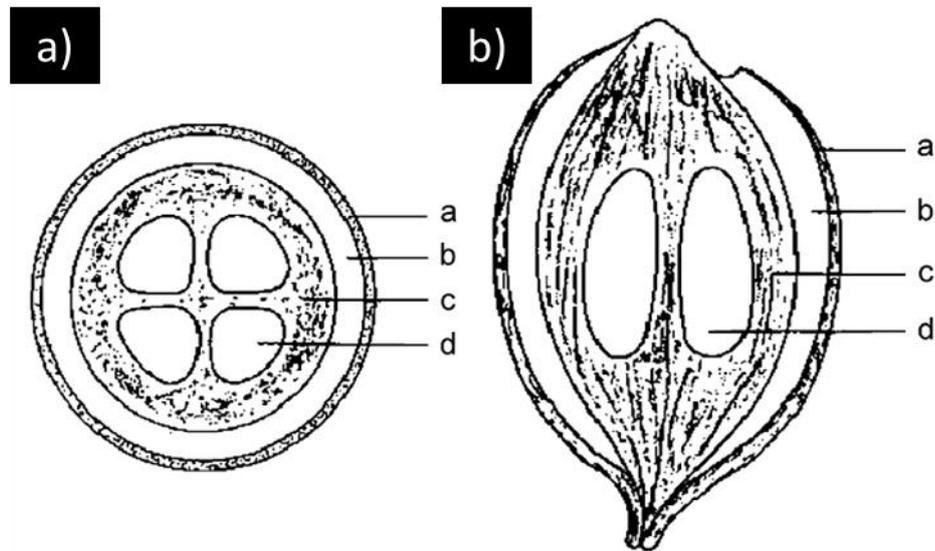


Figura 2.8 – Corte transversal (a) e longitudinal (b) do coco babaçu. Componentes da parte externa para mais interna: a – epicarpo, b – mesocarpo, c – endocarpo e d – caroço. (Fonte: Teixeira, 2008, Adaptado)

A exploração do babaçu no Brasil é baseada no sistema de coleta extrativista. Não existem plantações dessas palmeiras, logo, os frutos precisam ser coletados das áreas florestais naturais. Em 2011, segundo IBGE, o estado do Maranhão extraiu mais de 170 mil toneladas da amêndoa, em 2022, a extração da amêndoa no estado do Maranhão foi de mais de 27 mil toneladas, representando uma grande queda na produção (66). Essa atividade é uma parte significativa da renda de famílias e uma fonte de tensão social e econômica no Brasil, principalmente no estado do Maranhão, onde as mulheres têm um movimento organizado, entre os proprietários de terras e o acesso às palmeiras (67,68).

A potencialidade do coco babaçu está ligada ao grande número de aplicações, desde a aplicação industrial, como por exemplo, produção de carvão, sabão, geração de energia até o artesanato, diversas atividades econômicas podem ser desenvolvidas (69). Atualmente, para mitigar a dependência dos combustíveis fósseis, a produção de biocombustíveis sustentáveis com matérias-primas renováveis, o óleo de babaçu mostra-se como um bom candidato devido à sua composição estar predominantemente na faixa de destilação do bioquerosene de aviação.

2.1.7 Catalisadores HEFA

Para a rota HEFA um bom catalisador deve contribuir com alta seletividade para o produto desejado, alta atividade catalítica e estabilidade, propriedades térmicas e mecânicas estáveis, morfologia adequada, suportar vários ciclos e baixo custo. Um interesse crescente está em torno de catalisadores constituídos de centros metálicos suportados por materiais porosos com sítios ácidos (70). Catalisadores com baixa acidez têm baixo desempenho catalítico, enquanto catalisadores com alta acidez promovem reações de hidrocraqueamento, formando subprodutos gasosos e são propensos à deposição de carbono (56). Além disso, seria desejável para a produção de bioquerosene

de aviação via rota HEFA que o catalisador apresente capacidade de isomerização e craqueamento para produzir combustíveis na faixa do BioQAV. O preparo do catalisador está correlacionado com as propriedades do mesmo (16). A maioria dos estudos de biocombustíveis de aviação estão focados em catalisadores monometálicos pertencentes ao grupo VIII, como Pd, Pt, Ru e Ni.

2.1.8 Estado da arte

Itthibenchapong et al. estudaram a desoxigenação do óleo de palmiste (*Elaeis guineensis*) para obtenção de bioQAV utilizando o catalisador $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O alto teor de ácidos graxos C12 tornam essa matéria-prima promissora para essa faixa de combustível. A melhor condição encontrada foi temperatura de 330 °C, pressão de hidrogênio de 50 bar, velocidade espacial de 1 h^{-1} e razão $\text{H}_2/\text{óleo}$ de 1000 N ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). Obtendo um rendimento de aproximadamente 92% de produtos desoxigenados com seletividade de 58% de C10-C12 (47).

Brandão et al. utilizaram óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) para obtenção de combustível na faixa do BioQAV utilizando catalisador $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O óleo de coco tem alto teor de ácidos graxos C12 tornando essa matéria-prima um bom candidato para biocombustível de aviação. As reações foram feitas em batelada num reator de aço inoxidável de 100 cm^3 com 10,0 g do óleo de coco, 0,80 g do catalisador, temperatura 340 °C, pressão de hidrogênio de 30 bar por 6 horas. Obtiveram um rendimento de 65% e uma seletividade de 98% para hidrocarbonetos líquidos (71).

Borges et al. utilizaram o óleo de babaçu para obtenção de combustível na faixa do BioQAV utilizando catalisador $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O óleo de babaçu é composto majoritariamente por cadeias hidrocarbônicas C12 tornando-o um bom candidato para biocombustível de aviação. As reações foram feitas em batelada em um reator de 300 cm^3 com a razão matéria-prima/catalisador de 3% (m/m), temperatura 340 °C, pressão de hidrogênio de 70 bar por 5 horas. O produto obtido foi 98,4% seletivo para hidrocarbonetos (72).

Scaldeferri e Pasa estudaram a conversão de óleo de soja em biocombustíveis utilizando fosfato de nióbio como catalisador. As reações foram feitas em batelada em um reator de 100 cm^3 na temperatura 350 °C, pressão de hidrogênio de 10 bar por 5 horas. O produto da reação otimizada foi de 97% de hidrocarbonetos dos quais 62% estão na faixa do diesel verde e 40% do bioquerosene de aviação (Scaldeferri and Pasa, 2019).

Zhang et al. estudaram a conversão de ácido palmítico em combustível de aviação utilizando o catalisador $\text{Mo}/\text{HZSM-22}$. As reações foram feitas em um reator de aço inoxidável 100 cm^3 com 0,5 g de ácido palmítico, 0,1 g de catalisador previamente reduzido, temperatura 260 °C, pressão de hidrogênio de 40 bar por 4 horas. O produto obtido foi majoritariamente composto por alcanos com 16 átomos de carbono dos quais 61,7% são alcanos ramificados. Neste trabalho o autor justifica o alto teor de alcanos ramificados devido à natureza bifuncional do catalisador (74).

Silva et al. utilizaram o óleo da amêndoa de macaúba para a produção de biocombustível utilizando o catalisador Pd/C. As reações foram feitas em um reator de aço inoxidável de 100 cm^3 com

0,5 g do catalisador reduzido, 10 mL do óleo de amêndoa de macaúba, temperatura 300 °C, pressão de hidrogênio 10 bar por 5 horas. O produto obtido teve alta concentração de hidrocarbonetos (85%), a maior seletividade foi para diesel verde devido ao óleo ser majoritariamente compostos por ácido oleínico (C18:1), seguido do bioquerosene de aviação (60).

Wildschut et al. utilizaram o óleo da pirólise rápida para obtenção de biocombustíveis sustentáveis. As reações foram feitas em batelada em reator de aço inoxidável de 100 cm³ com 25,0 g do óleo de pirólise rápida, 1,25 g do catalisador Ru/C, temperatura 350 °C, pressão de hidrogênio de 200 bar por 4 horas. O rendimento para hidrocarbonetos foi de 60% e o grau de desoxigenação foi de 90% (75).

Zharova et al. estudaram a conversão de ácidos graxos e ésteres do óleo de semente de canola para obtenção de biocombustíveis sustentáveis, foi preparado um catalisador de PtSn/Al₂O₃. As reações foram feitas em reator de leito fixo na temperatura 420 °C, pressão de hidrogênio de 50 bar, velocidade espacial 1,2 h⁻¹. Os produtos das reações foram seletivos para a rota de hidrodessoxigenação (HDO) com rendimento de 99% e seletividade para hidrocarbonetos com 18 átomos de carbonos 75%, a alta seletividade é explicada pela taxa de adsorção e ativação das moléculas de H₂ por espécies intermetálicas PtSn_{3±d} (76).

Zhang et al. estudaram a produção de bioquerosene de aviação utilizando como matéria-prima o palmitato de metila e NiHPW/MCM-41 como catalisador. As reações foram feitas em batelada em reator de aço inoxidável de 500 cm³ com 40,0 g do palmiato de metila, 2,0 g do catalisador, temperatura 390 °C, pressão de hidrogênio de 20 bar por 6 horas. A seletividade geral para BioQAV foi de 86,1%, seletividade para alcanos lineares de 47,1% e seletividade para alcanos ramificados de 8,3%. Neste trabalho, a formação de alcanos ramificados se deu pela presença de ácido fosfotúngstico na composição do catalisador (77).

Miyaji et al. estudaram a isomerização de n-heptano utilizando materiais bifuncionais baseados em PdH₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂. As reações foram feitas em reator de fluxo contínuo na temperatura 180 °C, pressão atmosférica, massa de catalisador variando de 0,1 – 0,5 g, e a razão dos reagentes na fase gasosa n-heptano:H₂ = 4,8:95,2 em volume%. O melhor resultado foi obtido da reação utilizando o catalisador (2% m/m)Pd(10% m/m)H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ com conversão de 69,2% e seletividade para compostos ramificados foi de 94,6% (78).

A Tabela 2.2 descreve os catalisadores utilizados para as reações de hidrodessoxigenação.

Esse trabalho apresenta como contribuição científica a primeira utilização de catalisadores heterogêneos que contém rutênio na reação de hidrodessoxigenação do óleo de babaçu.

Tabela 2.2 - Catalisadores utilizados para as reações de hidrodessoxigenação.

Catalisador	Matéria-Prima	Condições Reacionais	Rendimento de hidrocarbonetos (R) / Grau de desoxigenação (%)	Referências
NiMoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Óleo de palmíste	330 °C, 50 bar H ₂ , LHSV 1 h ⁻¹ H ₂ /óleo 1000 (cm ³ cm ⁻³)	92 (R)	Itthibenchapong <i>et al.</i> , 2017
NiMoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Óleo de coco	340 °C, 30 bar H ₂ , 6h	65 R, 98%	Brandão <i>et al.</i> , 2021
NiMoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Óleo de babaçu	340 °C, 70 bar H ₂ , 5h	98,4%	Borges <i>et al.</i> , 2021
NbOPO ₄ .nH ₂ O	Óleo de soja	350 °C, 10 bar H ₂ , 5h	97 R	Scaldeferri and Pasa, 2019
Mo/HZSM-22	Ácido Palmítico	260 °C, 40 bar H ₂ , 4h	>99,9%	J. Zhang <i>et al.</i> , 2020
Pd/C	Óleo de amêndoa de macaúba	300 °C, 10 bar H ₂ , 5h	85 R	Silva <i>et al.</i> , 2016
Ru/C	Óleo da pirólise rápida	350 °C, 20 bar H ₂ , 4h	60 R, 98%	Wildschut <i>et al.</i> , 2009
PtSn/ γ-Al ₂ O ₃	Óleo da semente de canola	420 °C, 50 bar H ₂ , LHSV 1,2 h ⁻¹	99 R	Zharova <i>et al.</i> , 2019
HPW ₂ Ni/MCM-41	Palmeato de metila	390 °C, 20 bar H ₂ , 6h	86,1 R	Z. Zhang <i>et al.</i> , 2020
PdH ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	n-heptano	180 °C, 1 bar, n-heptano:H ₂ = 4,8:95,2	69,2 R	Miyaji, Ohnishi and Okuhara, 2004

3 Objetivos



Este trabalho tem como objetivo geral a realização de um estudo da hidrodessoxigenação do óleo de babaçu com foco na produção do bioquerosene de aviação.

3.1 Objetivos específicos

- I. Caracterizar o óleo de babaçu como matéria-prima para biocombustíveis;
- II. Preparar os catalisadores heterogêneos utilizados;
- III. Estudo da atividade catalítica de materiais à base de rutênio;
- IV. Testar diferentes condições reacionais visando aperfeiçoar o processo de hidrodessoxigenação do óleo de babaçu;
- V. Realizar testes adicionais com o catalisador mais promissor como reuso e coprocessamento de matéria-prima.
- VI. Caracterizar quimicamente os produtos obtidos, visando compreender as reações ocorridas.

4 Metodologia



4.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram obtidos de fontes comerciais e utilizados como recebidos. Óleo de babaçu foi obtido da Francol. Tetraetil ortosilicato (TEOS) $\geq 99\%$, RuCl_3 hidratado 99,98%, SnCl_4 pentahidratado 98%, α -pineno 99,98%, BSTFA + 1%TMCS 99,98%, etanol absoluto 200 proof $\geq 99,5\%$ foram obtidos da Sigma-Aldrich. HCl 37% VETEC e HF 40% da Quimex. Etanol e acetona P.A. foram obtidos da Synth. Hidrogênio (H_2) grau UHP foi obtido da Air products.

4.2 Caracterização da matéria-prima

O óleo de babaçu foi caracterizado com os parâmetros índice de acidez (IA), densidade relativa a 20 °C, análise termogravimétrica, perfil de ácidos graxos, massa molar média e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

4.2.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com a metodologia AOCS Cd 3d-63. Foram pesados 1,0 g de amostra e em sequência foi solubilizada em uma mistura 2:1 de éter etílico e etanol. Em seguida, acrescentaram-se duas gotas de solução alcoólica 1% m/v fenolftaleína ao sistema e em seguida titulou-se a mistura com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,01 M até o aparecimento da cor rosácea a qual deve permanecer por 30 segundos. A análise foi feita em triplicata para todas as amostras. Foi utilizado a equação 4.1:

$$\text{Índice de acidez (mg de KOH/g)} = \frac{V * c * 56,1}{m} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Em que V é o volume de KOH usado na titulação da amostra em mL, c é a concentração da solução padronizada de KOH em mol/L, 56,1 é o fator de correção molar para KOH e m é a massa de amostra pesada em g.

4.2.2 Densidade relativa a 20 °C

As amostras foram filtradas para remover impurezas e traços de umidade. Encheu-se um picnômetro com a amostra e então foi colocado em banho maria a temperatura de 20 °C. Após 30 minutos pesou-se o recipiente e calculou-se a densidade segundo a equação 4.2.

$$\text{Densidade relativa a } 20\text{ }^\circ\text{C} = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Onde m é a massa do líquido, obtida pela diferença do picnômetro cheio e vazio, e V é o volume do picnômetro. Para determinar o volume do picnômetro foi utilizado água destilada: a massa de água

foi obtida por meio da diferença entre as massas do picnômetro cheio de água e do picnômetro vazio, foi utilizada a densidade tabelada da água a 20 °C. As amostras foram pesadas em triplicata.

4.2.3 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas TG/DTG foram obtidas em equipamento Q50 da TA *Instruments* na faixa de temperatura de 30 a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂ com fluxo de 60 mL min⁻¹ e utilizando cadinho de alumina.

4.2.4 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos do óleo de babaçu foi determinado através da técnica de cromatografia a gás. Para executar a análise, primeiramente, foi necessário a transformação do óleo em componentes mais voláteis, geralmente a derivatização dos triglicerídeos em ésteres metílicos, tendo os ácidos graxos como intermediário. O procedimento consistiu na hidrólise dos triglicerídeos (4.2.5), seguido de uma etapa de esterificação (4.2.6). As amostras foram analisadas em um cromatógrafo CG-2010 Shimadzu equipado com detector de ionização por chama (CG-FID). Utilizou-se uma coluna SP2340 (60 m x 0,25, d.i.0,20 µm). A identificação das substâncias foi feita por comparação com mistura padrão de ácidos graxos esterificados SUPELCO 37 no *software GC solution*.

4.2.5 Hidrólise dos lipídeos

Aproximadamente 10 mg do óleo de babaçu foi pesado em um frasco e adicionou-se 100 µL de uma solução de KOH 1 M, o frasco foi tampado e agitado em vórtex por 10 segundos e em seguida aquecido a 70 °C em banho termostático por 10 minutos. Após o resfriamento, foi adicionado 400 µL de solução de HCl 20 %, aproximadamente 20 mg de NaCl e 600 µL de acetato de etila, o frasco foi novamente tampado, agitado em vórtex por 10 segundos e após repousar 5 minutos, 300 µL da fase orgânica foi transferida para outro frasco e seco por evaporação, obtendo-se os ácidos graxos livres.

4.2.6 Esterificação dos ácidos graxos

Adicionou-se 100 µL de solução de BF₃ 14% em metanol no frasco contendo os ácidos graxos, o frasco foi tampado e agitado em vórtex por 10 segundos, e em seguida aquecido a 70 °C em banho termostático por 10 minutos. Após o resfriamento, adicionou-se 500 µL de metanol grau HPLC, aproximadamente 100 mg de Na₂SO₄ anidro e após agitação a solução foi filtrada para outro frasco e analisada no cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-FID).

4.2.7 Cálculo da massa molar média

O cálculo da massa molar média (MM_{média}) do óleo de babaçu foi obtido a partir do perfil de ácidos graxos aplicado à equação 4.3.

$$MM_{\text{média}} = \{3 \cdot \sum [m_{AG,i} - 1) C\%]\} + 41 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Em que: 3 é a combinação de ácidos graxos para a formação de um triglicerídeo; $m_{AG,i}$ é a massa molar do ácido graxo i ; 1 é a massa do próton ácido que é ionizado do ácido graxo para a formação do triglicerídeo; $C\%$ é a contribuição do ácido graxo i na composição do óleo, obtida por GC-FID; 41 é a massa molar da cadeia ($C_3H_5^{3+}$) que liga os carboxilatos na formação do triglicerídeo.

4.2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) do óleo de babaçu foi adquirido para determinar os grupos funcionais presentes na região compreendida entre 550 a 4000 cm^{-1} , por ATR (Reflexão Total Atenuada). Foi obtido em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher, com célula de diamante, empregando resolução de 4 cm^{-1} e 32 leituras.

4.3 Preparo dos catalisadores

Todos os catalisadores desse trabalho foram preparados utilizando sílica sol-gel como suporte. Foram preparados pelo método sol-gel os catalisadores de Ru, RuSn e $RuH_3PW_{12}O_{40}$. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel (SG).

4.3.1 Preparo do catalisador de rutênio suportado em sílica (Ru/SiO₂) (5% mol)

Uma mistura contendo $0,1472 \text{ mol}$ de tetraetil ortosilicato (TEOS) e $25,6 \text{ mL}$ de etanol absoluto foi colocada sob agitação por 20 minutos. Adicionou-se lentamente à mistura uma solução contendo $7,75 \text{ mmol}$ (5 mol%) de $RuCl_3$, $0,5 \text{ mL}$ de HCl e $0,05 \text{ mL}$ de HF em 42 mL de água destilada. A solução resultante foi agitada por 35 minutos para garantir a homogeneidade da mistura, em seguida a mistura foi transferida para frascos de teflon de 10 mL , tampados e deixados em repouso por 24 horas.

Em sequência, o conteúdo que se apresentava na forma de um gel homogêneo, foi levado à estufa por 24 horas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ para total evaporação do solvente. O sólido formado foi calcinado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em mufla com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 3 horas e pulverizado. O material resultante foi denominado Ru/SiO₂.

4.3.2 Preparo do catalisador bimetálico com maior teor de rutênio (4% mol) e estanho (1% mol) suportado em sílica (RuSn/SiO₂)

Uma mistura contendo $0,1472 \text{ mol}$ de tetraetil ortosilicato (TEOS) e $25,6 \text{ mL}$ de etanol absoluto foi colocada sob agitação por 20 minutos. Adicionou-se lentamente à mistura uma solução contendo $6,2 \text{ mmol}$ (4 mol%) de $RuCl_3$ e $1,55 \text{ mmol}$ (1 mol%) de $SnCl_4$, $0,5 \text{ mL}$ de HCl e $0,05 \text{ mL}$ de HF em 42 mL de água destilada. A solução resultante foi agitada por 35 minutos para garantir a homogeneidade da mistura, em seguida a mistura foi transferida para frascos de teflon de 10 mL , tampados e deixados em repouso por 24 horas.

O gel homogêneo, foi levado à estufa por 24 horas a 90 °C para total evaporação do solvente. O sólido formado foi calcinado a 300 °C em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 3 horas e pulverizado. O material resultante foi denominado RuSn/SiO₂.

