

3º CONGRESSO
DA REDE BRASILEIRA DE



BIO QUEROSENE

E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS
PARA AVIAÇÃO

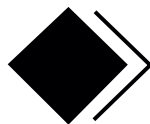
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

REDE BRASILEIRA DE BIOQUEROSENE E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS PARA AVIAÇÃO (RBQAV)

**ANAIS DO III CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE
BIOQUEROSENE E HIDROCARBONETOS SUSTENTÁVEIS
PARA AVIAÇÃO**

17 a 19 de junho 2024

**Foz do Iguaçu/PR
2024**



científica digital

CIENTÍFICA DIGITAL EDITORIAL LTDA

Barueri - São Paulo - Brasil

www.editoracientifica.com.br - contato@editoracientifica.com.br

2025 by Editora Científica Digital

Copyright do Texto © 2025 Os Autores

Acesso Livre - Open Access

O conteúdo dos capítulos e seus dados e sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

É permitido o download e compartilhamento desta obra desde que pela origem da publicação e no formato Acesso Livre (Open Access), com os créditos atribuídos aos autores, mas sem a possibilidade de alteração de nenhuma forma, catalogação em plataformas de acesso restrito e utilização para fins comerciais.



Esta obra está licenciada com uma Licença Creative Commons Atribuição-Não Comercial-Sem Derivações 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A532

Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação. Anais do III Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação (3.: 2024; Foz do Iguaçu/PR)/Organizadores: Amanda Duarte Gondim, Rafael Silva Menezes e Eduardo Soriano Lousada. – Barueri-SP: Científica Digital, 2025.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-83998-65-1

DOI 10.37885/978-65-83998-65-1

1. Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade. 2. Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores. 3. Certificação e Controle de qualidade de SAF e Logística. 4. Políticas públicas e regulatórias de SAF. 5. Combustíveis sintéticos e coprocessamento. 6. Biorefinaria. Sistemas integrados. Modelagem

Índice para catálogo sistemático: I. Aviação

CDD 629

Elaborado por Janaina Ramos – CRB-8/9166

E-BOOK

ACESSO LIVRE ON LINE - IMPRESSÃO PROIBIDA

2025

EDIÇÃO

Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação (RBQAV)

COMISSÃO ORGANIZADORA

Amanda Duarte Gondim

Rafael Silva Menezes

Rafael González

COMISSÃO CIENTÍFICA

Adilson David da Silva

Alberto Wisniewski Junior

Aletea Madacki

Amanda Duarte Gondim

André Bello de Oliveira

Anne Gabriella Dias Santos

Aruzza Mabel de Moraes Araújo

Bruno Galvêas Laviola

Carlos Alberto Martinez Huitle

Celio Loureiro Cavalcante Jr

Christian Gonçalves Alonso

Claudio José de Araujo Mota

Donato Alexandre Gomes Aranda

Edjane Fabiula Buriti da Silva

Eduardo do Couto e Silva

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Elisama Vieira dos Santos

Fabiola Correia de Carvalho

Fatima Menezes Bento

Florival Rodrigues de Carvalho

Francisco Murilo Tavares de Luna

Gonçalo Amarante Guimarães Pereira

Helton José Alves

João Monnerat Araujo Ribeiro de Almeida

Joaquim Eugênio Abel Seabra

José Luis Zotin

Laís Forti Thomaz

Leticia Maria Zanphorlin Murakami

Livia Nunes Cavalcanti

Luiz Pereira Ramos

Luiz Stragevitch

Márcio Turra de Ávila

Marcos Juliano Prauchner

Maria Carolina de Barros Grassi

Mikele Cândida Sousa de Sant'Anna

Nataly Albuquerque dos Santos

Nelson Roberto Antoniosi Filho

Pedro Augusto Arroyo

Pedro Nothaft Romano

Pedro Teixeira Lacava

Pietro Adamo Sampaio Mendes

Renata Martins Braga

Rodrigo Sequinel

Rossano Gambetta

Sergio Peres Ramos da Silva

Suzana Borschiver

Vânia Márcia Duarte Pasa

PATROCINADORES

Diamante



Ouro



Prata



Bronze



APOIO



APRESENTAÇÃO

Estamos muito honrados em apresentar o Livro de Resumos do 3º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação, realizado de 17 a 19 de junho de 2024, no Hotel Wish, em Foz do Iguaçu/PR. Este é um evento nacional, organizado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) e Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBIOGÁS), sendo realizado pela Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação (RBQAV). Essa edição, o evento reuniu 297 participantes, entre eles estudantes, pesquisadores, representantes do governo e profissionais de diversas áreas do setor da aviação para compartilhar conhecimentos, discutir inovações e debater temas relevantes para o avanço da ciência e tecnologia na produção e utilização de combustíveis alternativos para aviação e hidrocarbonetos renováveis. O congresso abordou diferentes tópicos de relevância para o setor, como: insumos; processos de produção; rotas tecnológicas e catalisadores; certificação, controle de qualidade de SAF e logística; políticas públicas e regulatórias de SAF; combustíveis sintéticos e coprocessamento; biorefinaria, sistemas integrados e modelagem. Neste Livro de Resumos, apresentamos uma seleção cuidadosamente escolhida de 97 trabalhos, que representam o envolvimento de aproximadamente 291 autores, reiterando a relevância científica do evento. Agradecemos a todos os autores, palestrantes e participantes que enriqueceram este congresso com suas contribuições valiosas, bem como aos patrocinadores, cujo apoio foi fundamental para a realização bem-sucedida do evento.

Com os melhores cumprimentos,

Amanda Duarte Gondim

SUMÁRIO

ÁREA 1 - INSUMOS: MATÉRIAS-PRIMAS E CRITÉRIOS DE SUSTENTABILIDADE

Avaliação da cadeia de produção de hidrogênio por eletrólise em diferentes cenários da matriz elétrica brasileira	
doi 10.37885/251120672	15
Pirólise rápida de resíduos do processamento do licuri para obtenção de combustíveis avançados	
doi 10.37885/251120674	18
Avaliação da redução de nitrogênio e fósforo na concentração de biomassa da microalga <i>Chlorella fusca</i> LEB 111 para obtenção de <i>biojet</i>	
doi 10.37885/251120675	21
Obtenção de bioprodutos a partir da co-pirólise do resíduo da casca da castanha de caju e plástico ABS	
doi 10.37885/251120676	24
Produção de hidrocarbonetos renováveis através da pirólise do óleo de macaúba	
doi 10.37885/251120677	28
Óleo de cártamo para obtenção de combustíveis avançados	
doi 10.37885/251120678	31
Seleção de híbridos de canola com base na interação genótipo x ambiente: uma contribuição para cadeia de biocombustíveis	
doi 10.37885/251120684	34
Uma revisão sobre as potencialidades das biomassas cártamo, monguba e esterco bovino para produção de biocombustíveis	
doi 10.37885/251120685	37
Uso de zinco metálico para a geração de hidrogênio e hidrogenação de ácidos graxos na produção de biocombustíveis sustentáveis	
doi 10.37885/251120686	40
Low LUC risk biomass potential on degraded pastureland for sustainable aviation fuel production in Brazil	
doi 10.37885/251120687	44
Potencial produtivo de híbridos de canola em diferentes épocas de plantio no cerrado mineiro: uma alternativa para biocombustíveis sustentáveis	
doi 10.37885/251120688	47
Extração e caracterização do óleo de macadâmia, impróprias para consumo, para a produção de biodiesel	
doi 10.37885/251120691	51
Extração e caracterização físico-química do óleo de semente de abóbora (<i>Cucurbita Moschata</i>): uma alternativa na produção de biocombustíveis	
doi 10.37885/251120693	54