4.3.3 Preparo do catalisador bimetálico com menor teor de rutênio (1%) e estanho (5%) suportado em sílica (SnRu/SiO₂)

Uma mistura contendo 0,04512 mol de tetraetil ortosilicato (TEOS) e 6,1 mL de etanol absoluto foi colocada sob agitação por 20 minutos. Adicionou-se lentamente à mistura uma solução contendo 0,48 mmol (1 mol%) de RuCl₃ e 2,41 mmol (5 mol%) de SnCl₄, 0,5 mL de HCl e 0,05 mL de HF em 16 mL de água destilada. A solução resultante foi agitada por 35 minutos para garantir a homogeneidade da mistura, em seguida a mistura foi transferida para frascos de teflon de 10 mL, tampados e deixados em repouso por 24 horas.

O gel foi levado à estufa por 24 horas a 90 °C para total evaporação do solvente. O sólido formado foi calcinado a 300 °C em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 3 horas e pulverizado. O material resultante foi denominado SnRu/SiO₂.

4.3.4 Preparo do catalisador bifuncional de rutênio (5% m/m) e heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) (15% m/m) suportado em sílica (RuHPW/SiO₂)

Uma mistura contendo 12,85 g de tetraetil ortosilicato (TEOS) e 12,8 mL de etanol absoluto foi colocada sob agitação por 20 minutos. Adicionou-se lentamente à mistura uma solução contendo 0,803 g (5 %m/m) de RuCl₃ e 2,410 g (15 %m/m) de heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀, 0,5 mL de HCl e 0,05 mL de HF em 16 mL de água destilada. A solução resultante foi agitada por 35 minutos, em seguida a mistura foi transferida para frascos de teflon de 10 mL, tampados e deixados em repouso por 24 horas.

O conteúdo que se apresentava na forma de um gel homogêneo, foi levado à estufa por 24 horas a 90 °C para total evaporação do solvente. O sólido formado foi calcinado a 300 °C em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 3 horas e pulverizado. O material resultante foi denominado RuHPW/SiO₂.

4.4 Caracterização dos catalisadores

O catalisador monometálico Ru/SiO₂ (4.3.1) e o catalisador bimetálico com maior teor de rutênio RuSn/SiO₂ (4.3.2) foram utilizados anteriormente pelo grupo de pesquisa na transformação de aldeídos α,β -insaturados. A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para identificar as fases cristalinas dos materiais. O procedimento foi conduzido utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, equipado com um tubo de Cu (30 kV, 30 mA, comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm) e uma velocidade de varredura de 4 θ min⁻¹. As análises foram executadas nas instalações do Departamento de Química da UFMG.

Para determinar a temperatura necessária para reduzir o rutênio oxidado foi conduzida por meio da técnica de redução à temperatura programada (RTP). Utilizou-se um equipamento Quantachrome Chembet 3000, com um fluxo constante de 22 mL min^{-1} de H_2/N_2 (5%), uma corrente de 150 A, atenuação de 32 e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As medições foram realizadas nos materiais após o processo de calcinação. As análises foram conduzidas no laboratório do professor Luiz Carlos Oliveira, na UFMG.

As características texturais, como área específica e porosidade, foram determinadas por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 , utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb iQ. Antes da análise, as amostras passaram por um processo de desgaseificação no equipamento, realizado durante 8 horas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Os valores de área específica e porosidade foram calculados utilizando os modelos matemáticos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. As análises foram conduzidas no laboratório do professor Luiz Carlos Oliveira, na UFMG.

4.5 Reações

4.5.1 Estudo da atividade catalítica de materiais à base de rutênio

Com intuito de comparar a atividade catalítica de diferentes catalisadores foram realizados estudos em reações de hidroxidação do óleo de babaçu como substrato. Foram empregados catalisadores monometálicos (Ru/SiO_2 e Sn/SiO_2), catalisador bimetálico (RuSn/SiO_2 e SnRu/SiO_2) e bifuncional ($\text{RuHPW}/\text{SiO}_2$). As reações foram feitas em um reator batelada Parr 4348 com capacidade de 160 mL. Nas reações foram usados 6,0 g de óleo de babaçu e 5% (m/m) de catalisador em relação à massa de óleo de babaçu. Também se realizou uma reação nas mesmas condições sem catalisador (reação branco), para confirmar a necessidade do uso de catalisadores e observar o efeito de degradação térmica do óleo de babaçu. Ao término de cada reação, a fase líquida foi filtrada em filtro para seringa com porosidade de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ e o sólido foi lavado com acetona e reservado.

4.5.2 Reações com catalisador bimetálico (SnRu/SiO_2 e RuSn/SiO_2)

O rutênio é considerado oxofílico devido à sua forte afinidade pelo oxigênio, o que se reflete na sua capacidade de se ligar e estabilizar espécies contendo oxigênio em sua superfície. A forte ligação do oxigênio às superfícies de rutênio facilita reações envolvendo espécies contendo oxigênio, como reações de desidroxilação e desoxigenação. A afinidade do rutênio pelo oxigênio também pode levar à formação de espécies de superfície, como espécies de hidrocarbonetos parcialmente insaturados, que podem sofrer reações de quebra de ligação C-C para formar hidrocarbonetos de cadeia curta (79,80). A adição de uma pequena quantidade de Sn (1% m/m Sn) ao catalisador Ru/SiO_2 tornou-o ativo para hidrogenação de ambas as ligações C=C e C=O. Aumentar a carga de Sn de 1 para cerca de 3,6% (m/m) reduziu bastante a taxa específica para hidrogenação C=C, enquanto a taxa específica para hidrogenação C=O diminuiu mais gradualmente. A atividade para hidrogenação C=C permaneceu invariável para carga de Sn superior a cerca de 3,6% em peso, resultando em uma seletividade ideal

para álcool crofílico na razão molar Sn/(Ru + Sn) em torno de 0,2 - 0,3 (81). As reações a seguir utilizaram catalisadores com diferentes teores de rutênio e estanho para estudar a hidrodesoxigenação do óleo de babaçu.

4.5.2.1 Reações com catalisador SnRu/SiO₂

Visando observar a rota preferencial (HDO ou DCO/DCOx) que o catalisador com a proporção Sn:Ru 5:1 direciona as reações de hidrodesoxigenação foi realizado uma reação com as seguintes condições apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reação com o catalisador bimetálico SnRu/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)
SnRu01	350	30	2:30

Massa de catalisador: 300 mg, massa do óleo 6,0 g, 150 rpm

4.5.2.2 Reações com catalisador RuSn/SiO₂

Otimização

Visando otimizar a reação com o catalisador RuSn/SiO₂ foi feita uma reação em condições drásticas (temperatura e pressão de hidrogênio altas) e outras reações com variação de uma condição (temperatura, pressão e tempo) para observar o efeito de cada uma destas condições na reação. As reações feitas estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Reações de otimização com o catalisador bimetálico RuSn/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)
RuSn01	350	30	3:30
RuSn02	350	20	3:30
RuSn03	300	30	3:30
RuSn04	350	30	2:30

Massa de catalisador: 300 mg, massa do óleo 6,0 g, 150 rpm

4.5.3 Reações com catalisador bifuncional (RuHPW/SiO₂)

Para avaliar a atividade de hidrodesoxigenação e hidroisomerização do catalisador bifuncional de RuHPW/SiO₂ foram feitas reações com óleo de babaçu e com o produto líquido da reação de HDO Ru04. As reações foram feitas conforme na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Reações de otimização com o catalisador bifuncional RuHPW/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)	Matéria-prima
-------------	------------------	---------------	-----------	---------------

RuHPW01	350	30	1:15	Óleo de babaçu
RuHPW02	350	30	2:45	Óleo de babaçu
Iso01	280	30	2:00	Óleo de babaçu após reação de HDO

Massa de catalisador: 300 mg, massa de matéria-prima: 6,0 g, 150 rpm

4.5.4 Reações com catalisador monometálico (Ru/SiO₂)

Otimização

Visando otimizar a reação com o catalisador Ru/SiO₂ foi feita uma reação com condições drásticas e outras reações com variação de uma condição (temperatura, pressão e tempo) para posterior comparação. As reações feitas estão apresentadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Reações de otimização com o catalisador monometálico Ru/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)
Ru01	350	30	3:30
Ru02	350	20	3:30
Ru03	300	30	3:30
Ru04	350	30	2:30

Massa de catalisador: 300 mg, massa do óleo 6,0 g, 150 rpm

Reuso

Para avaliar a estabilidade do catalisador Ru/SiO₂ foram feitas quatro reações utilizando o catalisador recuperado da reação anterior. Após o quarto ciclo, o catalisador recuperado passou por tratamento térmico - aquecimento a 10 °C min⁻¹ até 300 °C e permanência neste patamar por 3 horas. Foi utilizado a mesma condição de calcinação do catalisador para regenerar o catalisador recuperado após quatro ciclos. As reações feitas estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Reações de reuso do catalisador monometálico Ru/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)
1º ciclo	350	30	2:30
2º ciclo	350	30	2:30
3º ciclo	350	30	2:30
4º ciclo	350	30	2:30
Regenerado	350	30	2:30

Reação em atmosfera inerte

Para avaliar a capacidade de desoxigenação do catalisador Ru/SiO₂ na ausência de atmosfera redutora foi feita uma reação em atmosfera de nitrogênio. A reação feita está apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Reação em atmosfera inerte com o catalisador monometálico Ru/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)
Ru05	350	10	2:30

Massa de catalisador: 300 mg, massa do óleo 6,0 g, 150 rpm

Coprocessamento de óleo vegetal e terpeno

Para comparar as propriedades dos produtos foi feita uma reação com uma mistura de óleo de babaçu e α -pineno na proporção 1:1 em massa. A reação foi feita com as seguintes condições apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Reação com o catalisador monometálico Ru/SiO₂.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (h)	Matéria-prima
Ru06	350	30	2:30	Babaçu: α -pineno 1:1

Massa de catalisador: 300 mg, massa do óleo 6,0 g, 150 rpm

4.6 Caracterização dos produtos das reações

O grau de desoxigenação e seletividade para hidrocarbonetos dos produtos das reações com diferentes catalisadores e reação de coprocessamento de óleo vegetal e terpeno foram determinados a partir dos produtos líquidos formados utilizou-se as técnicas de absorção na região do infravermelho (IV), cromatografia a gás acoplado ao espectro de massas (CG-MS), cromatografia a gás acoplado a detector por ionização de chama (CG-FID), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Poder Calorífico Inferior (PCI).

4.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O grau de desoxigenação e a conversão dos produtos líquidos foram analisados qualitativamente por meio dos grupos funcionais presentes na região compreendida entre 550 e 4000 cm⁻¹, por ATR (Reflexão Total Atenuada). O espectro foi obtido em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher, com célula de diamante, empregando resolução de 4 cm⁻¹ e 32 leituras.

4.6.2 Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS)

Os cromatogramas dos produtos das reações que apresentaram diminuição da banda referente à carbonila ou desaparecimento da mesma foram analisados por CG-MS em um equipamento Shimadzu, modelo GCMS-QP5050 com autoinjeter AOC-20i. As amostras foram diluídas previamente com diclorometano (10 mg de amostra em 600 µL de diclorometano). Utilizou-se coluna DB-5 com dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições foram: temperaturas da coluna e do injetor foram 310 °C e 320 °C, respectivamente. O gradiente de temperatura empregado seguiu a programação: isoterma a 30 °C por 1 min, seguida de uma rampa de aquecimento, que se iniciou a uma taxa de 3 °C min⁻¹ até 90 °C, mantido por 1 min. Em sequência, aqueceu-se sob uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 200 °C, mantido por 2 min. Seguido, novamente, de uma rampa de aquecimento de 8 °C min⁻¹ até 262 °C, mantido por 1 min e de outra rampa de 3 °C min⁻¹ até 300 °C, mantido por 2 min. Por fim, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 320 °C e essa temperatura final foi mantida por 15 min. O volume de injeção foi de 1,0 µL com Split 1/10 e o gás hélio foi empregado como gás de arraste a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹ (Adaptado de Silva *et al.*, 2016).

O software GC-MS Solutions e as bibliotecas WILEY e NIST foram utilizados para a identificação dos picos dos cromatogramas, foi considerado um nível mínimo de similaridade de 85 % para a determinação das espécies.

4.6.3 Cromatografia a gás acoplado a detector por ionização de chama (CG-FID)

Os cromatogramas dos produtos das reações que apresentaram diminuição da banda referente à carbonila ou desaparecimento da mesma foram analisados por CG-MS marca Agilent, 8890 GC System, com autoinjeter 7650. As amostras foram diluídas previamente com diclorometano (10 mg de amostra em 600 µL de diclorometano). Utilizou-se coluna DB-5 com dimensões 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições foram: temperaturas da coluna e do injetor foram 320 °C e 320 °C, respectivamente. O gradiente de temperatura empregado seguiu a programação: isoterma a 30 °C por 1 min, seguida de uma rampa de aquecimento, que se iniciou a uma taxa de 3 °C min⁻¹ até 90 °C, mantido por 1 min. Em sequência, aqueceu-se sob uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 200 °C, mantido por 2 min. Seguido, novamente, de uma rampa de aquecimento de 8 °C min⁻¹ até 262 °C, mantido por 1 min e de outra rampa de 3 °C min⁻¹ até 300 °C, mantido por 2 min. Por fim, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 320 °C e essa temperatura final foi mantida por 15 min. O volume de injeção foi de 1,0 µL com Split 1/10 e o gás hélio foi empregado como gás de arraste a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹.

4.6.4 Preparo de amostra com derivatizante

Para o preparo de amostras com maiores teores de ácidos graxos livres, foi coletado 10 mg de amostra homogeneizada e adicionado em um vial de 2 mL. Em seguida, foram adicionados 100 µL do derivatizante N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida + 1% Clorotrimetilsilano (BSTFA + 1%TMCS). Agistou-se e aguardou-se 30 minutos em temperatura ambiente para garantir que a reação ocorresse. A amostra foi aferida para 600 µL com diclorometano.

4.6.5 Cálculo de conversão e seletividade

A conversão do óleo de babaçu (C) foi definida em termos dos triglicerídeos convertidos em outros produtos (intermediários e hidrocarbonetos) e calculado de acordo com a equação 4.4.

$$C (\%) = 100\% - \frac{A_{tr}}{A_{total}} * 100 \quad \text{Eq. 4.4}$$

Onde C é conversão de triglicerídeos; A_{tr} é a soma das áreas dos picos dos triglicerídeos; A_{total} é a soma das áreas dos picos dos triglicerídeos e produtos.

A seletividade (em porcentagem de massa) para cada produto (S_i) foi calculada de acordo com a equação 4.5:

$$S_i (\%) = \frac{A_i}{A_{produtos\ totais}} * 100 \quad \text{Eq. 4.5}$$

Onde S_i é a seletividade do produto i ; A_i é a área do pico do composto i , $A_{produtos\ totais}$ é soma das áreas dos picos de todos produtos formados (72).

4.6.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar o comportamento a frio dos produtos presentes na amostra das reações foi realizado a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) através do equipamento Q10DSC TA instrument. Cerca de 10 mg das amostras foram utilizadas nas análises. O equipamento previamente resfriado com $N_2(l)$ foi programado para aquecer de $-75\text{ }^\circ\text{C}$ até $35\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo 50 mL min^{-1} de N_2 .

4.6.7 Poder Calorífico Inferior (PCI)

Para avaliar o calor de combustão dos hidrocarbonetos presentes na amostra das reações foi realizado a análise de poder calorífico inferior segundo a norma ASTM D4809-18.

5 Resultados e Discussão



5.1 Caracterização da matéria-prima

Os resultados das análises de caracterização correspondentes às propriedades do óleo de babaçu são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Propriedades do óleo de babaçu.

Parâmetro	Unidade	Óleo de babaçu
Densidade a 20 °C	kg m ⁻³	921,2
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,31

O óleo de babaçu apresenta índice de acidez semelhante aos valores encontrados por Cavalcante e Moreira de 0,28 mg KOH/g e 0,32 mg KOH g⁻¹, respectivamente (82,83). A densidade de uma substância está diretamente relacionada à sua estrutura química. No caso de triglicerídeos e ácidos graxos, observa-se que quanto menor for o peso molecular, menor será a densidade.

A Figura 5.1.1 apresenta as curvas TG/DTG relacionadas à decomposição da matéria-prima, onde é mostrado um estágio de perda de massa notável na faixa de 260 a 440 °C. A temperatura inicial de decomposição do óleo de babaçu foi registrada a 260 °C, atingindo sua temperatura máxima de degradação a 388 °C. A decomposição térmica dos triglicerídeos ocorre entre 235 e 490 °C. Portanto, o perfil de decomposição do óleo pode ser vinculado a eventos de fragmentação e/ou hidrólise dos triglicerídeos, seguidos pela decomposição/volatilização dos produtos resultantes (84).

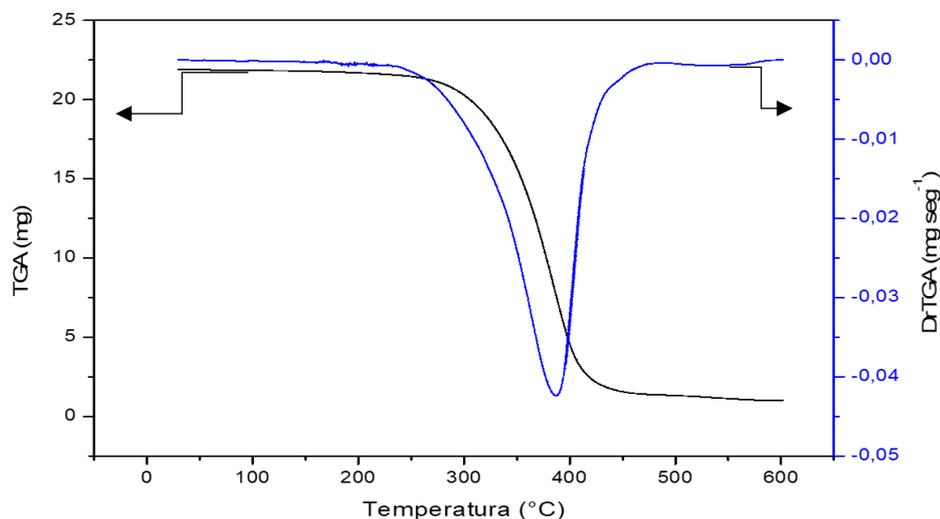


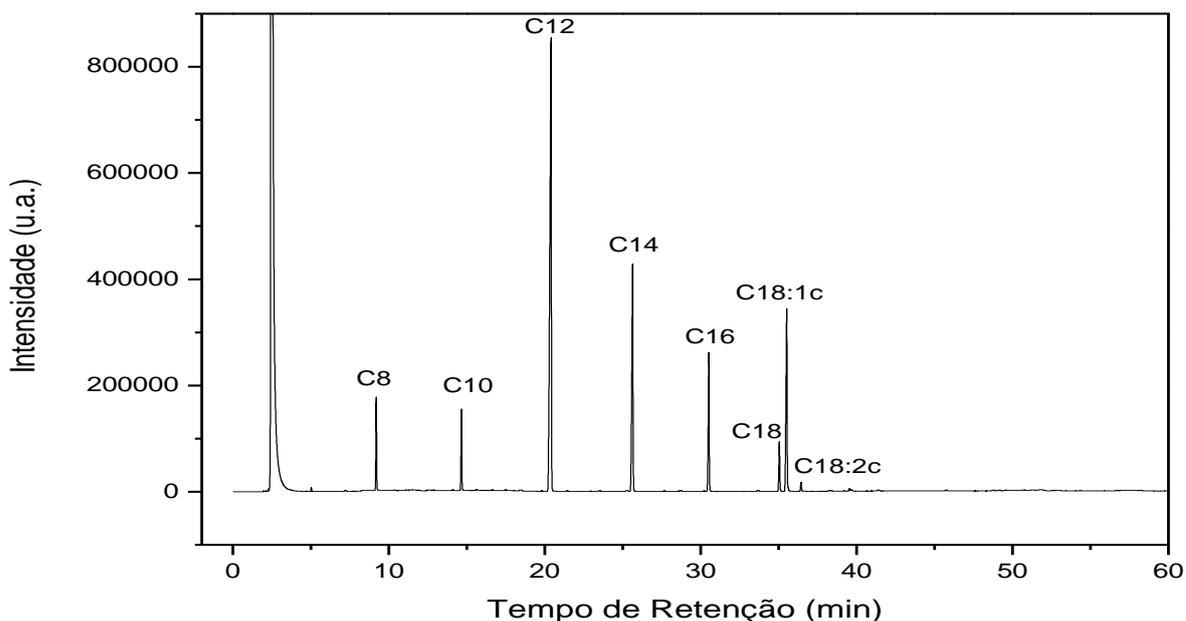
Figura 5.1.1 - Curvas TGA (perda de massa) e DTGA (derivada da perda de massa) em atmosfera de N₂ do óleo de babaçu.

A Tabela 5.2 apresenta a distribuição dos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, a porcentagem de compostos insaturados e a massa molar média calculada a partir da equação 4.3. Os dados apresentados na Tabela 5.2 estão coerentes com dados reportados na literatura (83,85).

Tabela 5.2 – Perfil graxo do óleo de babaçu.

Ácido graxo	Abreviação	Óleo de babaçu (%)
Ácido caprílico	C8:0	4,4
Ácido cáprico	C10:0	4,3
Ácido láurico	C12:0	46,6
Ácido mirístico	C14:0	17,7
Ácido palmítico	C16:0	9,3
Ácido esteárico	C18:0	3,2
Ácido oleico cis	C18:1	14,1
Ácido linoleico cis	C18:5	0,5
Teor de Saturados (%)		85,9
Teor de Insaturados (%)		14,1
Massa Molar Média (g mol⁻¹)		702

O óleo de babaçu (Tabela 5.2) é predominantemente composto por cadeias hidrocarbônicas saturadas em aproximadamente 86% e tem como componente majoritário o ácido láurico (C12) que representa 46,6% da composição do óleo, seguido do ácido mirístico (C14) 17,7% e do ácido oleico cis (C18:1) 14,1%. Logo, o óleo de babaçu é um candidato à matéria-prima para produção de bioquerosene de aviação pois a composição está majoritariamente na faixa de destilação do querosene fóssil (C9-C16). O cromatograma do perfil graxo do óleo de babaçu é apresentado na Figura 5.1.2.

**Figura 5.1.2** – Cromatograma do produto da transesterificação do óleo de babaçu.

5.2 Caracterização dos catalisadores

Apenas os catalisadores Ru/SiO₂ e RuSn/SiO₂ foram caracterizados. Na análise de DRX (Figura 5.1.3) os catalisadores foram caracterizados após a calcinação. No difratograma, observa-se uma reflexão alargada na região de 2θ = 23°, presente em materiais com sílica amorfa na matriz (86)

e padrões de difração referentes ao RuO_2 . Para o catalisador bimetálico, não foi observada nenhum padrão de reflexão característico de ligas metálicas entre rutênio e estanho. Além disso, devido ao baixo teor molar de estanho presente (1 mol%) não foi observado padrão de difração característico a esse elemento.

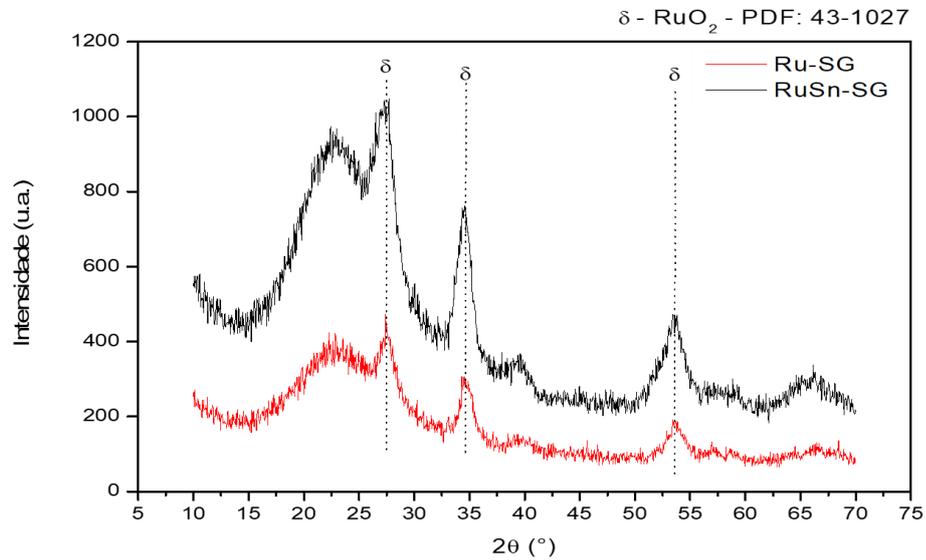


Figura 5.1.3 - Difração de raios X dos catalisadores de rutênio. Fonte: Cu (30 kV, 30 mA, $\lambda=0,154$ nm).

A análise de Redução à Temperatura Programada (RTP) (Figura 5.1.4) mostra um evento de redução em 149°C possivelmente de espécies de Ru que estão na superfície e outro em 195°C referente a espécies mais internas de Ru no material. O evento de redução foi atribuído como sendo a redução do RuO_2 para Ru^0 (87). A proporção entre as áreas dos sinais do RTP é de 0,82:1 $\text{RuSn/SiO}_2:\text{Ru/SiO}_2$, os valores estão de acordo com os teores de rutênio utilizado no preparo do catalisador.

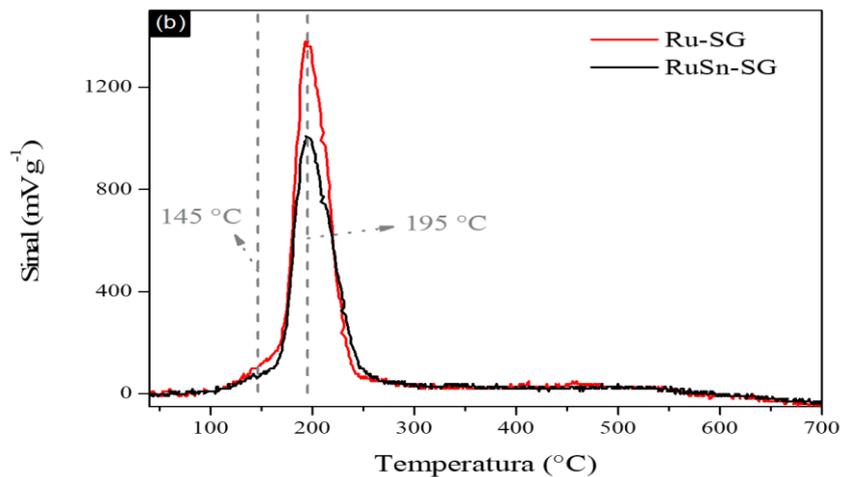


Figura 5.1.4 – Curva de redução à temperatura programada dos materiais calcinados.

A Figura 5.1.5 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 BET e a distribuição de poros BJH dos catalisadores. As isotermas dos catalisadores são do tipo IV, segundo classificação da IUPAC (88). Essas isotermas possuem poros entre 2-50 nm de diâmetro, e estão de acordo com os dados de distribuição de poros BJH dos materiais, Ru/SiO₂: 3-7,5 nm e RuSn/SiO₂: 3-10 nm. As áreas específicas BET para os catalisadores monometálico e bimetálico são, respectivamente, 706 e 778 (m² g⁻¹), e volume de poros para os catalisadores monometálico e bimetálico são, respectivamente, 0,77 e 1,32 (cm³ g⁻¹).

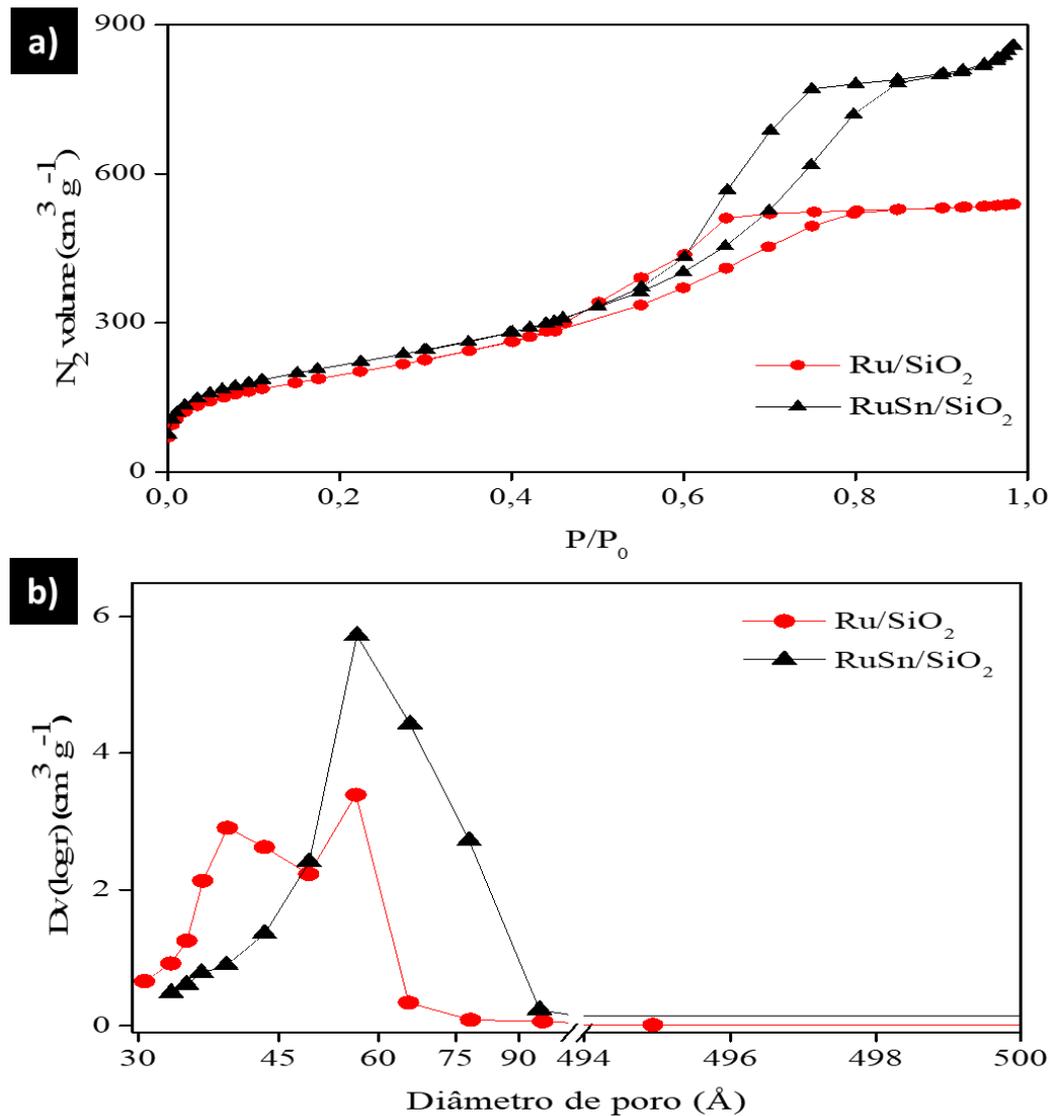


Figura 5.1.5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 BET (a) e distribuição de poros BJH (b) dos catalisadores.

5.3 Caracterização dos produtos

5.3.1 Caracterização do produto do catalisador SnRu/SiO₂ (5mol%:1mol%)

A Reação com o catalisador SnRu/SiO₂ teve como objetivo testar a seletividade da rota preferencial seguida pela reação de hidrodesoxigenação. Zharova et al. prepararam um catalisador de PtSn/Al₂O₃ (1:5 m/m) e obteve-se alcanos e alquenos apenas com números pares de átomos de carbono, ou seja, o caminho reacional foi exclusivamente o de hidrodesoxigenação (76).

O produto do experimento utilizando o catalisador SnRu/SiO₂ foi analisado via infravermelho (IV) (Figura 5.2) e por meio da ausência dos estiramentos comparativamente ao espectro do óleo de babaçu foi possível observar as transformações.

Mesmo em baixas concentrações de rutênio Ru:Sn (1 mol%:5 mol%) foi observada a atividade catalítica promovendo a desoxigenação do óleo de babaçu. No espectro na região do infravermelho do produto SnRu01 observa-se uma discreta banda referente à carbonila (C=O) de ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹. Portanto, o produto obtido tem alto grau de desoxigenação em relação à matéria-prima devido à diminuição da banda na região de 1740 cm⁻¹.

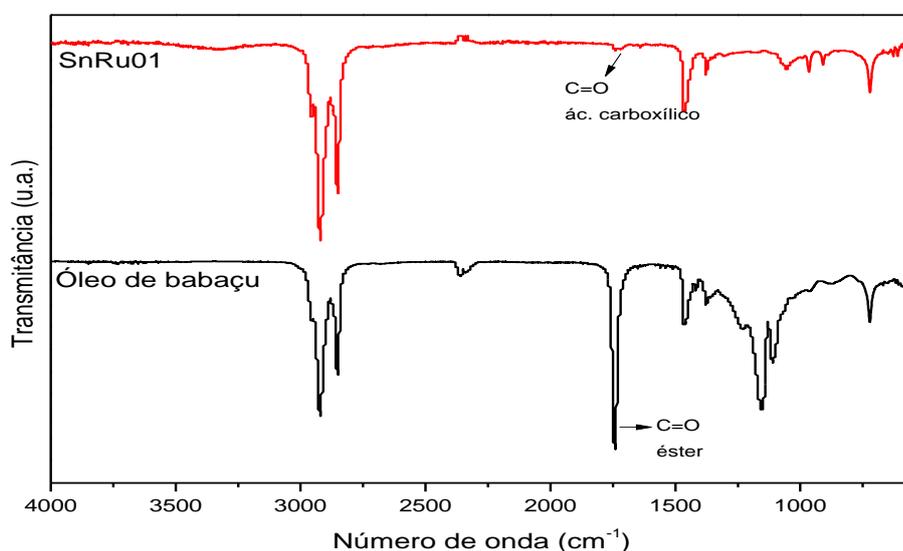


Figura 5.2 - Espectro IV do produto da reação utilizado o catalisador SnRu/SiO₂ e do óleo de babaçu.

Com base na análise cromatográfica (Figura 5.3 a) observa-se que o perfil dos produtos são majoritariamente hidrocarbonetos do tipo alcanos identificados como C_n, onde n é o número de carbonos da cadeia hidrocarbônica, os alquenos estão em tempos de retenção bem próximos aos picos dos alcanos e possuem o mesmo número de carbonos da cadeia do alcano mais próximo, um pico correspondente a um álcool graxo foi identificado como *C12 em tr=41 minutos e os picos em tempo de retenção superiores a 50 minutos foram classificados como compostos oxigenados possivelmente ácidos carboxílicos e ésteres de álcoois graxos. A Figura 5.b) mostra a região entre 18 e 33 minutos ampliada, foi possível identificar 1-alqueno, alcano linear, trans-2-alqueno e cis-2-alqueno pela repetição do padrão de picos em torno do alcano linear (89).

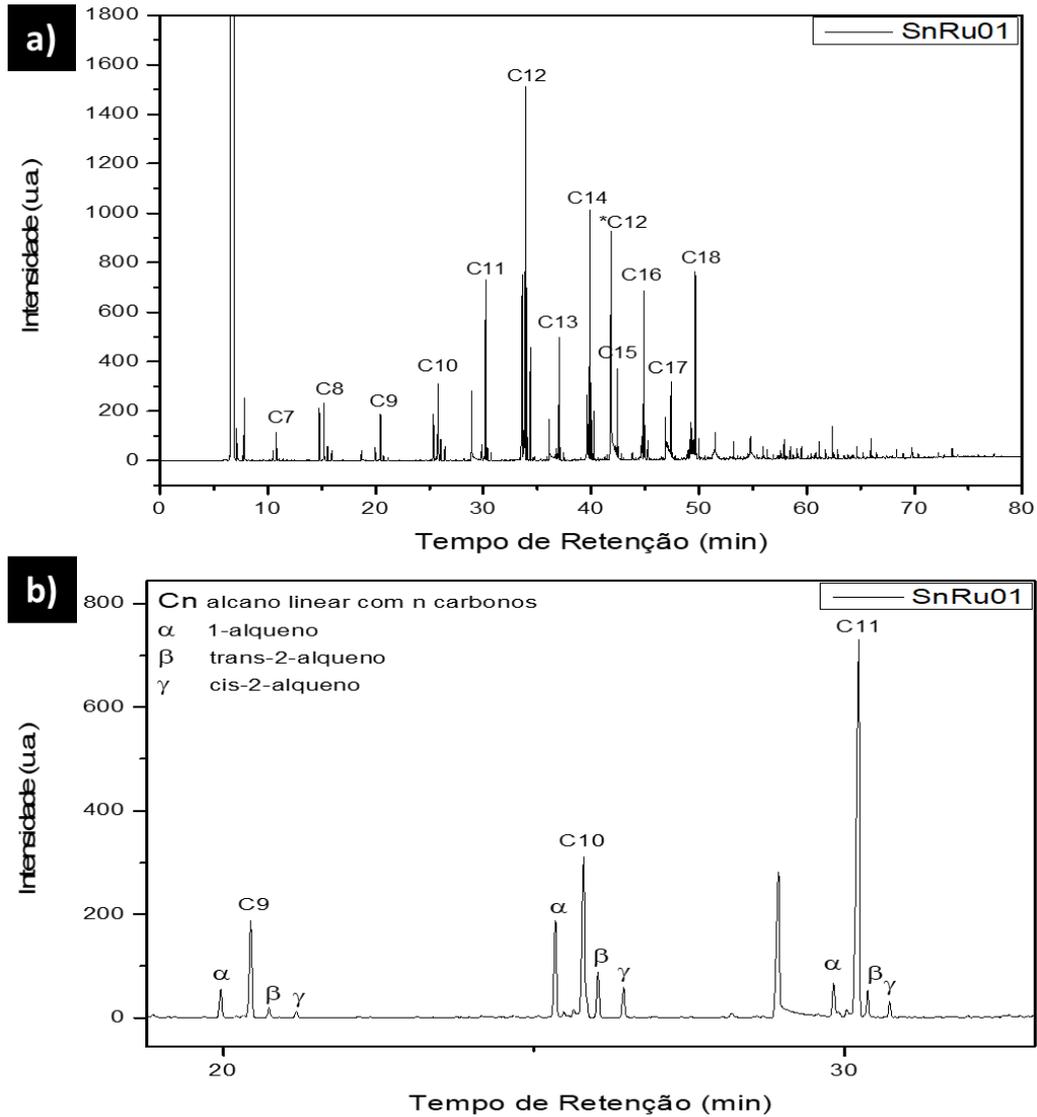


Figura 5.3 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador SnRu/SiO₂ a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 18 e 33 minutos. * indica compostos oxigenados.

A distribuição de produtos da reação SnRu01 (Figura 5.4 a) reforça os dados já relatados na análise de infravermelho, pela eq. 4.4 a conversão do óleo de babaçu foi de 86% dos quais 51% converteram-se em alcanos lineares e os 35% restantes foram convertidos em alquenos lineares.

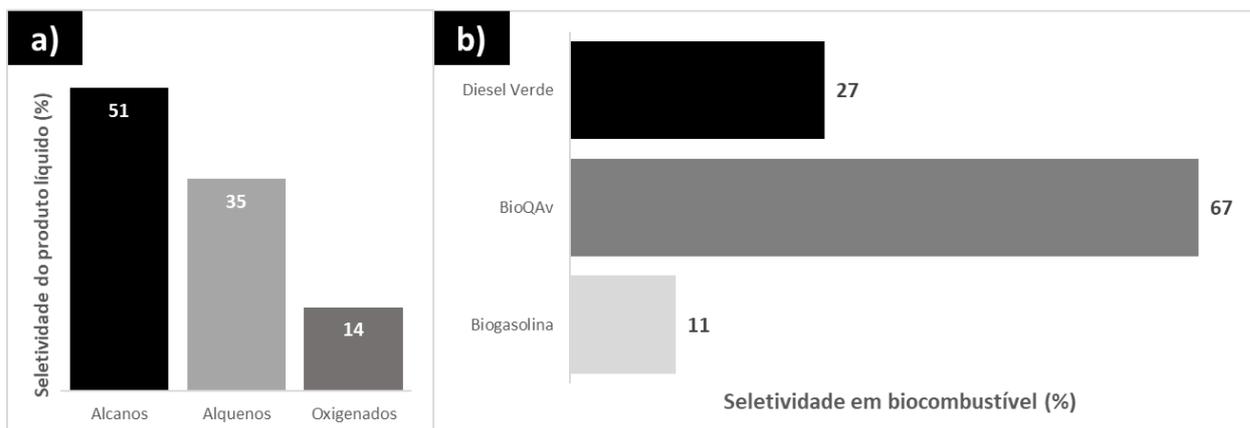


Figura 5.4 - a) Distribuição dos produtos da reação SnRu01 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação SnRu01 a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30.

Não foi possível identificar bio-hidrocarbonetos ramificados provavelmente pela falta de sítios ácidos de Brønsted fortes. E apenas 14% permaneceram como moléculas oxigenadas, principalmente na forma de ácidos graxos. A Figura 5.4b mostra a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos que correspondem à biogasolina (C5-C10), bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21), 11%, 67% e 27,0% respectivamente, nessa distribuição é possível que o somatório das frações passe dos 100% devido ao fato de algumas cadeias hidrocarbônicas pertencerem a duas classes distintas, como por exemplo, o decano está na faixa de destilação da biogasolina e bioquerosene de aviação. Apesar do elevado grau de desoxigenação, a formação de alquenos prejudica a estabilidade do produto devido à insaturação propiciar reações de oxidação com o ar atmosférico e a polimerização entre as moléculas de alqueno.