Extração e caracterização do óleo de coco verde: um descarte industrial pode ser alternativa na produção de hidrocarbonetos sustentáveis?	
doi 10.37885/251120695	57
Estudo de técnicas de preparo para obtenção de óleo de café a partir de borra de café visando produção de biodiesel	
doi 10.37885/251120696	60
Extração e caracterização óleo de semente de manga: uma possível alternativa para produção de biocombustíveis de fontes sustentáveis	
doi 10.37885/251120697	63
Perspectiva para a produção de bioquerosene no Brasil pela rota <i>Alcohol-to-Jet</i> (ATJ) a partir dos avanços na produção nacional de etanol de segunda geração (E2G) e hidrogênio verde (H2V)	
doi 10.37885/251120698	66
Os desafios da utilização de biogás como fonte de gás de síntese para a produção de BioQAV	
doi 10.37885/251120699	69
SAFmaps - a geospatial database for the sustainability assessment of aviation biofuels	
doi 10.37885/251120700	72
Potencial produtivo do estado de Pernambuco para produção de bioquerosene utilizando vinhaça	
doi 10.37885/251120701	75
Caracterização de resíduos de biomassa para a Produção de BioQAV	
doi 10.37885/251120702	78
Estimativas de demanda de bioQAV e H2 no Brasil no período de 2027-2030	
doi 10.37885/251120703	80
Potencial de Geração de Biometano, Hidrogênio, BioQAV e Diesel Verde no Nordeste Brasileiro a partir do uso da FORSU	
doi 10.37885/251120704	83
Uso de resíduos oriundos da cana - de - açúcar para produção de bioquerosene de aviação (bioQAV)	
doi 10.37885/251120705	86
Pirólise da fibra deslignificada do coco verde (<i>Coco nucifera</i> L.) para obtenção de bio-óleo	
doi 10.37885/251120706	89

ÁREA 2 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO, ROTAS TECNOLÓGICAS E CATALISADORES

Isomerização de óleo de mamona para a produção de biocombustíveis (Hidrocarbonetos Renováveis)	
doi 10.37885/251220759	94
Obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação “drop in” por hidrodesoxigenação (HDO) do óleo de babaçu	
doi 10.37885/251220760	97

Produção de Combustíveis Avançados via Descarboxilação Redutiva Catalisada por Cobalto	
doi 10.37885/251220761	100
Descarboxilação Redutiva de ácidos graxos e óleos vegetais catalisada por Manganês para Produção de Biocombustíveis <i>Drop-in</i>	
doi 10.37885/251220762	103
Descarboxilação Redutiva para a produção de biocombustíveis <i>drop-in</i> catalisada por cobre	
doi 10.37885/251220763	106
Novas rotas de obtenção de hidrocarbonetos renováveis: tratamento eletroquímico do Óleo de Cártamo na síntese orgânica de QAV	
doi 10.37885/251220764	109
Descarboxilação fotocatalítica de ácidos graxos para obtenção de biocombustíveis <i>Drop-in</i>	
doi 10.37885/251220765	112
Avaliação do efeito da pressão sobre o desempenho catalítico na reforma a seco do biogás para a produção de syngas	
doi 10.37885/251220766	115
Catalisadores bimetálicos para reações de hidrogenação direta de CO₂ a hidrocarbonetos visando a produção de combustível de aviação sustentável (SAF)	
doi 10.37885/251220767	118
HIDROCARBONETOS AVANÇADOS A PARTIR DA ROTA ALCOHOL-TO-JET COM EMPREGO DA ZEÓLITA ZSM-5	
doi 10.37885/251220768	122
Secondary porosity of ill-crystallized or desilicated ZSM-5 zeolites and its performance in suppression of coke in the conversion of methanol to olefins and aromatics	
doi 10.37885/251220769	125
Produção de SAF a partir da Hidrodesoxigenação da Blenda de Óleo de Babaçu/Alfa-pineno	
doi 10.37885/251220770	128
High yield of monoaromatics through catalyst pyrolysis with mechanochemistry activated ZSM-5	
doi 10.37885/251220771	131
Processo livre de H₂ para a produção de SAF e diesel verde a partir de óleos de palma	
doi 10.37885/251220772	134
Estudo energético de BioQAV Fischer-Tropsch e HEFA utilizando hidrogênio verde no oeste do Paraná e impacto tecnológico nas cadeias produtivas locais	
doi 10.37885/251220773	137
Produção de querosene de aviação a partir do craqueamento de resíduos plásticos com catalisador a base de rejeito de mineração de ferro de Brumadinho (MG) e hidrogenação com catalisador a base de nióbio	
doi 10.37885/251220774	140