Tabela 5.3 – Seletividade do produto líquido da reação SnRu01 e razão HDO/DCO.

Composto	% Área saturados	% Área insaturados
C7	0,6	0,4
C8	1,4	1,9
C9	1,2	1,1
C10	2,3	2,3
C11	5,4	4,1
C12	15,1	4,1
C13	2,9	3,0
C14	7,8	5,6
C15	2,2	2,5
C16	4,8	2,5
C17	2,1	4,2
C18	4,9	3,8
Razão HDO/DCO	1,90	

A seletividade dos produtos da reação SnRu01 foi calculado pela equação 4.5 e pode ser conferida na Tabela 5.3. A área dos compostos saturados é maior que a área dos compostos insaturados com exceção do pentadecano e heptadecano. Outro ponto é a razão entre a rota de hidrodessoxigenação (HDO), na qual a cadeia hidrocarbônica permanece com o mesmo tamanho, e as rotas descarboxilação e descarbonilação foram agrupadas (DCO), na qual a cadeia hidrocarbônica perde um átomo de carbono na forma de CO_2 e CO , respectivamente, nessa reação a razão HDO/DCO foi de 1,90 e isso significa que a reação ocorreu pela rota de hidrodessoxigenação.

5.3.2 Caracterização dos Produtos do catalisador RuSn/SiO₂ (4 mol%:1 mol%)

Como o catalisador SnRu/SiO₂ não foi seletivo para a rota de hidrodessoxigenação, foi preparado um material com maior proporção de rutênio em relação ao estanho a fim de observar a mudança na natureza dos produtos obtidos. O rutênio possui caráter oxofílico colaborando na interação com os átomos de oxigênio do substrato na etapa de desoxigenação, o estanho também possui caráter oxofílico e atua de forma secundária como um promotor do rutênio favorecendo a reação.

Os produtos das reações foram analisados via infravermelho (IV) e através da alteração nos estiramentos e ausência de bandas no espectro foi possível comparar com o espectro do óleo de babaçu.

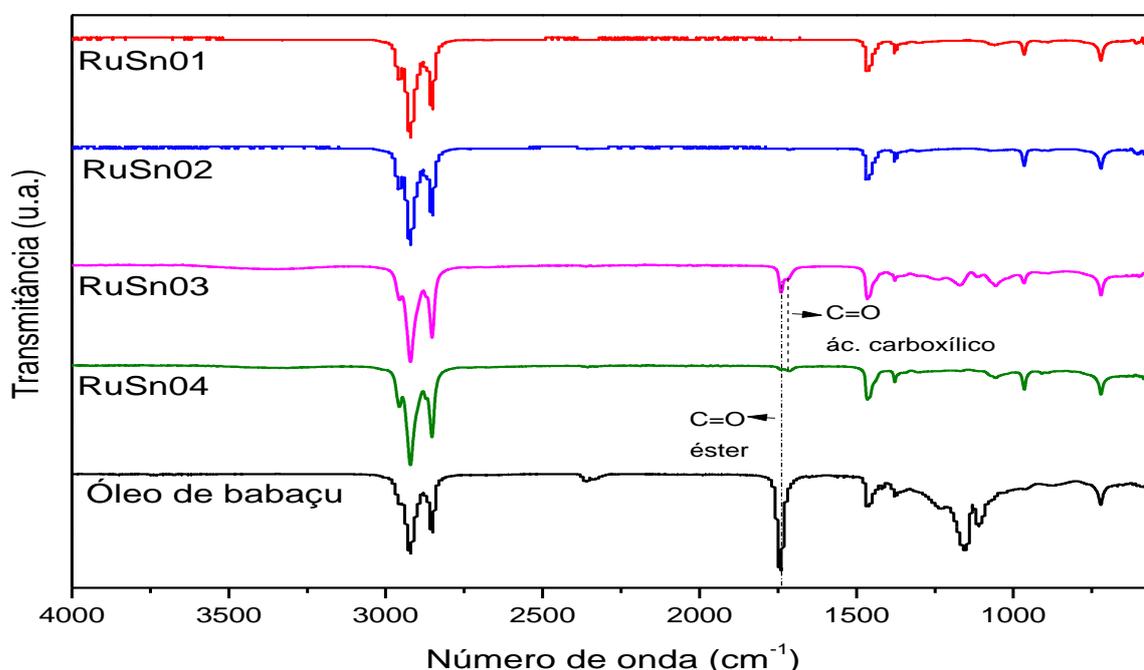


Figura 5.5 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador RuSn/SiO₂. (RuSn01: 350°C/ 30 bar H₂/ 3h30; RuSn02: 350°C/ 20 bar H₂/ 3h30; RuSn03: 300°C/ 30 bar H₂/ 3h30; RuSn04: 350°C/ 30 bar H₂/ 2h30).

Na Figura 5.5 é possível notar que os estiramentos de carbonila (C=O) de éster presente na região 1715 cm^{-1} manteve-se nos experimentos RuSn03 (temperatura $300\text{ }^{\circ}\text{C}$), e estiramentos de carbonila (C=O) de ácido carboxílico, que é um intermediário reacional, nos experimentos RuSn03 e RuSn04. Isso indica que a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ não foi capaz de ativar as carbonilas efetivamente e o tempo de permanência de 2h30 no reator não foi suficiente para a conversão das moléculas do óleo vegetal. Comparando os experimentos RuSn01 e RuSn02 (veja Figura 5.5), em ambos é possível perceber a ausência do estiramento na região das carbonilas (entre 1700 e 1800 cm^{-1}), resultando em produtos com alto grau de desoxigenação e demonstrando boa atividade do catalisador bimetálico com 4 mol% de rutênio e 1 mol% de estanho. O produto denominado RuSn01 foi escolhido para ser analisado via GC-FID.

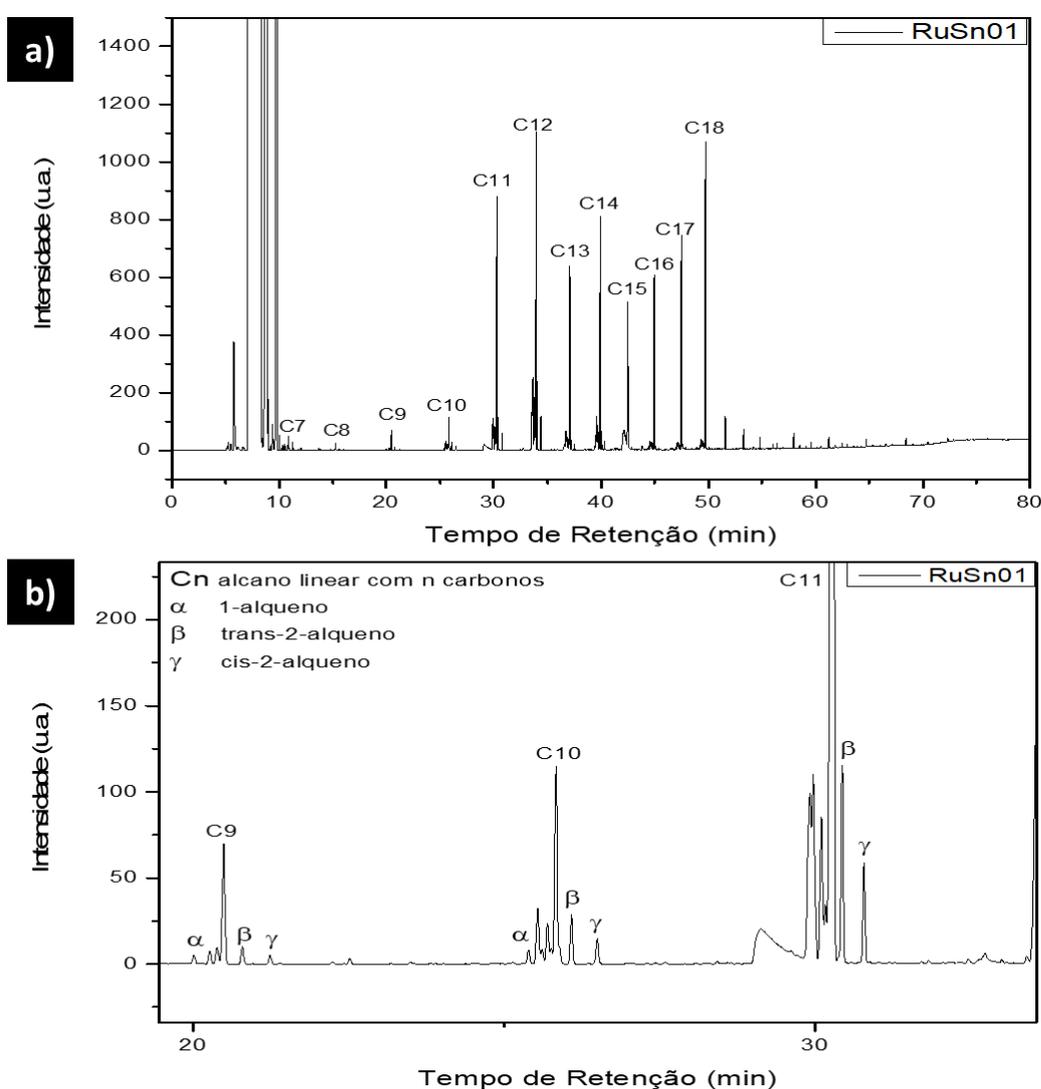


Figura 5.6 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador RuSn/SiO₂ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 bar de H₂ e 3h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 18 e 33 minutos.

A análise de cromatografia (GC-FID) (Figura 5.6 a) mostra que o perfil dos produtos são majoritariamente hidrocarbonetos do tipo alcanos identificados como C_n , onde n é o número de carbonos da cadeia hidrocarbônica, os alquenos estão em tempos de retenção próximo aos picos dos alcanos e possuem o mesmo número de carbonos da cadeia do alcano mais próximo. A maior concentração de produtos está na faixa de C11 a C18. Os picos com tempo de retenção maior que 50 minutos são considerados moléculas oxigenadas possivelmente ácidos carboxílicos. A Figura 5.6 b) mostra a região entre 18 e 33 minutos ampliada, foi possível a identificação de 1-alqueno, alcano linear, trans-2-alqueno e cis-2-alqueno pela repetição do padrão de picos em torno do alcano linear (89). A formação de alquenos foi mais pronunciada na faixa de C11 a C15 enquanto na faixa de C16 a C18 a formação de alquenos foi menos expressiva, logo, o rendimento de alcanos aumentou.

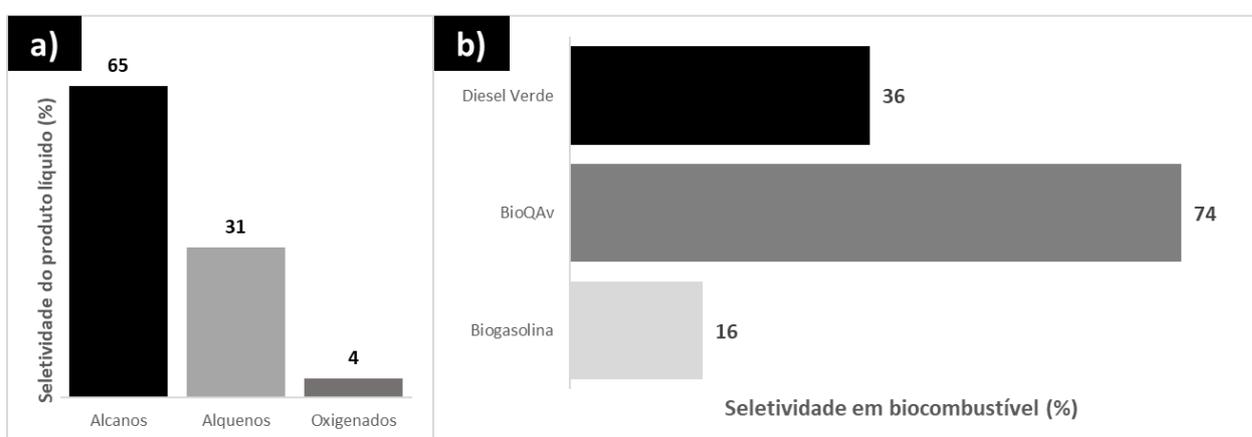


Figura 5.7 - a) Distribuição dos produtos da reação RuSn01 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação RuSn01 a 350 °C, 30 bar de H_2 e 3h30.

A distribuição dos produtos líquidos resultantes da reação RuSn01 (Figura 5.7 a) segundo a eq. 4.4 revela que houve a conversão de 96% do óleo de babaçu, dos quais 65% se transformaram em alcanos lineares, enquanto os 31% restantes foram convertidos em alquenos lineares. Apenas 4% permaneceram como moléculas oxigenadas, principalmente na forma de ácidos graxos. A Figura 5.7 b) exibe a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos, abrangendo biogasolina (C5-C10), bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21), com percentagens de 16%, 74% e 36%, respectivamente. Diferentemente do produto do item 5.3.1. neste houve uma maior seletividade para alcanos com cadeia hidrocarbônica $>C_{15}$ e a intensidade dos picos $<C_{10}$ foi menor o que indica uma maior taxa de craqueamento. Apesar do alto grau de desoxigenação, a formação de alquenos compromete a estabilidade do produto, uma vez que a insaturação pode propiciar reações de oxidação com o ar atmosférico e a polimerização entre as moléculas de alqueno.

Tabela 5.4 – Seletividade do produto da reação RuSn01 e razão HDO/DCO.

Composto	% Área saturados	% Área insaturados
C7	4,0	0,2
C8	0,2	0,2
C9	1,0	1,0

C10	1,0	0,9
C11	9,5	4,3
C12	12,0	9,6
C13	5,5	2,9
C14	7,4	3,8
C15	4,2	4,0
C16	5,4	1,5
C17	7,3	1,1
C18	11,0	1,7
Razão HDO/DCO	1,22	

Na Tabela 5.4, é apresentada a seletividade dos produtos da reação SnRu01 que foi calculado pela equação 4.5. É notável que todas as áreas dos compostos saturados sejam maiores ou iguais às dos compostos insaturados, isso indica que a porcentagem de rutênio no catalisador influencia diretamente na hidrogenação das insaturações dos alquenos que são intermediários reacionais das reações de hidrotreatamento. Além disso, observa-se a relação entre a rota de hidrodessoxigenação (HDO), em que o tamanho da cadeia hidrocarbônica é mantido, e as rotas de descaboxilação e descabonilação foram agrupadas (DCO), onde a cadeia hidrocarbônica perde um átomo de carbono na forma de CO₂ e CO, respectivamente. Nesta reação, a relação HDO/DCO foi de 1,22, indicando que a reação preferencialmente seguiu o caminho da hidrodessoxigenação. Portanto, o aumento do teor de rutênio no catalisador aumenta a taxa de reações do tipo DCO, o catalisador RuSn/SiO₂ possui 4 mol% de rutênio que resultou em uma razão HDO/DCO de 1,22 enquanto o catalisador SnRu/SiO₂ do item 5.3.1 possui 1 mol% de rutênio e obteve uma razão HDO/DCO de 1,90.

5.3.3 Caracterização dos produtos do catalisador RuHPW/SiO₂ (5% massa: 15% massa)

As reações que utilizaram o catalisador bifuncional tiveram como objetivo a formação de produtos ramificados, usando como matéria-prima o óleo de babaçu nas reações RuHPW01 e RuHPW02 e o óleo de babaçu após a reação de HDO na reação Iso01.

Os produtos das reações utilizando o catalisador bifuncional RuHPW/SiO₂ foram analisados via infravermelho (IV) e através da mudança nos estiramentos e desaparecimento de bandas do espectro foi possível comparar com o óleo de babaçu.

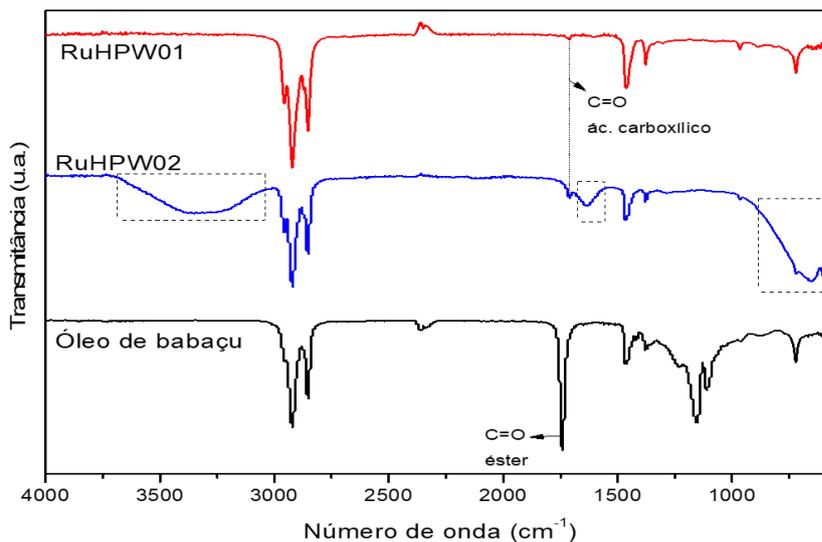


Figura 5.8 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador RuHPW/SiO₂. (RuHPW01: 350°C/ 30 bar H₂/ 1h15; RuHPW02: 350°C/ 30 bar H₂/ 2h45).

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações catalisadas pelo RuHPW/SiO₂ podem ser vistos na Figura 5.8, no espectro da reação RuHPW01 é possível observar a ausência quase completa da banda de carbonila (C=O) de ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹, indicando alto grau de desoxigenação do produto. Observando-se o espectro do produto RuHPW02 estão presentes uma banda larga de hidroxila em 3350 cm⁻¹ uma pequena banda em 1630 cm⁻¹ e outra banda larga em 730 cm⁻¹ indicando a presença de moléculas de água destacado pelos retângulos pontilhados na Figura 5.8, e uma pequena banda referente à carbonila (C=O) de ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹. O aumento no tempo de reação favorece a formação de água como subproduto, o que não é desejado nessas reações.

A análise de cromatografia (GC-FID) (Figura 5.9 a) mostra que o perfil dos produtos da reação RuHPW02 são majoritariamente hidrocarbonetos do tipo alcanos identificados como C_n, onde n é o número de carbonos da cadeia hidrocarbônica, vale ressaltar que o produto dessa reação foi derivatizada e os prótons dos ácidos carboxílicos foram substituídos por grupos trimetilsilano (C₃H₉Si⁺), identificados como *C_n, onde n é o número de carbonos da cadeia hidrocarbônica. O produto possui baixo teor de alquenos e foi possível identificar moléculas ramificadas de 11 e 12 carbonos.

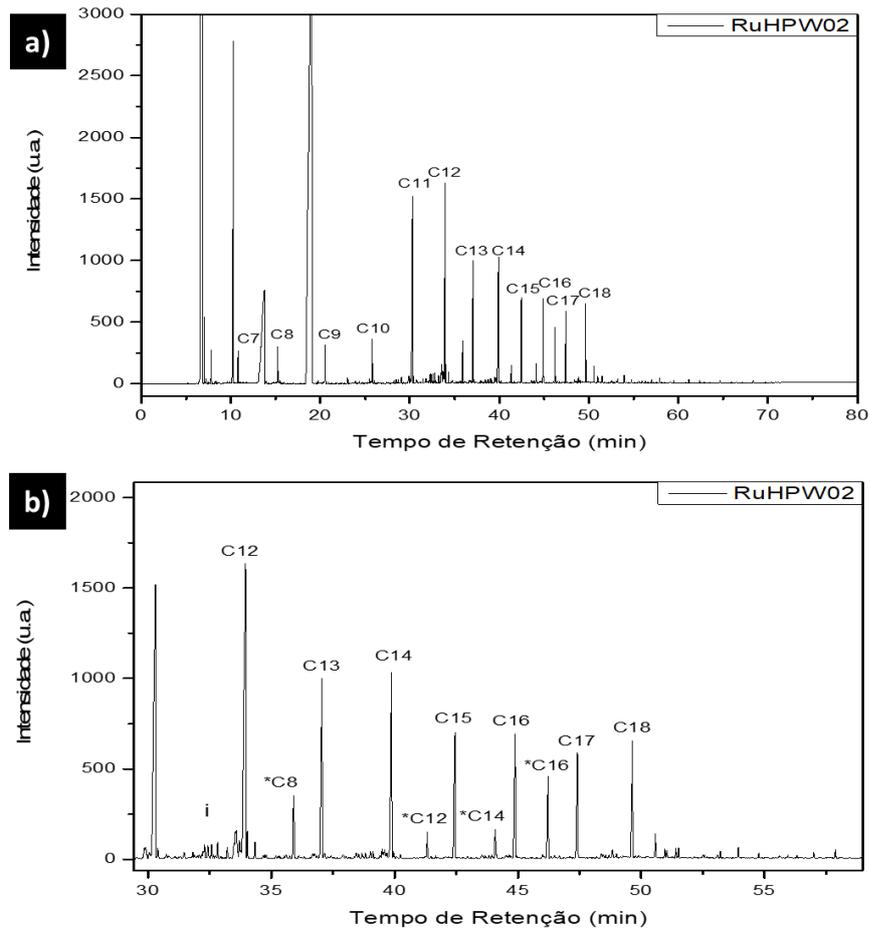


Figura 5.9 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador RuHPW/SiO₂ a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h45. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 30 e 62 minutos.