Produção de querosene de aviação a partir do craqueamento termocatalítico de misturas de resíduos plásticos de polietileno, polipropileno e poliestireno utilizando rejeito de barragem como catalisador	
doi 10.37885/251220775	143
Síntese e avaliação de catalisadores <i>yolk-shell</i> na hidrodesoxigenação do guaiacol como composto modelo do bio-óleo da pirólise de biomassa	
doi 10.37885/251220784	147
Uso da redmud como catalisador seletivo na obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação a partir do craqueamento térmico do óleo de cumaru (<i>Dipteryx odorata</i>)	
doi 10.37885/251220785	150
Desoxigenação termocatalítica do óleo residual de fritura sob o catalisador Mo/H-Beta	
doi 10.37885/251220786	153
Produção de hidrocarbonetos renováveis via descarboxilação direta de ácidos graxos	
doi 10.37885/251220787	156
Processamento de óleo de soja via micropirólise rápida catalítica com óxidos mistos NiAl e NiZnAl para obtenção de hidrocarbonetos	
doi 10.37885/251220788	159
Síntese, caracterização e sulfatação do KIT-6 para conversão de bio-óleo	
doi 10.37885/251220789	162
Avaliação da zeólita USY com diferentes razões Si/Al para produção de biocombustíveis a partir do óleo de <i>Moringa oleífera</i> Lam.	
doi 10.37885/251220790	166
Desempenho catalítico da zeólita beta e beta hierarquizada na produção de biocombustíveis a partir do óleo de <i>Moringa oleífera</i> Lam.	
doi 10.37885/251220791	169
Obtenção de hidrocarbonetos parafínicos a partir de álcoois superiores por desidratação, oligomerização e hidrogenação de alcenos	
doi 10.37885/251220792	172
Desoxigenação da trioleína catalisada por fosfato de nióbio: composição dos produtos	
doi 10.37885/251220793	175
Análise por CG-MS dos produtos obtidos através da pirólise catalítica do óleo de babaçu	
doi 10.37885/251220794	179
Uso de catalisadores a base de sílica e sua aplicação na reforma a seco do biogás para obtenção de <i>syngas</i> renovável	
doi 10.37885/251220795	182
Perspectivas da rota SPK-ATJ para produção de bioquerosene de aviação: uma análise do potencial brasileiro e maranhense	
doi 10.37885/251220796	185

Produção de biohidrocarbonetos para formulação de SAF a partir de compostos fenólicos metoxilados	
doi 10.37885/251220797	188
Obtenção de mesoporos do tipo KIT-6 e SBA-16 modificados com óxido de zircônio	
doi 10.37885/251220798	192
Hidrodessoxigenação de ácido Láurico usando catalisadores Pt/Al-SBA-15 visando a produção de bioquerosene;	
doi 10.37885/251220799	196
Estratégias para uma produção sustentável de bioquerosene de aviação a partir da macaúba	
doi 10.37885/251220800	199

ÁREA 3 - CERTIFICAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE DE SAF E LOGÍSTICA

Importância da avaliação das propriedades físico-químicas de combustível para turbina de aviação	
doi 10.37885/251220801	203
Thermo-Oxidative stability under High Reynolds number flow: an alternative methodology for the development of aviation kerosene	
doi 10.37885/251220802	205
Impacto do SAF na formação de biomassa microbiana em querosene de aviação durante estocagem simulada	
doi 10.37885/251220803	209
Calorimetria exploratória diferencial como ferramenta na determinação do ponto de congelamento dos combustíveis de aviação	
doi 10.37885/251220804	213
Métodos cromatográficos para avaliação de pureza e impurezas do hidrogênio de baixo carbono	
doi 10.37885/251220805	216
Cenário da introdução de combustíveis sustentáveis em aeroportos	
doi 10.37885/251220806	219

ÁREA 4 - POLÍTICAS PÚBLICAS E REGULATÓRIAS DE SAF

A implementação de combustíveis sustentáveis para aviação (SAF) nos países BASIC - Brasil, África do Sul, Índia e China	
doi 10.37885/251220807	223
Percepção de risco na consolidação do mercado de combustíveis sustentáveis de aviação no Brasil	
doi 10.37885/251220808	225
Análises físico-químicas para controle de qualidade de bioquerosene: uma abordagem econômica	
doi 10.37885/251220809	228

Aumento na produção e desenvolvimento de políticas públicas relacionadas aos Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) desde a implementação do programa CORSIA	
doi 10.37885/251220810	231

ÁREA 5 - COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS E COPROCESSAMENTO

Hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise da microalga <i>Monoraphidium sp.</i> acetilada	
doi 10.37885/251220812	236
Conversão do biodiesel de óleos e gorduras residuais em hidrocarbonetos por catálise heterogênea	
doi 10.37885/251220813	240
Co-liquefação térmica de bagaço de cana e óleo residual de fritura para produção de bio-óleo	
doi 10.37885/251220814	243
Óleos e gorduras ácidas na produção de biocombustíveis e melhoria das propriedades	
doi 10.37885/251220815	246
Replacing oxygen evolution reaction in water splitting process by produced water electrolysis with co-generation of green hydrogen: from wastewater to the future of the energetic industry	
doi 10.37885/251220816	249
Electrochemical oxidation of t-CNSL using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce green hydrogen and acetic acid	
doi 10.37885/251220817	252

ÁREA 6 - BIOREFINARIA. SISTEMAS INTEGRADOS. MODELAGEM

Degradação termocatalítica da gordura de palma utilizando Co/Al₂O₃ para obtenção de combustíveis alternativos	
doi 10.37885/251220876	256
Estudo sobre o custo de nivelamento de produto para produção de hidrocarbonetos via rota <i>Gas-to-Liquid</i> a partir de biomassa do bagaço de cana-de-açúcar	
doi 10.37885/251220877	260
Simulação de rota de hidrólise e hidroprocessamento para obtenção de <i>Sustainable Aviation Fuel</i>	
doi 10.37885/251220878	265
Aprimoramento da cadeia de produção de bioquerosene de aviação: maximização da mitigação de gases de efeito estufa	
doi 10.37885/251220879	269
Renewable hydrocarbons from <i>Chlorella sp.</i> microalgae as sustainable strategy for CO₂ Mitigation through Catalytic Pyrolysis	
doi 10.37885/251220880	273

CO₂ Biosequestration from simulated industrial flue gas using <i>Chlorella</i> sp. and its conversion into renewable hydrocarbons through catalytic pyrolysis	
doi 10.37885/251220881	277
Modelagem termodinâmica em Aspen Plus e Matlab de uma biorefinaria avançada para produção de metanol utilizando CO₂ residual de destilarias de etanol e H₂ de eletrólise	
doi 10.37885/251220882	281
Avaliação econômica-ambiental da produção de biocombustível de aviação em condições brasileiras	
doi 10.37885/251220883	284
Roadmap tecnológico de diesel verde	
doi 10.37885/251220884	287
Avaliação técnico-econômica e ambiental da produção de combustíveis de aviação a partir de óleos microbianos	
doi 10.37885/251220885	291
Energy and economic assessment of jet fuel, diesel and gasoline production from hydrotreatment of fast pyrolysis bio-oil from sugarcane straw	
doi 10.37885/251220886	294
Geração de hidrogênio e hidrocarbonetos renováveis a partir da desidrogenação catalítica do bioetanol	
doi 10.37885/251220887	297
Otimização de parâmetros reacionais do hidrocessamento de óleo de soja para produção de combustíveis verdes	
doi 10.37885/251220888	300
Uso de blends HFO/Bio-óleo e DMA/Bio-óleo como alternativa no setor marítimo	
doi 10.37885/251220889	303
Avaliação da destilação do BioQAV na remoção de Hexa-hidro-farnesol	
doi 10.37885/251220890	307
Study of autothermal oxidative pyrolysis of forest residues as an alternative to improve the raw material for gasification in the FT-SPK process	
doi 10.37885/251220891	311
Biorrefinaria de Biometano, Hidrogênio, BioQAV, Diesel Verde e Biometanol Utilizando os Resíduos do Setor Sucroenergético	
doi 10.37885/251220892	314
Sobre os organizadores.....	317