A distribuição do produto líquido resultante da reação RuSn01 (Figura 5.10 a) segundo a eq. 4.4 revela que houve a conversão de 90% do óleo de babaçu, dos quais 82% se transformaram em alcanos, enquanto os 8% restantes foram convertidos em alquenos. 10% permaneceram como moléculas oxigenadas, principalmente na forma de ácidos graxos. A Figura 5.10 b) exibe a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos, abrangendo biogasolina (C5-C10), bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21), com percentagens de 10%, 78% e 17%, respectivamente.

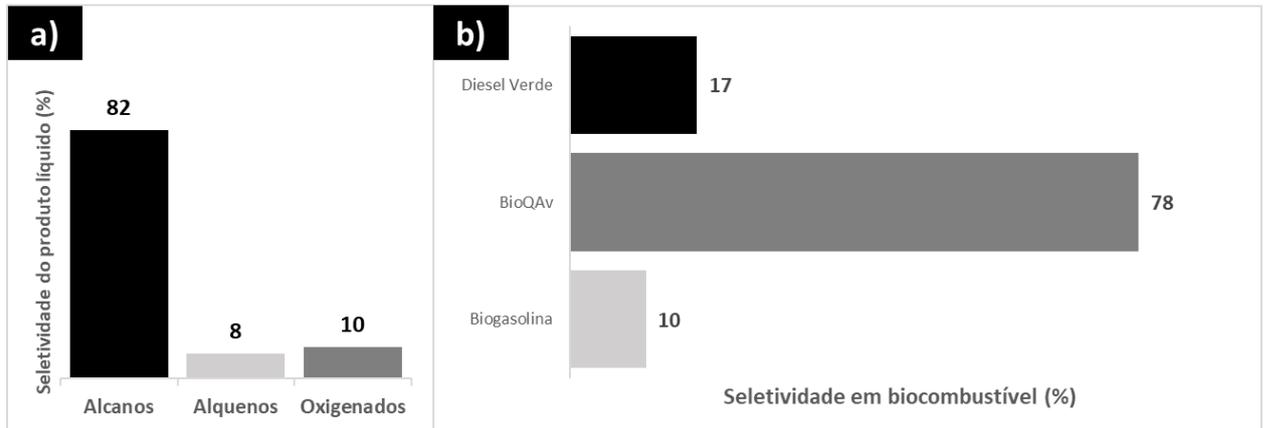


Figura 5.10 - a) Distribuição dos produtos da reação RuHPW02 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação RuHPW02 a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h45.

Na Tabela 5.5, é apresentada a seletividade dos produtos da reação RuHPW02 calculada pela equação 4.5. O produto obtido usando o catalisador RuHPW/SiO₂ é majoritariamente formado por alcanos lineares, também foi observada a formação de alquenos mais expressivamente apenas nas cadeias hidrocarbônicas de C7 até C12, além disso foi observado a formação de alcanos ramificados nas cadeias com 11 e 12 átomos de carbono. A presença de ramificações sugere que seja possível adequar as condições reacionais para que ocorra a reação de hidrodessoxigenação e hidroisomerização do óleo vegetal na mesma reação. A razão HDO/DCO igual a 1,18 mostra que a rota preferencial durante a reação RuHPW02 foi de hidrodessoxigenação HDO.

Tabela 5.5 – Seletividade do produto da reação RuHPW02 e razão HDO/DCO.

Composto	% Área n-alcanos	% Área alquenos	% Área iso-alcanos
C7	1,6	0,2	
C8	2,3	0,5	
C9	2,1	0,3	
C10	2,6	0,7	
C11	16,3	1,3	1,7
C12	17,7	4,0	3,6
C13	7,7		
C14	8,1		
C15	4,7		
C16	4,8		
C17	3,9		
C18	4,0		
Razão HDO/DCO	1,18		

5.3.4 Caracterização dos produtos do catalisador Ru/SiO₂ (5 mol%)

Os produtos das reações utilizando o catalisador monometálico Ru/SiO₂ foram analisados via infravermelho (IV) e através da mudança nos estiramentos e desaparecimento de bandas do espectro foi possível comparar com o óleo de babaçu. A partir da Figura 5.11 é possível observar a ausência do estiramento da carbonila (C=O) de éster em 1745 cm⁻¹ e o estiramento da carbonila do ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹ nos experimentos Ru01 -que possui as condições reacionais mais drásticas-, Ru02 (20 bar), Ru04 (2:30 h) indicando que em todos esses produtos houve alto grau de desoxigenação das moléculas do óleo de babaçu. Apenas o experimento Ru03 possui banda referente à estiramento de carbonilas de éster em 1745 cm⁻¹ e o estiramento da carbonila do ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹. O produto denominado Ru04 foi escolhido para ser analisado por GC-FID.

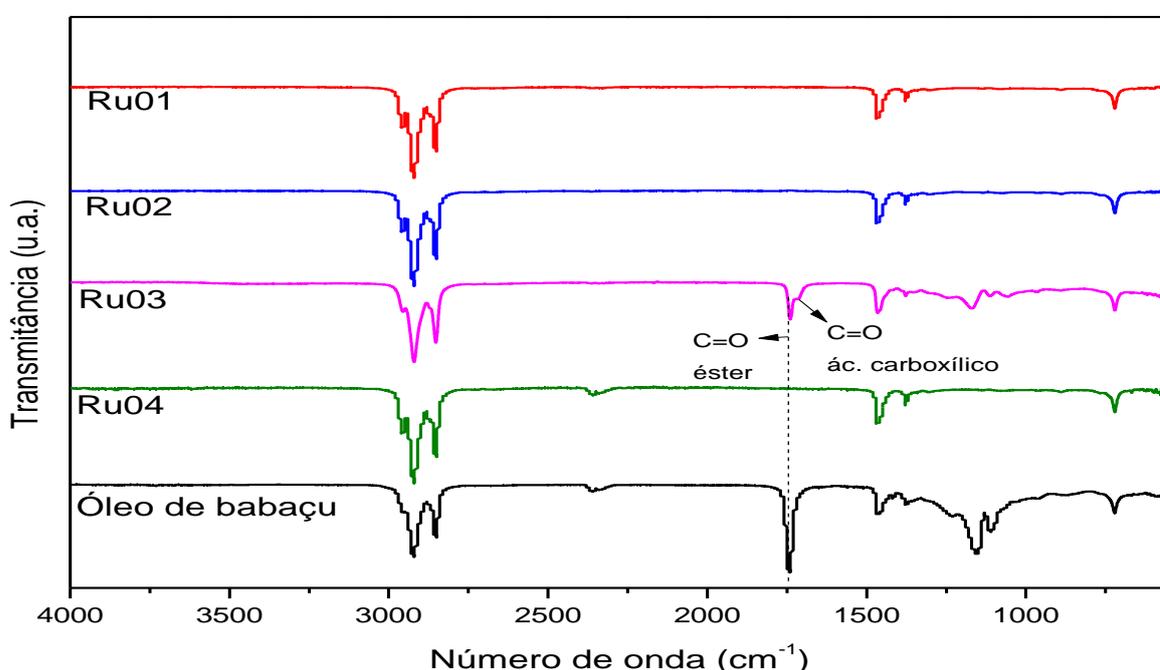


Figura 5.11 - Espectro IV dos produtos da reação utilizado o catalisador Ru/SiO₂. (Ru01: 350°C/ 30 bar H₂/ 3h30; Ru02: 350°C/ 20 bar H₂/ 3h30; Ru03: 300°C/ 30 bar H₂/ 3h30; Ru04: 350°C/ 30 bar H₂/ 2h30).

A análise cromatográfica por GC-FID (Figura 5.12 a) do produto Ru04 mostra que o catalisador Ru/SiO₂ é totalmente seletivo na formação de bio-hidrocarbonetos do tipo alcanos identificados como C_n, onde n é o número de carbonos da cadeia hidrocarbônica. Comparando aos itens 5.3.1 e 5.3.2 o estanho prejudica a hidrogenação das ligações C=C o que leva a uma diminuição da formação de hidrocarbonetos saturados. Os picos com tempo de retenção maior que 50 minutos são considerados moléculas oxigenadas possivelmente ácidos carboxílicos. A Figura 5.12 b) mostra a região entre 29 e 31 minutos ampliada, é possível identificar apenas um pico referente ao undecano (C₁₁).

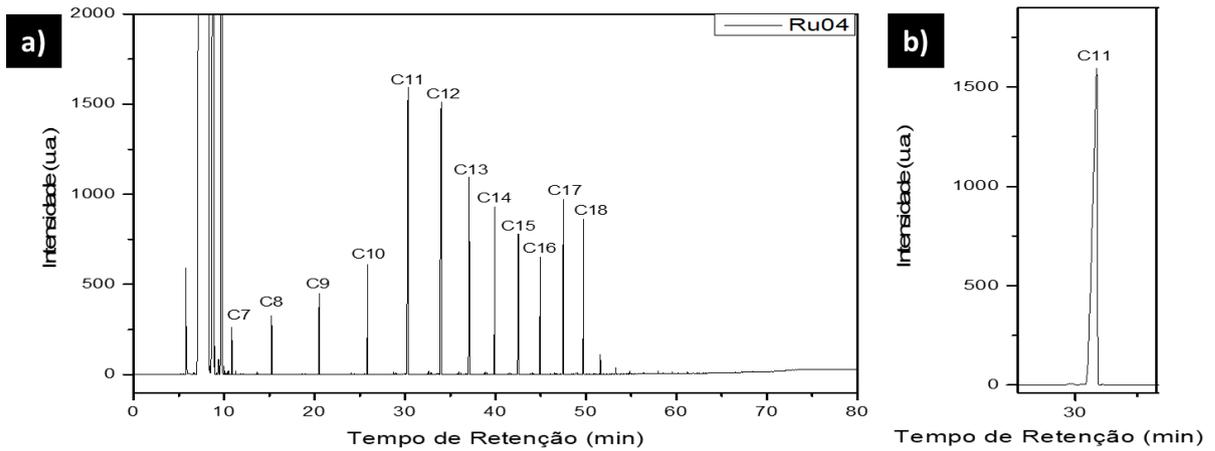


Figura 5.12 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu com catalisador Ru/SiO₂ a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 29 e 31 minutos.

A distribuição dos produtos resultantes da reação Ru04 (Figura 5.13 a) segundo a eq. 4.4 revela que houve a conversão de 98% do óleo de babaçu em alcanos lineares e os 2% restantes estão na forma oxigenada, possivelmente ácido carboxílico. A Figura 5.13 b) mostra a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos que correspondem à biogasolina (C5-C10), bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21), 21%, 72% e 25% respectivamente. O elevado grau de desoxigenação juntamente com o produto sendo majoritariamente alcanos garante as melhores propriedades em comparação com os produtos SnRu01 e RuSn01, que apesar de terem alto grau de desoxigenação ainda tem alta concentração de alquenos que diminuem a estabilidade do produto.

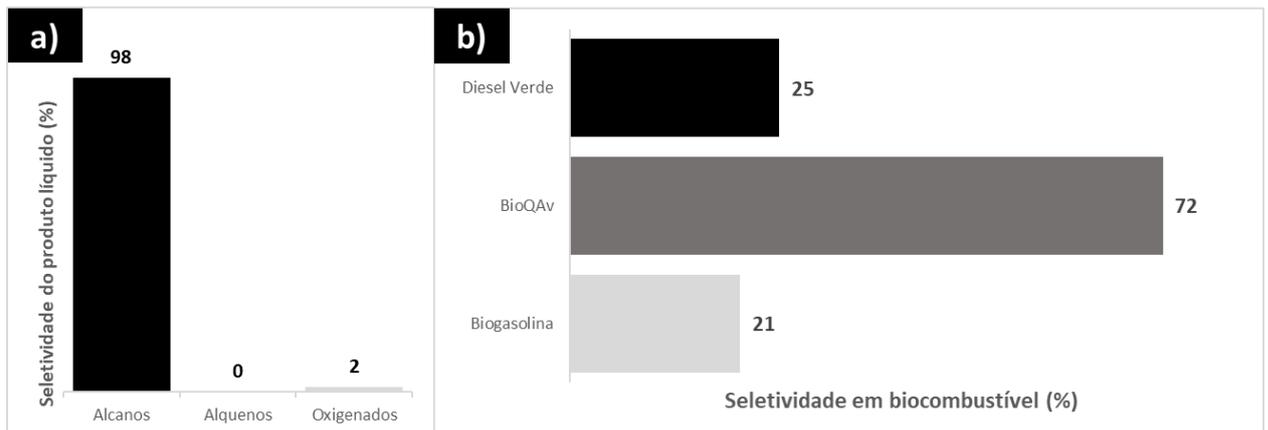


Figura 5.13 - a) Distribuição dos produtos da reação Ru04 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação Ru04 a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30.

5.3.4.1 Reuso do catalisador

Como o catalisador monometálico de Ru/SiO₂ apresentou os melhores resultados na conversão da matéria-prima em alcanos, foi feito um estudo do reuso do catalisador. A Figura 5.14 apresenta o

espectro de infravermelho do 1º, 2º, 3º e 4º ciclo e da reação em que foi utilizado o catalisador regenerado.

Na Figura 5.14, observa-se que no 1º e 2º ciclo houve o desaparecimento total da banda referente às carbonilas (C=O) na região de 1700 cm^{-1} . O 3º e 4º ciclo apresentaram bandas referentes à carbonila de éster em 1745 cm^{-1} e à carbonila de ácido carboxílico em 1710 cm^{-1} . O espectro da reação que utilizou o catalisador regenerado apresenta bandas referentes à carbonila de éster em 1745 cm^{-1} e carbonila de ácido carboxílico em 1710 cm^{-1} em menor intensidade se comparado com o 3º e 4º ciclo. Nos espectros 3º ciclo, 4º ciclo e regenerado é observado o surgimento da banda em 965 cm^{-1} referente à insaturações na cadeia carbônica (-C=C-).

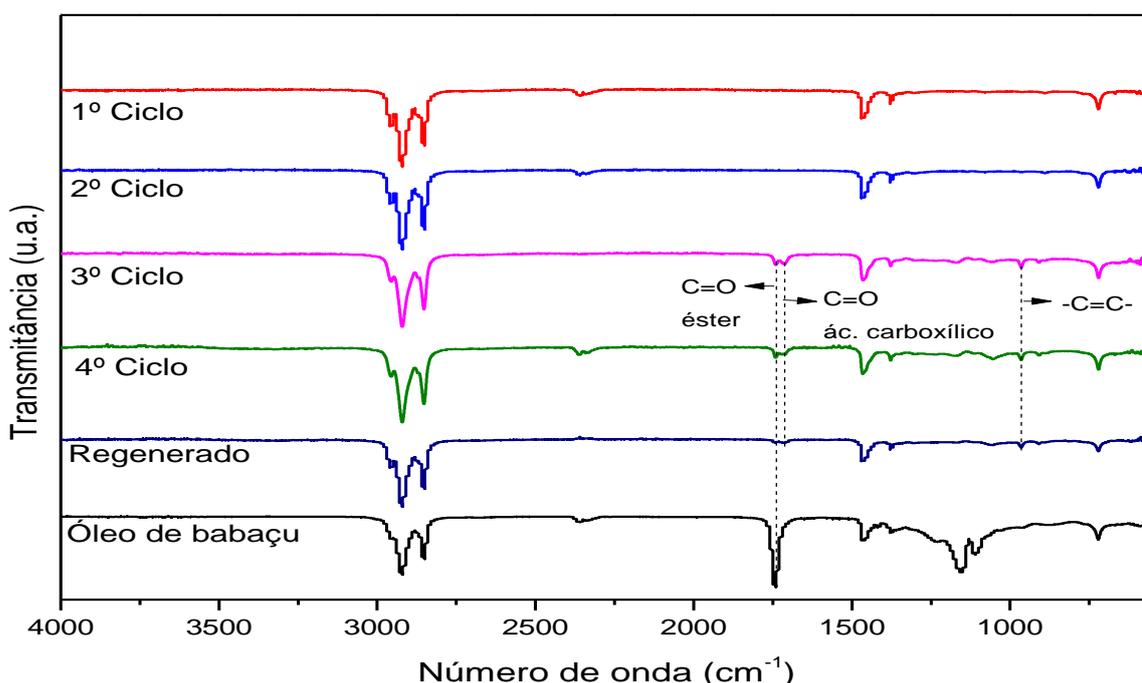


Figura 5.14 - Espectro IV dos produtos das reações de reuso do catalisador Ru/SiO₂.

Foram realizadas análises de GC-FID dos produtos de todos os ciclos e do produto do catalisador regenerado (veja Figura 5.15). O produto do 1º ciclo é o equivalente ao produto da reação Ru04, ou seja, um produto formado apenas por bio-hidrocarbonetos saturados e lineares, e poucos compostos oxigenados em $t_r > 50$ minutos. O produto do 2º ciclo também apresenta apenas picos referentes à bio-hidrocarbonetos saturados e lineares e, novamente, sinais pouco intensos referentes a compostos oxigenados em $t_r > 50$ minutos. A partir do 3º ciclo foram detectados além dos bio-hidrocarbonetos saturados e lineares, alquenos semelhantes aos encontrados nos produtos dos itens 5.3.1 e 5.3.2, além disso a intensidade dos picos em $t_r > 50$ minutos aumentaram, o que indica maior concentração de moléculas oxigenadas. No 4º ciclo, o perfil cromatográfico é semelhante ao do 3º ciclo, uma mistura de alcanos e alquenos lineares, com a exceção da intensificação de um pico referente ao 1-dodecanol que é um intermediário da rota de hidroxidação, possivelmente o equilíbrio químico não havia sido alcançado, também foi detectado picos de moléculas oxigenadas em $t_r > 50$ minutos. Após regenerar o catalisador nas mesmas condições da calcinação do material antes de usá-lo no 1º

ciclo (300 °C por 3 horas) o produto dessa reação não foi tão seletivo quanto do 1º ciclo e seu perfil se assemelhou mais aos 3º e 4º ciclo, onde é notada a presença de uma mistura de alcanos e alquenos. Possivelmente a atividade do catalisador diminuiu devido a deposição de materiais carbonáceos na superfície do centro ativo do catalisador reduzindo o potencial de conversão das moléculas de óleo vegetal em bio-hidrocarbonetos durante os sucessivos ciclos, além disso, a condição de regeneração não deve ter sido intensa o suficiente para desobstruir os centros ativos do catalisador do material carbonáceos que a cobriu.

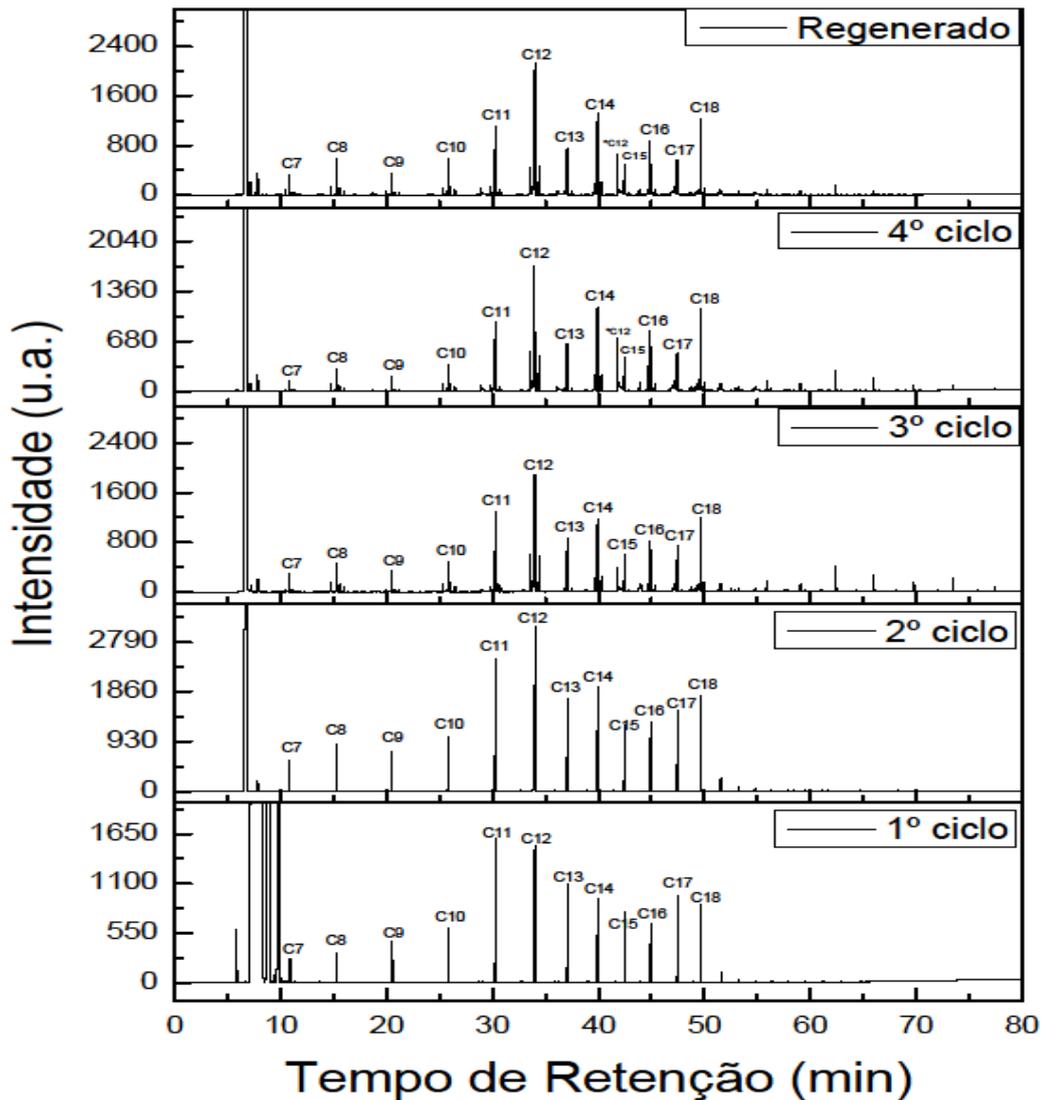


Figura 5.15 - Cromatograma obtido pela análise GC-FID das reações de reuso do catalisador Ru/SiO₂ a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30.

A distribuição dos produtos resultantes do 1º, 2º, 3º, 4º ciclos e regenerado (Figura 5.16 a) segundo a eq. 4.4 revela que houve a conversão de 98%, 98%, 52%, 46% e 61%, respectivamente, do óleo de babaçu. No 1º e 2º ciclo a seletividade foi majoritariamente de alcanos, no 3º e 4º ciclo a seletividade para alcanos decaiu e houve um aumento na seletividade para alquenos e compostos

oxigenados, o que indica a desativação dos sítios ativos do catalisador, possivelmente mais tempo de reação levaria a um aumento na seletividade para alcanos. O tratamento térmico para a regeneração do catalisador proporcionou uma melhora na seletividade para alcanos, entretanto o tempo de calcinação ou a temperatura da mufla não foi suficiente para uma completa desobstrução de materiais carbonáceos dos sítios metálicos do catalisador.

A Figura 5.16 b) mostra a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos que correspondem à biogasolina (C5-C10), bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21) dos produtos das reações de reuso. O bioquerosene é a fração predominante em todas as reações, a seletividade da biogasolina decresce sucessivamente do 1º ao 4º reuso e torna a aumentar na reação com o catalisador regenerado, a seletividade do diesel verde se mantém praticamente constante nos três primeiros reusos e aumenta cerca de 5% no 4º reuso e regenerado.

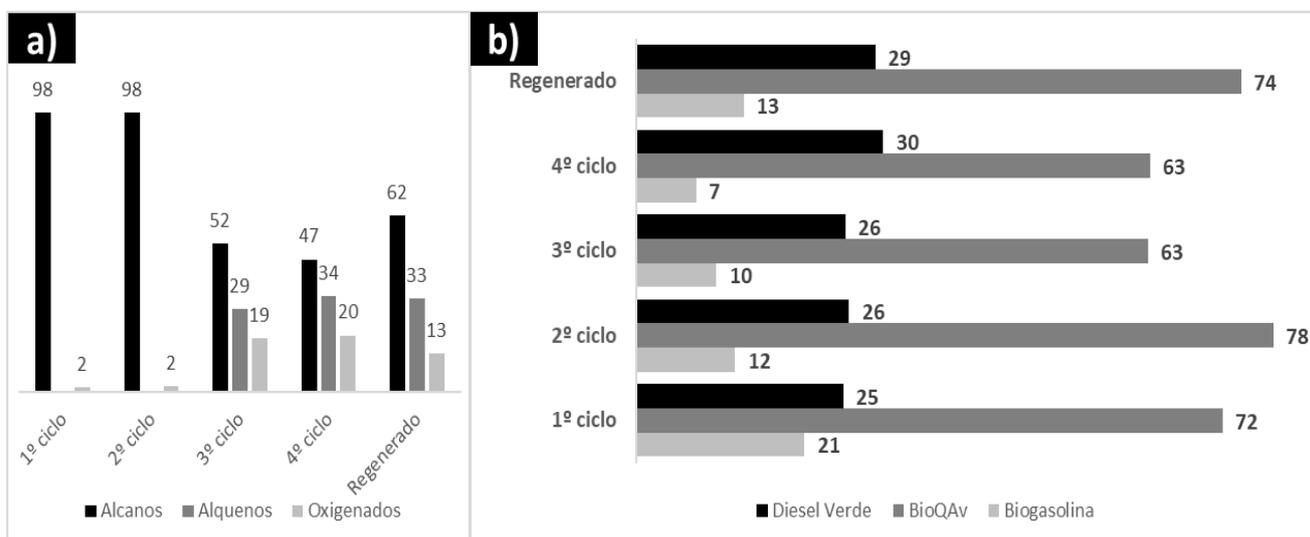


Figura 5.16 - a) Distribuição dos produtos líquidos do reuso do catalisador Ru/SiO₂ **b)** Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde do 1º, 2º, 3º, 4º ciclo e regenerado a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30.

Na Tabela 5.6, são apresentadas as seletividades dos produtos líquidos das reações de reuso (1º, 2º, 3º, 4º ciclo e regenerado). No 1º ciclo houve a formação apenas de compostos saturados e a razão HDO/DCO foi de 0,74 isso demonstra que a rota DCO foi a preferencial. No 2º ciclo também houve a formação apenas de alcanos, entretanto a razão HDO/DCO foi de 1,31 portanto a rota preferencial foi a de HDO. No 3º ciclo além da formação de alcanos, também foram formados alkenos e a área percentual dos compostos oxigenados aumentaram consideravelmente de 2% no 2º ciclo para 19% no 3º ciclo e a razão HDO/DCO foi de 1,93 logo a rota preferencial foi a de hidrodessoxigenação (HDO). No 4º ciclo houve a formação de alcanos, alkenos e um pico referente ao 1-dodecanol identificado como *C12 ao lado do n-pentadecano no cromatograma além dos compostos oxigenados, a razão HDO/DCO foi de 1,78 demonstrando que a reação seguiu a rota de HDO. No produto com o catalisador regenerado é possível observar picos referentes a alcanos e alkenos, o pico referente ao 1-dodecanol próximo do pentadecano e picos de compostos oxigenados, a razão HDO/DCO foi de 1,73

o que significa que a reação seguiu a rota HDO. Nota-se a partir do 3º ciclo o pico do *C12 intensificando-se até ser mais intenso que o C15 no 4º ciclo e regenerado, o que indica que os sítios ativos do catalisador não estão acessíveis e o equilíbrio químico não é atingindo com esse tempo de reação devido ao 1-dodecanol ser um intermediário reacional da rota de hidrodesoxigenação.

Tabela 5.6 – Seletividade dos produtos líquidos das reações de reuso e razão HDO/DCO das reações do reuso do catalisador.

Composto	1º ciclo	2º ciclo	3º Ciclo		4º Ciclo		Regenerado	
	% Área composto saturado	% Área composto saturado	% Área composto saturado	% Área composto insaturado	% Área composto saturado	% Área composto insaturado	% Área composto saturado	% Área composto insaturado
C7	9,8	1,5	0,9	0,3	0,5	0,2	1,2	0,6
C8	2,2	3,1	1,8	1,3	1,3	0,9	2,8	1,4
C9	3,6	3,0	1,4	0,4	0,9	0,4	1,6	0,8
C10	5,0	4,5	2,2	1,5	1,8	1,3	3,1	1,7
C11	19,6	17,8	7,5	1,5	5,4	1,3	7,0	1,9
C12	16,3	23,9	13,1	9,3	12,9	9,0	18,7	8,7
C13	9,4	8,5	3,6	1,1	2,8	1,0	3,3	0,8
C14	7,3	10,0	5,9	3,7	6,4	4,1	8,1	4,0
C15	5,6	4,6	2,4	3,3	1,8	6,5	2,0	5,7
C16	4,9	5,6	3,8	1,8	4,2	3,1	4,6	2,1
C17	8,5	7,2	3,4	1,8	2,4	2,7	2,6	2,3
C18	6,3	8,6	6,3	2,7	6,3	3,1	6,9	3,0
ác. Carboxílicos	1,5	1,7	18,9		19,8		13,4	
Razão HDO/DCO	0,74	1,31	1,93		1,78		1,73	

5.3.4.2 Propriedades físico-químicas do produto gerado na reação Ru04

As propriedades físico-químicas que foram analisadas do produto líquido da reação Ru04 foram comparadas com as especificações do querosene de aviação (veja Tabela 5.7). Dentre as análises

feitas no produto a densidade a 20 °C, o índice de acidez e o poder calorífico superior estão de acordo com as normas exigidas para os combustíveis de aviação contudo, o ponto de congelamento não está de acordo com a norma devido à composição ser exclusivamente de alcanos lineares. Para diminuir o ponto de congelamento sugere-se utilizar catalisadores bifuncionais que possibilitem a etapa de hidroisomerização dos alcanos lineares, ou o uso de matérias-primas que já possuem ramificações, um bom exemplo dessa matéria-prima alternativa são os terpenos. Vale ressaltar que a rota HEFA é exclusiva para óleos vegetais e gorduras animais, a utilização de outros tipos de matéria-prima, como os terpenos não caracteriza a rota HEFA.

Tabela 5.7 – Propriedades físico-química do produto líquido da reação Ru04.

Parâmetro	Unidade	Ru04	QAV
Densidade a 20 °C	kg m ⁻³	824	771,3 – 836,6
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,010	0,015
Poder Calorífico Inferior	MJ kg ⁻¹	43,4	42,8
Ponto de Congelamento	°C	-30,0	-47,0

5.3.4.3 Atmosfera inerte

Para avaliar o potencial do catalisador de Ru/SiO₂ gerar gás hidrogênio in situ foi realizado uma reação sob atmosfera de nitrogênio. O produto da reação foi denominado Ru05.

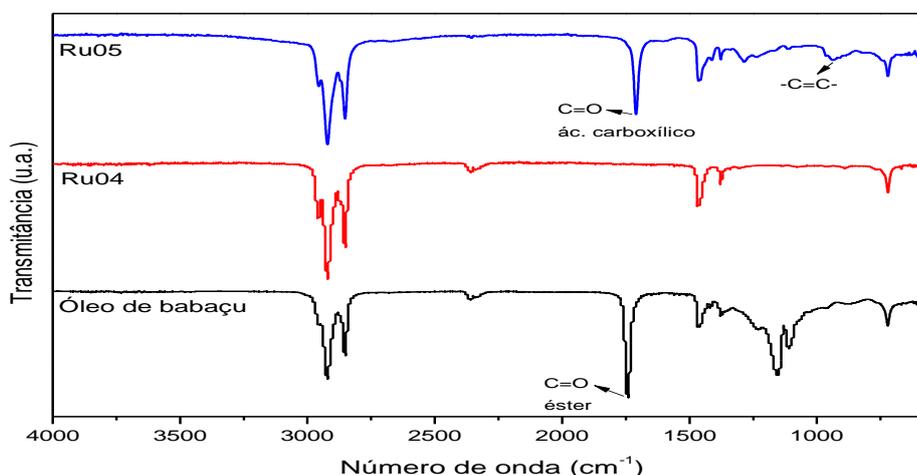


Figura 5.17 - Espectro IV do produto da reação utilizado o catalisador Ru/SiO₂ em atmosfera de nitrogênio.

Pelo espectro de infravermelho apresentado na Figura 5.17 é possível observar o produto Ru05 apresenta uma banda característica de ácido carboxílico em 1710 cm⁻¹ isso que significa que houve a etapa de hidrogenólise e mostra a permanência de carbonos insaturados (-C=C-) na região de 965 cm⁻¹, a banda referente à carbonila do ácido carboxílico menor do que a banda da carbonila referente ao éster sugere uma atividade de desoxigenação sob atmosfera de nitrogênio.

5.3.5 Coprocessamento óleo de babaçu e alfa-pineno

Recentemente outra fonte de matéria-prima para produção de biocombustível de aviação começou a ser estudada: os terpenos e, como representante principal da classe temos o α -pineno que compõe majoritariamente a terebintina a terebintina é um nome coletivo que representa um produto natural que é obtido por diferentes processos. A produção global de terebintina é estimada em 330 mil toneladas por ano, um subproduto da indústria da celulose. Lapuerta et al. publicaram um estudo que mostra uma revisão da literatura da conversão catalítica de terpenos em biocombustíveis nos últimos anos (90).

Com o objetivo de melhorar as propriedades a frio foi feito um coprocessamento de óleo de babaçu e α -pineno (1:1 em massa), repetiu-se a condição reacional 350 °C, 30 bar e 2h30 com o catalisador Ru/SiO₂. A Figura 5.18 mostra o espectro infravermelho do produto das reações Ru04 e Ru06 e o óleo de babaçu. É observado a ausência de banda referente a carbonila na região 1740 cm⁻¹, e um espectro muito semelhante entre Ru04 e Ru06 estando presentes apenas bandas características de alcanos, estiramentos dos grupos CH₃ e CH₂ entre 2850 e 2950 cm⁻¹, deformação angular simétrica e assimétrica de CH₂ por volta de 1464 cm⁻¹ e 725 cm⁻¹, respectivamente, deformação angular simétrica e assimétrica de CH₃ por volta de 1450 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹, respectivamente.

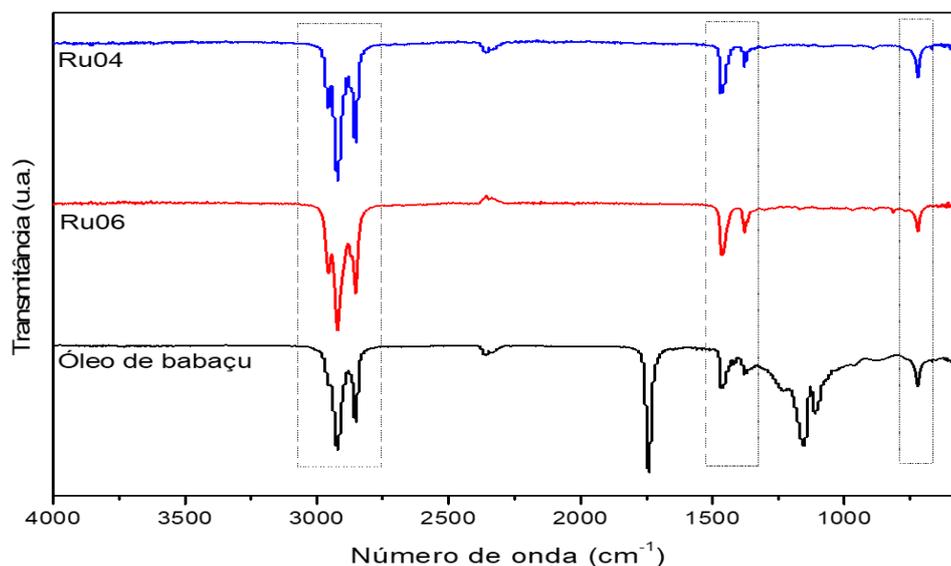


Figura 5.18 - Espectro IV do produto da reação Ru06 utilizado óleo de babaçu e alfa-pineno e o catalisador Ru/SiO₂, Ru04 e óleo de babaçu.

O produto da reação Ru06 foi analisado por GC-MS, é possível observar no cromatograma (Figura 5.19 a) os alcanos formados na faixa do C7 ao C18 identificados pela biblioteca NIST. Na Figura 5.19 b) é apresentado a ampliação no tempo de retenção entre 23 e 31 minutos.

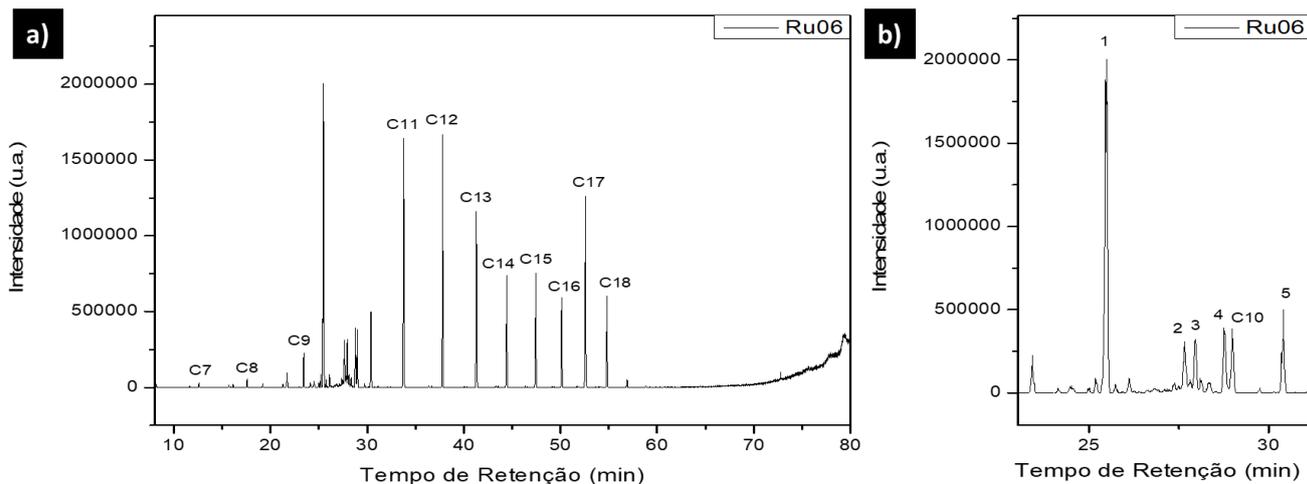


Figura 5.19 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-MS da reação do óleo de babaçu e α -pineno com catalisador Ru/SiO₂ a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 23 e 31 minutos.

Os picos denominados 1, 2, 3, 4 e 5 também foram identificados pela biblioteca NIST com percentual de similaridade >90%, sendo, 1) 2,6-dimetiloctano 2) 2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]heptano, 3) trans-1-isopropil-3-metilciclohexano, 4) cis-1-isopropil-3-metilciclohexano, 5) p-cimeno. As estruturas de linha das moléculas podem ser conferidas na Figura 5.20.

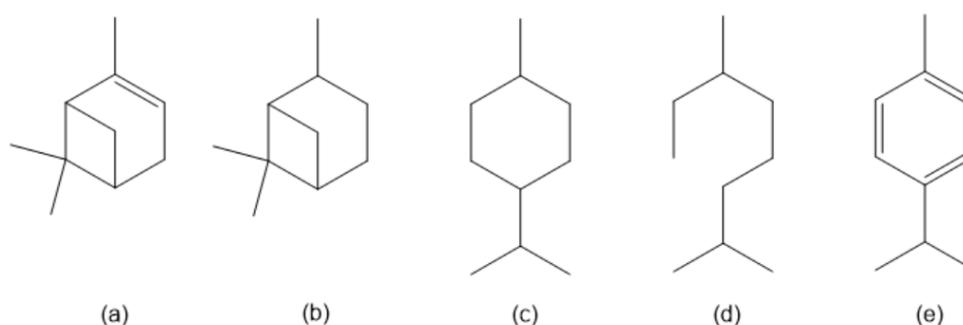


Figura 5.20 – Fórmula em linhas do (a) α -pineno e das moléculas detectadas por GC-MS na Figura 19 – b. (b) 2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]heptano, (c) 1-isopropil-3-metilciclohexano (d) 2,6-dimetiloctano (e) p-cimeno.

A distribuição de produtos da reação Ru06 (Figura 5.21 - a) por GC-FID foi semelhante à distribuição do produto da reação Ru04, o que era esperado devido ao α -pineno ser um hidrocarboneto cíclico com uma insaturação. Para os produtos líquidos da reação Ru06 a conversão do óleo de babaçu e α -pineno, usando a eq. 4.4, foi de 99,5 %, dos quais 95,5 % são alcanos e os 4 % restantes são moléculas aromáticas formadas a partir do α -pineno. Apenas 0,5 % do produto líquido é composto por ácidos graxos livres não convertidos provenientes do óleo de babaçu. A Figura 5.21 - b mostra a distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos que correspondem à biogasolina (C5-C10),

bioquerosene de aviação (C9-C16) e diesel verde (C15-C21), 10%, 89% e 57% respectivamente. O diesel verde representa a menor faixa pois apenas o óleo de babaçu contribui com moléculas pertencentes à essa faixa de bio-hidrocarboneto. O α -pineno possui em sua fórmula molecular 10 átomos de carbono, portanto os produtos oriundos desta matéria-prima contribuem apenas nas frações da biogasolina e bioquerosene de aviação.