ÁREA 1 - INSUMOS: MATÉRIAS-PRIMAS E CRITÉRIOS DE SUSTENTABILIDADE

Avaliação da cadeia de produção de hidrogênio por eletrólise em diferentes cenários da matriz elétrica brasileira

Fabiana de Marqui Mantovan (PROMEC/UFRGS, fabiana.marqui22@gmail.com); Paulo Smith Schneider (Instituto SENAI de Inovação em Eng. de Polímeros; PROMEC/UFRGS); Amir Roberto de Toni Júnior (PROMEC/UFRGS); Carmem Rosane Isse Gomes (DTI/SENAI-RS); Leandro Machado de Carvalho (UFSM); Gerhard Ett (SENAI/CIMATEC)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.

1 - Resumo

O hidrogênio é dos insumos para produção de combustível de aviação sustentável (SAF em inglês). A produção do hidrogênio por eletrólise pode ser um caminho para a cadeia energética de baixo carbono, rumo a transição energética. A cadeia de produção de hidrogênio por eletrólise é analisada no presente trabalho considerando a realidade brasileira. O histórico de três anos selecionados é usado para compor cenários com diferentes participações de fontes renováveis. As métricas empregadas são o fator de energia primária, as emissões da matriz elétrica e a intensidade do uso da terra. Os resultados revelaram a importância da diversificação na produção de energia elétrica para uma matriz com baixa emissão de carbono e menor uso da terra, como relatado para o ano de 2022 que apresentou um fator de emissão de 0,07 milhões de toneladas de CO₂-eq/TWh e uso da terra de 180 km²/TWh. Por outro lado, o emprego das fontes primárias renováveis na produção e armazenamento de hidrogênio aumenta o fator de energia primária, exigindo maior energia dedicada na cadeia. Isso foi evidenciado nos anos de 2009, 2014 e 2022, onde os valores foram de $3,2 \pm 0,8$, $3,5 \pm 0,8$ e $3,6 \pm 0,9$, respectivamente. A produção do hidrogênio por eletrólise no cenário atual requer maior quantidade de energia na cadeia, no entanto, resulta em baixas emissões e demanda de menores extensões de terra. Portanto, é necessário avaliar cuidadosamente as abordagens das rotas estudadas, para verificar se transição energética ocorre de maneira bem sucedida.

Palavras-chave: Hidrogênio Para saf; Cadeia de Conversão Energética; Emissões de Gases de Efeito Estufa; Intensidade do uso do Solo; Transição Energética.

2 - Introdução

A produção de combustíveis de aviação sustentáveis busca reduzir a dependência e a utilização de combustíveis fósseis. Para isso, as rotas de produção baseadas em matérias-primas e insumos renováveis são utilizadas, buscando manter um equilíbrio da relação de hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). O H₂ e seus compostos derivados desempenham um papel importante na descarbonização dos setores em que as emissões são de difícil redução e as soluções alternativas não estão disponíveis ou são de difícil implantação, como na indústria pesada, navegação, aviação e transporte pesado (IEA, 2019).

Em 2021, cerca de 94 milhões de toneladas de H₂ foram produzidos globalmente, um aumento de 5 % sobre a demanda de 2020. No entanto, a maior parte dessa produção foi atendida pelo hidrogênio produzido a partir de combustíveis fósseis, resultando na emissão de mais de 900 Mt de CO₂ (IEA, 2022).

A produção de combustível de aviação sustentável é uma maneira de contribuir para a desfossilização da economia, empregando H₂ de baixo carbono, porém buscando processos energeticamente eficientes.

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é analisar a cadeia de produção do hidrogênio por eletrólise considerando dados de 3 anos da matriz elétrica brasileira com contribuições diferentes das fontes renováveis. As métricas de análise escolhidas são o Fator de Energia Primário (FEP), o Fator de Emissão da Matriz Elétrica (FEME) e a intensidade do uso do solo.

4 - Material e Métodos

A análise realizada neste trabalho abrange a cadeia de produção de hidrogênio por eletrólise, considerando eficiência de conversão das diversas fontes de energia primária da matriz elétrica brasileira, os sistemas de transmissão e distribuição, a produção de H₂ por eletrolisadores e seu armazenamento por compressão.

Os dados empregados foram selecionados da matriz elétrica brasileira para os últimos 13 anos do Balanço Energético Nacional (BEN) (EPE, 2024) que representassem a maior e menor contribuição das fontes renováveis, além do ano de 2022, para representar o cenário atual.

As métricas empregadas na análise da produção de H₂ por eletrólise foram o FEP, que é a razão entre a energia necessária na fonte para satisfazer um consumo unitário, o FEME, expresso em toneladas de dióxido de carbono equivalente (CO₂-eq) por TWh de eletricidade produzida, e a intensidade do uso do solo provenientes do setor elétrico.

O FEP é estimado a partir do balanço energético da cadeia de produção do H₂, as emissões de GEE seguem as Diretrizes do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC) (SCHLÖMER *et al.*, 2014), e a intensidade do uso do solo é estimada em função da característica da extração e aproveitamento de cada energia primária na geração de eletricidade.

5 - Resultados e Discussão

O Brasil alcançou sua maior proporção de fontes renováveis na matriz elétrica em 2009, atingindo aproximadamente 91 %, e a menor em 2014, com 75 %. O ano de 2022 teve uma contribuição em torno de 88 %. O FEP calculado para a produção do H₂ por eletrólise e sua compressão para os anos de 2009, 2014 e 2022 foi de $3,2 \pm 0,8$, $3,5 \pm 0,8$ e $3,6 \pm 0,9$, respectivamente. Notavelmente, o ano de 2009 apresentou o melhor desempenho no FEP, devido à maior contribuição da hidroeletricidade na matriz elétrica, de aproximadamente 85%, que apresenta levada eficiência de conversão. O aumento da participação das fontes solar e eólica na composição da matriz elétrica levou ao aumento do FEP nos anos de 2014 e 2022, haja vista a menor eficiência de conversão de seus sistemas de produção de eletricidade.

O FEME para o país no ano de 2009, 2014 e 2022 foi de 0,07, 0,17 e 0,07 milhões de toneladas de CO₂-eq/TWh, respectivamente. O ano de 2014 apresentou o maior FEME devido à maior contribuição de fontes não renováveis na matriz elétrica, como gás natural, derivados de petróleo e carvão. Os valores de FEME para os anos de 2009 e 2022 foram iguais, com participação de fontes renováveis na matriz elétrica de 91 e 88 %, respectivamente. Apesar dessa semelhança, a composição da matriz elétrica de 2009 teve o predomínio da hidroeletricidade, enquanto que o ano de 2022 foi caracterizado pela ascensão das energias eólica, biomassa e solar.

Os resultados da intensidade do uso da terra foram de 189, 197 e 180 km²/TWh para o ano de 2009, 2014 e 2022, respectivamente. O ano de 2014 apresentou maior intensidade do uso do solo, devido à participação da biomassa. Por outro lado, o ano de 2022 registrou o menor uso da terra, devido à contribuição de fontes alternativas de energia que exigem menores extensões de terra em comparação com a biomassa e a hidroeletricidade.

4 – Conclusões

Os resultados evidenciaram que o aumento da diversidade na produção de energia elétrica contribui para o Brasil possuir uma matriz elétrica com baixa emissão de carbono e com uma redução do uso da terra. Por outro lado, a contribuição de fontes renováveis de energia com baixo fator de conversão na matriz elétrica brasileira, como a energia eólica e a solar, reduzem o FEP. Isso implica em uma maior quantidade de energia para se chegar até o armazenamento de H₂. Assim, é necessário ponderar em quais condições se torna aplicável o uso do hidrogênio, tendo em vista que a sua produção por eletrólise torna a cadeia menos eficiente pela inclusão de fontes renováveis. Por sua vez, as fontes alternativas de energia contribuem para redução das mudanças climáticas e requer menores extensões de terra. Portanto, é crucial ponderar cuidadosamente sobre quais pilares a transição energética deve ser construída para ser bem sucedida.