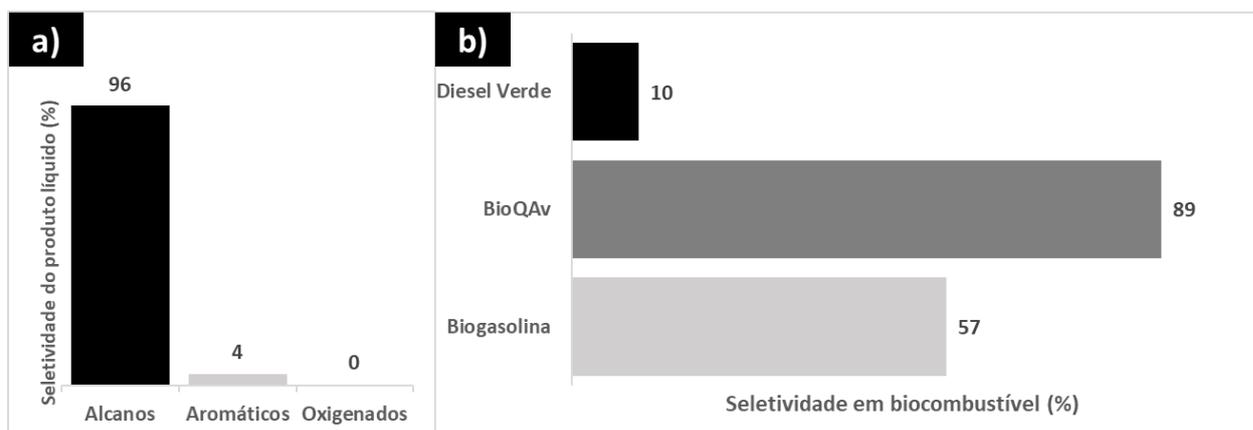


Figura 5.21 - a) Distribuição dos produtos líquidos da reação Ru06 b) Distribuição das frações de bio-hidrocarbonetos correspondentes à biogasolina, BioQAv e diesel verde da reação Ru06 a 350 °C, 30 bar de H₂ e 2h30.

A Tabela 5.8 mostra a seletividade dos produtos líquidos da reação Ru06 calculada através da eq. 4.5, os alcanos lineares obtidos através da hidredesoxigenação do óleo vegetal segue a mesma tendência dos produtos da reação Ru04 inclusive a preferência pela rota DCO/DCOx observado pela maior porcentagem de área dos alcanos lineares com número ímpar de átomos de carbono na cadeia em relação aos alcanos lineares com número par de átomos de carbono na cadeia. As moléculas formadas a partir do α -pineno contribuiu majoritariamente com a molécula 2,6-dimetiloctano provavelmente o produto termodinâmico mais estável.

Tabela 5.8 – Seletividade do produto líquidos da reação Ru06 obtidos por GC-FID e razão HDO/DCO.

Composto saturado	% Área
C7	2,6
C8	2,8
C9	3,9
2,6-dimetiloctano	24,3
2,6,6-trimetilbicyclo[3.1.1]heptano	4,7
trans-1-isopropil-3-metilciclohexano	4,7
cis-1-isopropil-3-metilciclohexano	4,7
C10	4,7
p-cimeno	4,1

C11	14,6
C12	8,5
C13	6,2
C14	3,5
C15	3,1
C16	2,0
C17	3,3
C18	1,6
ác. Carboxílico	0,5
Razão HDO/DCO	1,94

Possivelmente ocorre a abertura do anel de 4 membros formando um intermediário que possibilita a eliminação de 4 átomos de hidrogênio e a formação da aromaticidade no anel formando o p-cimeno, ou o intermediário é hidrogenado dando origem às moléculas trans-1-isopropil-3-metilciclohexano e cis-1-isopropil-3-metilciclohexano, e por fim ocorre a abertura do anel de seis membros formando o 2,6-dimetiloctano (Figura 5.22).

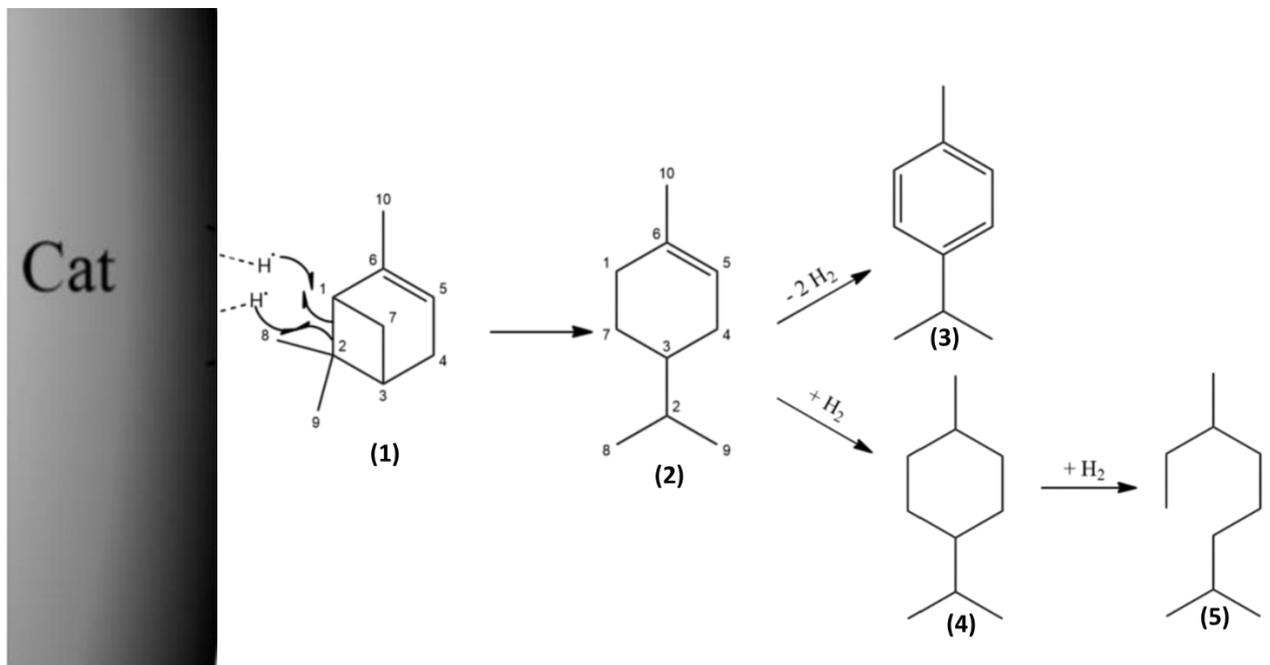


Figura 5.22 - Proposta do caminho da reacional da molécula de α -pineno na reação Ru06. (1) α -pineno; (2) 4-isopropil-1-metilciclohex-1-eno; (3) p-cimeno, (4) 1-isopropil-3-metilciclohexano (5) 2,6-dimetiloctano.

Os pontos de congelamento foram estimados pelas temperaturas de fusão verificadas nas análises de DSC. A Figura 5.23 apresenta o gráfico comparativo da reação Ru04 que utilizou como

substrato o óleo vegetal e da reação Ru06 que utilizou como substrato uma mistura 1:1 de óleo vegetal e α -pineno. Vale salientar que o objetivo para o PC são os menores valores, devido à demanda dos combustíveis de aviação devem suportar baixas temperaturas sem que ocorra a cristalização. Pelas análises de GC-MS era esperado que o ponto de congelamento da reação Ru06 fosse menor devido ao considerável teor de alcanos ramificados e alcanos cíclicos ramificados. É possível observar que o ponto de congelamento da reação Ru04 foi de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o ponto de congelamento da reação Ru06 foi de $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto o coprocessamento de óleo vegetal e terpeno utilizando o mesmo catalisador monometálico (Ru/SiO_2) foi vantajosa na perspectiva de diminuir o valor do PC.

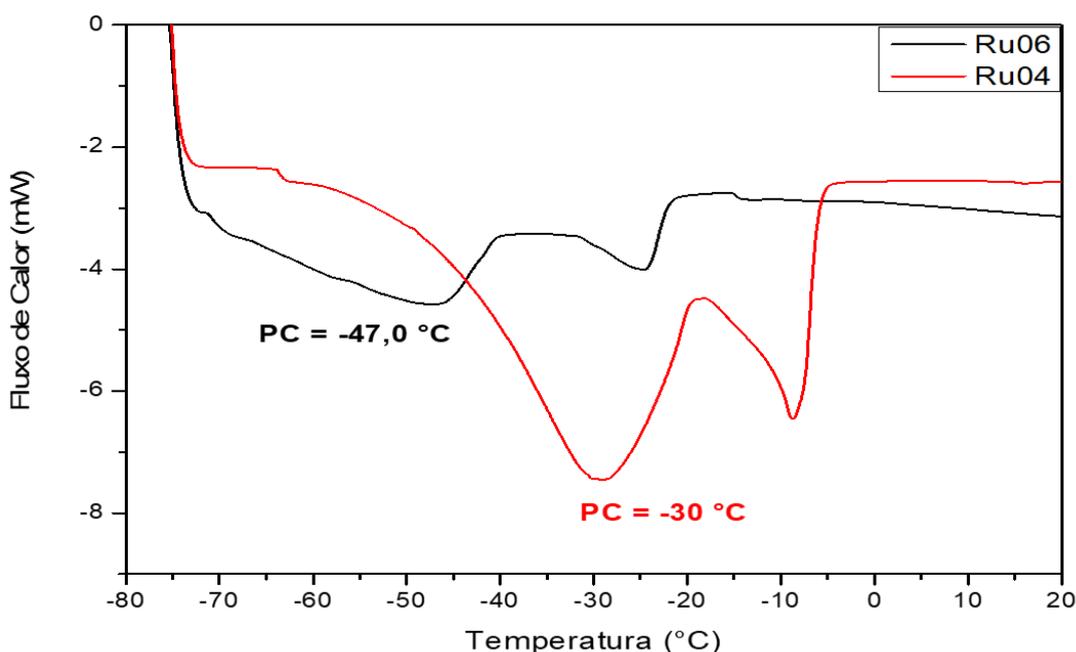


Figura 5.23 - Curvas DSC referentes aos produtos Ru04 (matéria-prima: óleo de babaçu) e Ru06 (matéria-prima: óleo de babaçu e α -pineno).

5.3.6 Reações adicionais

Para verificar a importância do rutênio nos materiais preparados foram feitas as reações Sn01, utilizando o catalisador Sn/SiO_2 e Br01 reação sem o uso de catalisador. A Figura 5.24 mostra o espectro de infravermelho das reações Sn01 e Br01, em ambas é possível observar que ocorreu a etapa de hidrólise/hidrogenólise do éster levando a formação de ácidos graxos livres. Pela intensidade a banda de carbonila em 1701 cm^{-1} da reação Br01 a desoxigenação praticamente não ocorreu, já na reação Sn01, a banda de carbonila referente aos ácidos graxos livres teve uma diminuição na sua intensidade comparativamente ao espectro IV do óleo de babaçu, o que indica que o catalisador Sn/SiO_2 possibilita uma desoxigenação parcial do óleo vegetal nas condições reacionais utilizadas.

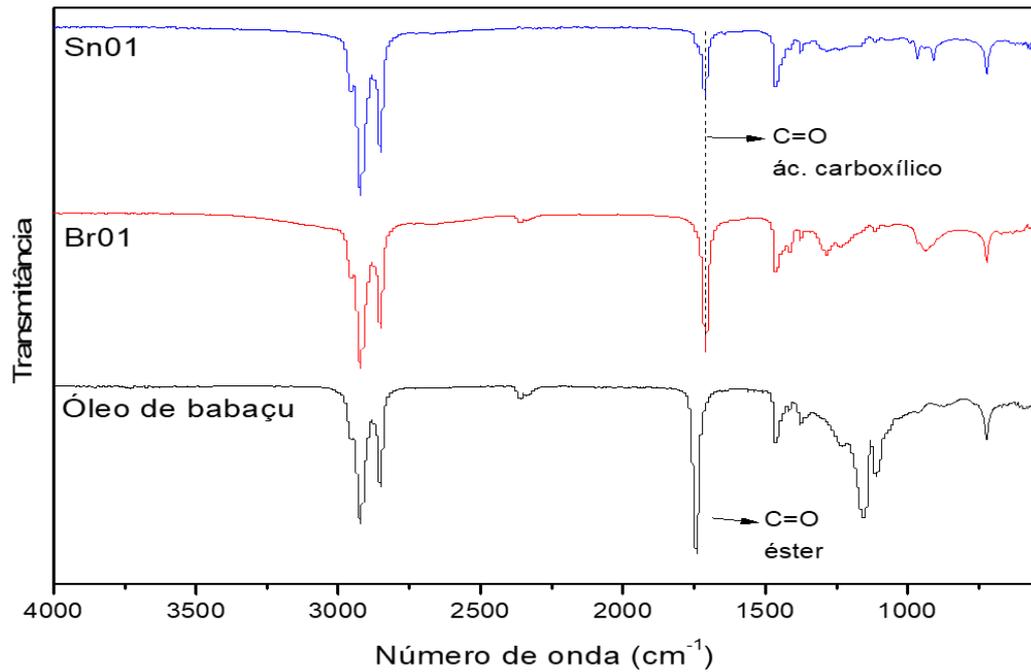


Figura 5.24 - Espectro IV dos produtos Sn01, Br01 e do óleo de babaçu.

5.3.7 Reação de isomerização do óleo de babaçu desoxigenado

Para testar a capacidade de isomerização do catalisador bifuncional RuHPW/SiO₂ que contém um ácido de Brønsted foi utilizado o óleo de babaçu desoxigenado proveniente da reação Ru04 a 280 °C, 30 bar de H₂ e 2h30. O produto dessa reação foi denominado Iso01.

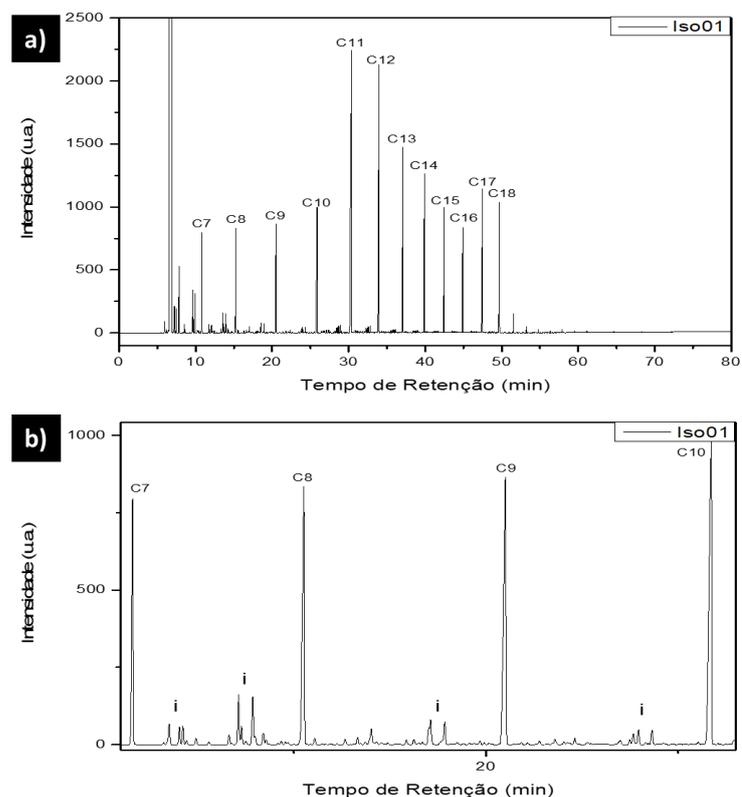


Figura 5.25 - a) Cromatograma obtido pela análise GC-FID da reação do óleo de babaçu desoxigenado com catalisador Ru/SiO₂ a 280 °C, 30 bar de H₂ e 2h30. b) Ampliação do cromatograma a) na região entre 10 e 26 minutos.

A análise cromatográfica por GC-FID (Figura 5.25 a) do produto Iso01 mostra que nessas condições o catalisador promove reações de isomerização em cadeias hidrocarbônicas menores na faixa do C7 até o C12, entretanto com rendimentos limitado. Na ampliação do cromatograma entre o tempo de retenção entre 10 e 26 minutos foi identificado os picos de iso-alcenos com a letra i (veja Figura 5.25 b). Possivelmente, para aumentar a taxa de formação de isômeros seria necessário um tempo reacional mais longo e o aumento da temperatura tornaria mais favorável a isomerização de cadeias mais longas que C12. A Tabela 5.9 apresenta a seletividade do produto líquidos da reação Ru06 obtidos por GC-FID e calculado através da eq. 4.5.

Tabela 5.9 – Seletividade do produto líquidos da reação Iso01 obtidos por GC-FID.

Composto	% Área n-alceno	% Área iso-alceno
C7	2,7	2,5
C8	3,7	2,5
C9	4,7	1,9
C10	5,6	1,3
C11	19,3	1,6
C12	15,8	1,4
C13	8,1	0,5
C14	6,3	0,5
C15	4,3	0,3
C16	3,7	0,3
C17	6,0	0,4
C18	4,6	0,3

6 Conclusões



Neste trabalho, foi realizado um estudo acerca da hidrodessoxigenação (HDO) do óleo de babaçu, na presença de catalisadores bimetálicos (RuSn/SiO_2 e SnRu/SiO_2), bifuncional (RuHPW/SiO_2) e monometálico (Ru/SiO_2) visando a obtenção de combustíveis 'drop-in' na faixa do bioquerosene de aviação. Em linhas gerais, o trabalho possibilitou um melhor entendimento a respeito das reações e mecanismos preferenciais de cada catalisador utilizado. Além disso, foram definidas as melhores condições reacionais de HDO possíveis para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa C9 a C16.

O produto líquido das reações que utilizaram catalisadores heterogêneos bimetálicos consiste em mistura de alcanos e alquenos, o que indica que o óxido de estanho influencia negativamente a etapa de hidrogenação dos alquenos e a acidez de Lewis proveniente dos cátions de estanho não possibilitam reações de hidroisomerização.

O catalisador bifuncional teve além da capacidade desoxigenante, a capacidade de hidroisomerização tanto do óleo de babaçu quanto da mistura de alcanos (produto líquido da reação Ru04). Logo, conclui-se que sítios ácidos de Brønsted foram necessários para essa reação específica de hidroisomerização, que tem como principal objetivo a melhora das propriedades a frio, principalmente pela diminuição do ponto de congelamento.

Foi determinado os parâmetros ideais para obtenção do produto líquido com alta seletividade de alcanos lineares utilizando o catalisador monometálico Ru/SiO_2 . O sítio catalítico que contém apenas rutênio como centro ativo possibilitou a hidrodessoxigenação de 98% do óleo de babaçu. Por isso consagrou-se como o melhor catalisador estudado nesse trabalho. A etapa sequencial de hidroisomerização é necessária devido ao ponto de congelamento do produto líquido estar em não-conformidade com as especificações da norma ASTM D7566.

O resultado obtido pelo coprocessamento de óleo de babaçu e α -pineno foi excelente porque o produto líquido foi seletivo para alcanos lineares e ramificados, devido à presença de ramificações no terpeno. O produto obtido possui baixo ponto de congelamento ($-47\text{ }^\circ\text{C}$) e dispensa etapa sequencial de hidroisomerização.

Assim, de maneira geral, o trabalho mostrou viabilidade técnica para a obtenção de biocombustível, mais especificamente bioquerosene de aviação, a partir do óleo de babaçu por meio do processo de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA). Contudo, vale a pena salientar que muitos estudos ainda são necessários. O escalonamento do processo é essencial para analisar as propriedades do produto líquido, além da viabilidade econômica do processo.

REFERÊNCIAS

1. Ferraz J. *Jornal USP* [Internet]. 2022. Available from: <https://jornal.usp.br/campus-ribeirao-preto/serie-energia-mais-de-80-da-matriz-energetica-vem-de-recursos-fosseis/>
2. Wang W-C, Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2016 Jan;53:801–22. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115009867>
3. Ribeiro BD, Castro AM de, Coelho MAZ, Freire DMG. Production and Use of Lipases in Bioenergy: A Review from the Feedstocks to Biodiesel Production. *Enzyme Res* [Internet]. 2011 Jul 7;2011:1–16. Available from: <https://www.hindawi.com/journals/er/2011/615803/>
4. Abdul Hakim Shaah M, Hossain MS, Salem Allafi FA, Alsaedi A, Ismail N, Ab Kadir MO, et al. A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production technologies. *RSC Adv* [Internet]. 2021;11(40):25018–37. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1RA04311K>
5. Atsonios K, Kougioumtzis M-A, D. Panopoulos K, Kakaras E. Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison. *Appl Energy* [Internet]. 2015 Jan;138:346–66. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261914011064>
6. IEA [Internet]. 2023. Available from: <https://www.iea.org/energy-system/transport/aviation>
7. Choi I-H, Hwang K-R, Han J-S, Lee K-H, Yun JS, Lee J-S. The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel* [Internet]. 2015 Oct;158:98–104. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115005116>
8. ASTM [Internet]. 2022. Available from: <https://www.astm.org/Standards/D6615.htm>
9. Petrobras. Querosene de aviação [Internet]. 2021. Available from: <https://petrobras.com.br/quem-somos/assistencia-tecnica>
10. Lin C-H, Chen Y-K, Wang W-C. The production of bio-jet fuel from palm oil derived alkanes. *Fuel* [Internet]. 2020 Jan;260:116345. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119316990>
11. Vrtiška D, Vozka P, Váchová V, Šimáček P, Kilaz G. Prediction of HEFA content in jet fuel using FTIR and chemometric methods. *Fuel* [Internet]. 2019 Jan;236:1458–64. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623611831651X>
12. Farah MA. *Petróleo e seus derivados*. 2012.
13. Olcay H, Malina R, Upadhye AA, Hileman JI, Huber GW, Barrett SRH. Techno-economic and environmental evaluation of producing chemicals and drop-in aviation biofuels via aqueous phase processing. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2018;11(8):2085–101. Available from:

- <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE03557H>
14. Romero-Izquierdo AG, Gómez-Castro FI, Gutiérrez-Antonio C, Hernández S, Errico M. Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel. *Chem Eng Process - Process Intensif* [Internet]. 2021 Mar;160:108270. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270120307327>
 15. IEA. No Title [Internet]. 2023. Available from: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/greenhouse-gas-emissions-from-energy>
 16. Shahinuzzaman M, Yaakob Z, Ahmed Y. Non-sulphide zeolite catalyst for bio-jet-fuel conversion. *Renew Sustain Energy Rev* [Internet]. 2017 Sep;77:1375–84. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117301788>
 17. Brooks KP, Snowden-Swan LJ, Jones SB, Butcher MG, Lee G-SJ, Anderson DM, et al. Low-Carbon Aviation Fuel Through the Alcohol to Jet Pathway. In: *Biofuels for Aviation* [Internet]. Elsevier; 2016. p. 109–50. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128045688000068>
 18. Alherbawi M, McKay G, Mackey HR, Al-Ansari T. A novel integrated pathway for Jet Biofuel production from whole energy crops: A *Jatropha curcas* case study. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2021 Feb;229:113662. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890420311894>
 19. IEA. No Title [Internet]. 2023. Available from: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=jet-fuel&months=240¤cy=brl>
 20. Falter C, Batteiger V, Sizmann A. Climate Impact and Economic Feasibility of Solar Thermochemical Jet Fuel Production. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2016 Jan 5;50(1):470–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b03515>
 21. Rye L, Blakey S, Wilson CW. Sustainability of supply or the planet: a review of potential drop-in alternative aviation fuels. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2010;3(1):17–27. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B918197K>
 22. Scaldaferri CA, Pasa VMD. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chem Eng J* [Internet]. 2019 Aug;370:98–109. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719305339>
 23. Kousoulidou M, Lonza L. Biofuels in aviation: Fuel demand and CO₂ emissions evolution in Europe toward 2030. *Transp Res Part D Transp Environ* [Internet]. 2016 Jul;46:166–81. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1361920915300092>
 24. Agusdinata DB, Zhao F, Illeleji K, DeLaurentis D. Life Cycle Assessment of Potential Biojet Fuel Production in the United States. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2011 Nov 1;45(21):9133–43. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es202148g>

25. Martinez-Hernandez E, Ramírez-Verduzco LF, Amezcua-Allieri MA, Aburto J. Process simulation and techno-economic analysis of bio-jet fuel and green diesel production — Minimum selling prices. *Chem Eng Res Des* [Internet]. 2019 Jun;146:60–70. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876219301534>
26. Hileman JI, Stratton RW. Alternative jet fuel feasibility. *Transp Policy* [Internet]. 2014 Jul;34:52–62. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967070X14000493>
27. Alhikami AF, Wang W-C. Experimental study of the spray ignition characteristics of hydro-processed renewable jet and petroleum jet fuels in a constant volume combustion chamber. *Fuel* [Internet]. 2021 Jan;283:119286. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120322821>
28. Goding L, Andersson-Franko M, Lagerkvist CJ. Preferences for bio jet fuel in Sweden: The case of business travel from a city airport. *Sustain Energy Technol Assessments* [Internet]. 2018 Oct;29:60–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213138817305799>
29. Yang H, O’Connell JF. Short-term carbon emissions forecast for aviation industry in Shanghai. *J Clean Prod* [Internet]. 2020 Dec;275:122734. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620327815>
30. R. Aviation. No Title [Internet]. 2020. Available from: https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/12303-Sustainable-aviation-fuels-ReFuelEU-Aviation_en
31. Brasil. Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e dá outras providências. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF; 2017.
32. Karatzos S, van Dyk JS, McMillan JD, Saddler J. Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I. *Biofuels, Bioprod Biorefining* [Internet]. 2017 Mar 23;11(2):344–62. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.1746>
33. Zhang H, Fang Y, Wang M, Appels L, Deng Y. Prospects and perspectives foster enhanced research on bio-aviation fuels. *J Environ Manage* [Internet]. 2020 Nov;274:111214. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479720311397>
34. Moreno-Gómez AL, Gutiérrez-Antonio C, Gómez-Castro FI, Hernández S. Modelling, simulation and intensification of the hydroprocessing of chicken fat to produce renewable aviation fuel. *Chem Eng Process - Process Intensif* [Internet]. 2021 Feb;159:108250. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270120307121>
35. Khan S, Kay Lup AN, Qureshi KM, Abnisa F, Wan Daud WMA, Patah MFA. A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet].

- 2019 Jun;140:1–24. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237018310878>
36. Srinivasan PD, Khivantsev K, Tengco JMM, Zhu H, Bravo-Suárez JJ. Enhanced ethanol dehydration on γ -Al₂O₃ supported cobalt catalyst. *J Catal* [Internet]. 2019 May;373:276–96. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951719301320>
 37. Banzaraktsaeva SP, Ovchinnikova EV, Danilova IG, Danilevich VV, Chumachenko VA. Ethanol-to-ethylene dehydration on acid-modified ring-shaped alumina catalyst in a tubular reactor. *Chem Eng J* [Internet]. 2019 Oct;374:605–18. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719311738>
 38. Sharma A, Murugan S. Effect of blending waste tyre derived fuel on oxidation stability of biodiesel and performance and emission studies of a diesel engine. *Appl Therm Eng* [Internet]. 2017 May;118:365–74. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359431116319433>
 39. Krishania N, Rajak U, Nath Verma T, Kumar Birru A, Pugazhendhi A. Effect of microalgae, tyre pyrolysis oil and *Jatropha* biodiesel enriched with diesel fuel on performance and emission characteristics of CI engine. *Fuel* [Internet]. 2020 Oct;278:118252. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120312485>
 40. Yao G, Staples MD, Malina R, Tyner WE. Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production. *Biotechnol Biofuels* [Internet]. 2017 Dec 19;10(1):18. Available from:
<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13068-017-0702-7>
 41. Charisiou ND, Tzounis L, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, Polychronopoulou K, et al. Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2019 Apr;474:42–56. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218314983>
 42. Gutiérrez-Antonio C, Israel Gómez-Castro F, Segovia-Hernández JG, Briones-Ramírez A. Simulation and optimization of a biojet fuel production process. In 2013. p. 13–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444632340500038>
 43. Sonthalia A, Kumar N. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review. *J Energy Inst* [Internet]. 2019;92(1):1–17. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.10.008>
 44. Huber GW, Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angew Chemie - Int Ed*. 2007;46(38):7184–201.
 45. Seber G, Malina R, Pearson MN, Olcay H, Hileman JI, Barrett SRH. Environmental and economic assessment of producing hydroprocessed jet and diesel fuel from waste oils and

- tallow. *Biomass and Bioenergy* [Internet]. 2014 Aug;67:108–18. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953414002189>
46. Mawhood R, Gazis E, de Jong S, Hoefnagels R, Slade R. Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects. *Biofuels, Bioprod Biorefining* [Internet]. 2016 Jul 13;10(4):462–84. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbb.1644>
 47. Itthibenchapong V, Srifa A, Kaewmeesri R, Kidkhunthod P, Faungnawakij K. Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts. *Energy Convers Manag* [Internet]. 2017;134:188–96. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.034>
 48. Vásquez MC, Silva EE, Castillo EF. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy* [Internet]. 2017 Oct;105:197–206. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953417302295>
 49. Kumar P, Yenumala SR, Maity SK, Shee D. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2014 Feb;471:28–38. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X13007114>
 50. de Souza LM, Mendes PAS, Aranda DAG. Oleaginous feedstocks for hydro-processed esters and fatty acids (HEFA) biojet production in southeastern Brazil: A multi-criteria decision analysis. *Renew Energy* [Internet]. 2020 Apr;149:1339–51. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119316234>
 51. Robota HJ, Alger JC, Shafer L. Converting Algal Triglycerides to Diesel and HEFA Jet Fuel Fractions. *Energy & Fuels* [Internet]. 2013 Feb 21;27(2):985–96. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef301977b>
 52. Chu PL, Vanderghem C, MacLean HL, Saville BA. Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels. *Fuel* [Internet]. 2017 May;196:298–305. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236117301126>
 53. Wei H, Liu W, Chen X, Yang Q, Li J, Chen H. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel* [Internet]. 2019 Oct;254:115599. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119309433>
 54. Akhmedov VM, Al-Khowaiter SH. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes. *Catal Rev* [Internet]. 2007 Feb;49(1):33–139. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01614940601128427>
 55. Giannetto G, Perot G, Guisnet M. Hydrocracking Of N-Heptane On Pt-Hzsm-5. Effect Of

- Calcination And Reduction Conditions. In 1985. p. 265–72. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299109601762>
56. Papageridis KN, Charisiou ND, Douvartzides S, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA, et al. Promoting effect of CaO-MgO mixed oxide on Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for selective catalytic deoxygenation of palm oil. *Renew Energy* [Internet]. 2020 Dec;162:1793–810. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148120315585>
 57. Cheah KW, Yusup S, Loy ACM, How BS, Skoulou V, Taylor MJ. Recent advances in the catalytic deoxygenation of plant oils and prototypical fatty acid models compounds: Catalysis, process, and kinetics. *Mol Catal* [Internet]. 2022 May;523:111469. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823121000869>
 58. Jęczmionek Ł, Porzycka-Semczuk K. Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects – Theoretical considerations. *Fuel* [Internet]. 2014 Sep;131:1–5. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114003901>
 59. Rabaev M, Landau M V., Vidruk-Nehemya R, Koukouliev V, Zarchin R, Herskowitz M. Conversion of vegetable oils on Pt/Al₂O₃/SAPO-11 to diesel and jet fuels containing aromatics. *Fuel* [Internet]. 2015 Dec;161:287–94. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115008728>
 60. Silva LN, Fortes ICP, de Sousa FP, Pasa VMD. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel* [Internet]. 2016 Jan;164:329–38. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115009783>
 61. Horáček J, Akhmetzyanova U, Skuhrovcová L, Tišler Z, de Paz Carmona H. Alumina-supported MoNx, MoCx and MoPx catalysts for the hydrotreatment of rapeseed oil. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2020 Apr;263:118328. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337319310744>
 62. BRASIL. Ministério da Indústria e Comércio - MIC. Secretaria de Tecnologia Industrial. Mapeamento e levantamento do potencial das ocorrências de babaçuais nos estados do Maranhão, Piauí, Mato Grosso e Goiás. 1982.
 63. MUNIZ FHA. Agroambientes de transição entre o tópicó úmido e semi-árido do Brasil: atributos, alterações, uso na produção familiar. In: *A vegetação da região de transição entre a Amazônia e o Nordeste, diversidade e estrutura*. 2004. p. 53–69.
 64. PAVLAK, M. C. M. ZUNIGA; A. D.; LIMA; T. L. A.; PINEDO AA. CSC. FCS. SDL. Aproveitamento da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya martiana*) para obtenção de etanol. *Revista Evidência - Ciência e Biotecnologia*, Joaçaba. 2007;7–24.
 65. Teixeira MA. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. *Biomass and*

- Bioenergy [Internet]. 2008 Sep;32(9):857–64. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953407002401>
66. IBGE. Extração vegetal / Oleaginosos / Babaçu / Amêndoa / Quantidade produzida (Unidade: t) [Internet]. 2023. Available from:
<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/16/0?indicador=12809&localidade1=22&localidade2=21&tipo=grafico>
67. May PH. Palmeiras em chamas; transformação agrária e justiça social na zona do babaçu. São Luís: EMAPA/FINEP/Fundação Ford; 1990.
68. AWB A. Quebradeiras de Coco—identidade e mobilização: legislação específica e fontes documentais e arquivísticas. São Luís: MIQCB; 1995.
69. CARRAZZA. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu. 2^a ed Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). 2012;
70. Lee TH, Hansen AC, Li G, Lee T. Effects of isopropanol-butanol-ethanol and diesel fuel blends on combustion characteristics in a constant volume chamber. Fuel [Internet]. 2019 Oct;254:115613. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119309573>
71. Brandão RD, de Freitas Júnior AM, Oliveira SC, Suarez PAZ, Prauchner MJ. The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. Biomass Convers Biorefinery. 2021;11(3):837–47.
72. Borges VDS, Viegas CV, Muchave G, Cruz YR, Díaz GC, Alexandre D, et al. PRODUCTION OF RENEWABLE HYDROCARBONS IN THE RANGE OF. Int J Curr Res. 2021;13:18865–75.
73. Scaldaferri CA, Pasa VMD. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. Fuel [Internet]. 2019 Jun;245:458–66. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119301796>
74. Zhang J, Shi Y, Cao H, Wu Y, Yang M. Conversion of palmitic acid to jet fuel components over Mo/H-ZSM-22 bi-functional catalysts with high carbon reservation. Appl Catal A Gen [Internet]. 2020 Nov;608:117847. Available from:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X20304403>
75. Wildschut J, Mahfud FH, Venderbosch RH, Heeres HJ. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. Ind Eng Chem Res [Internet]. 2009 Dec 2;48(23):10324–34. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie9006003>
76. Zharova PA, Chistyakov AV, Shapovalov SS, Pasynskii AA, Tsodikov MV. Original Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils. Energy [Internet]. 2019 Apr;172:18–25. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544219300866>

77. Zhang Z, Cheng J, Zhu Y, Guo H, Yang W. Jet fuel range hydrocarbons production through competitive pathways of hydrocracking and isomerization over HPW-Ni/MCM-41 catalyst. *Fuel* [Internet]. 2020 Jun;269:117465. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120304609>
78. Miyaji A, Ohnishi R, Okuhara T. Skeletal isomerization of n-heptane over Pd-H4SiW12O40 supported on SiO2: comparative study with typical bifunctional catalysts. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2004 May;262(2):143–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X03010317>
79. Zhu, X.; Nie, L.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G.; Resasco DE. *Energy Fuels* [Internet]. 2014. Available from: 4104-4111
80. Nie, L.; Resasco DEJ. No Title. 2014;314:22–9.
81. Riguette BA, Rodrigues CEC, Morales MA, Baggio-saitovitch E. Ru-Sn catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde : Effect of the Sn / (Ru + Sn) ratio. *Appl Catal A Gen*. 2007;318:70–8.
82. CAVALCANTE GHR. Estudo de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): Modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante. Universidade Federal do Maranhão; 2016.
83. MOREIRA FBF. Síntese e caracterização de óleo básico biolubrificante a partir do Biodiesel de babaçu (*Ataltea speciosa*). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará; 2017.
84. GARCIA JU et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. *Eclat Quim*. 2004;29(2):41–6.
85. RUEDA EDM. ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS PARA O SETOR DA AVIAÇÃO OBTIDOS PELA DESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE BABAÇU [Internet]. 2020. Available from: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/60160>
86. X. Chen, J. Jiang, F. Yan, S. Tian KL. No Title. *RSC Adv*. 2014;4(8703).
87. Q. Liu, U. A. Joshi, K. Über JRR. No Title. *Phys Chem*. 2014;16:26431–26435.
88. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso J, Rouquerol KSW. No Title. *Pure Appl Chem*. 2015;87:1051–69.
89. BRANDÃO RD. HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-PARAFINAS DE CADEIA LONGA CATALISADA POR METAIS PLATÍNICOS DEPOSITADOS EM SILICOALUMINOFOSFATOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS [Internet]. 2015. Available from: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/22023>
90. Lapuerta M, Tobío-Pérez I, Ortiz-Alvarez M, Donoso D, Canoira L, Piloto-Rodríguez R.

Heterogeneous Catalytic Conversion of Terpenes into Biofuels: An Open Pathway to Sustainable Fuels. *Energies* [Internet]. 2023 Mar 7;16(6):2526. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/6/2526>

Anexo I

Tabela I - Especificação dos querosenes de aviação alternativos SPK-FT e SPK-HEFA (Fonte: Resolução ANP nº 856, 22/10/2021).

	CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
				ABNT NBR	EI	ASTM
1	COMPOSIÇÃO					
1.1	Acidez total, máx.	mgKOH/g	0,015	-	IP 354	D3242
2	VOLATILIDADE					
2.1	Destilação Física			9619 (7)	IP 123 (7)	D86 (7) D7344 D7345
2.1.1	Ponto Inicial de Ebulição (PIE)	°C	anotar			
2.1.2	10% vol. recuperados (T10), máx.	°C	205			
2.1.3	50% vol. recuperados (T50)	°C	anotar			
2.1.4	90% vol. recuperados (T90)	°C	anotar			
2.1.5	Ponto Final de Ebulição (PFE), máx.	°C	300			
2.1.6	T90 menos T10, mín.	°C	22			
2.1.7	Resíduo, máx.	% volume	1,5			
2.1.8	Perda, máx. (9)	% volume	1,5			
2.2	Destilação Simulada			-	IP 406	D2887 (39)
2.2.1	10% vol. recuperados (T10)	°C	anotar			
2.2.2	20% vol. recuperados (T20)	°C	anotar			
2.2.3	50% vol. recuperados (T50)	°C	anotar			
2.2.4	80% vol. recuperados (T80)	°C	anotar			
2.2.5	90% vol. recuperados (T90)	°C	anotar			
2.2.6	Ponto Final de Ebulição (PFE)	°C	anotar			
2.3	Ponto de fulgor, mín. (10)	°C	38	7974	IP 170 IP 523 IP 534	D56 D3828 D7236
2.4	Massa específica a 20°C	kg/m ³	725,9 a 766,2	7148 14065	IP 160 IP 365	D1298 D4052
3	FLUIDEZ					
3.1	Ponto de congelamento, máx. (11)	°C	40 negativos	7975	IP 16 IP 435 IP 529 IP 528	D2386 D5972 D7153 D7154

4	ESTABILIDADE					
4.1	Estabilidade térmica 2,5h - mín. 325°C			-	IP 323	D3241
4.1.1	queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25			
4.1.2	depósito no tubo - método visual (14) (15)	-	menor que 3 (sem depósito de cor anormal ou de pavão)			
4.1.3	depósito no tubo - método instrumental, máx. (14) (16)	-	85			
5	CONTAMINANTES					
5.1	Goma atual, máx. (17) (28)	mg/100 mL	7	14525	IP 540	D381
5.2	Teor de biodiesel, máx. (28)	mg/kg	5	-	IP 585 IP 590	-
6	ADITIVOS					
6.1	Antioxidante (29)	mg/L	17 a 24	-	-	-
7	COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS					
7.1	Cicloparafinas, máx.	%(m/m)	15	-	-	D2425
7.2	Aromáticos, máx.	%(m/m)	0,5	-	-	D2425
7.3	Parafinas	%(m/m)	anotar	-	-	D2425
7.4	Carbono e hidrogênio, mín.	%(m/m)	99,5	-	-	D5291
8	COMPOSIÇÃO DE NÃOHIDROCARBONETOS					
8.1	Nitrogênio, máx.	mg/kg	2	-	IP 379	D4629
8.2	Água, máx.	mg/kg	75	-	IP 438	D6304
8.3	Enxofre, máx. (30)	mg/kg	15	-	-	D2622 D5453
8.4	Metais (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), máx. (31)	mg/kg	0,1 por metal	-	-	D7111 UOP389
8.5	Halogênios, máx.	mg/kg	1	-	-	D7359

Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-354349404> Acesso: 03/01/2023