5 – Agradecimentos

Fabiana MM agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento de seu doutorado e a colaboração do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) – RS e a Universidade Federal de Santa Maria.

6 - Bibliografia

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco Energético Nacional**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 18 de Março de 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **The Future of Hydrogen**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. Acesso em: 18 de Março de 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Hydrogen**. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/low-emission-fuels/hydrogen>. Acesso em: 18 de Março de 2024.

SCHLÖMER, Steffen; BRUCKNER, Thomas; FULTON, Lew; HERTWICH, Edgar; MCKINNON, Alan; PERCZYK, Daniel; ROY, Joyashree; SCHAEFFER, Roberto; SIMS, Ralph; SMITH, Pete; WISER, Ryan. Annex III: Technology-specific cost and performance parameters. *In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge (IPCC), United Kingdom and New York: Cambridge University Press, 2014.



Pirólise rápida de resíduos do processamento do licuri para obtenção de combustíveis avançados

Santiago Arias; Juan Felipe González; Tainah L. Ferreira; Roger Frèty; Jose Marcos F. da Silva; Celmy M. B. M. Barbosa; Jose Geraldo A. Pacheco

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade*

1 - Resumo

A conversão de biomassas de resíduos agroindustriais através da pirólise térmica para obtenção de combustíveis avançados pode ser uma possibilidade inovadora que contribua com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Foram investigadas a composição físico-química (por análise imediata, elementar e lignocelulósica) e a pirólise rápida em 450 e 650 °C de dois resíduos gerados durante o processamento do licuri -palmeira nativa da caatinga brasileira-: casca (endocarpo) e fibra (mesocarpo). Verificou-se que as biomassas possuem um alto potencial para a geração de bioenergia devido ao seu alto teor de voláteis, celulose, hemicelulose, e seu baixo teor de umidade, extrativos e carbono fixo, diferindo entre elas principalmente pelo teor de lignina e de cinzas. Com relação à distribuição de produtos da pirólise das biomassas, o aumento da temperatura de pirólise favoreceu a desoxigenação e o incremento de hidrocarbonetos, especialmente alfa-olefinas e de forma mais expressiva para a fibra de licuri, biomassa com o maior teor de cinzas cujos metais constituintes podem atuar como catalisadores favorecendo maior seletividade a hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Biomassa; Craqueamento; Pirólise Rápida.

2 - Introdução

Devido ao vasto potencial agrícola que possui, o Brasil emerge como um grande gerador de resíduos não alimentares, os quais, sob perspectivas ambientais e econômicas, representam valiosas matérias-primas para a produção de combustíveis avançados e compostos químicos. Um exemplo notável é o licuri (*Syagrus coronata*), uma palmeira endêmica do semiárido brasileiro, cujo fruto é amplamente explorado para a extração de óleo e também para alimentação humana e animal. Durante o processamento, surgem subprodutos como o mesocarpo (fibras) e o endocarpo (casca), frequentemente descartados sem aproveitamento [1]. Essa biomassa lignocelulósica oferece uma fonte renovável de carbono, composta majoritariamente por lignina, hemicelulose e celulose. A pirólise representa um método termoquímico empregado para converter biomassa em biocombustíveis, produtos químicos derivados e materiais avançados. Este processo envolve a decomposição térmica e química da biomassa em um ambiente isento de oxigênio, quando realizada de forma rápida (altas taxas de aquecimento) pode favorecer a obtenção de bio-óleo [2].

3 – Objetivos

Avaliar o potencial energético de resíduos agroindustriais do processamento do licuri (fibra e casca) via micropirólise μ -Py-GC/MS.

Estudar a influência da temperatura de pirólise e da composição das biomassas na distribuição de produtos.

4 - Material e Métodos

Para seu condicionamento, os resíduos do beneficiamento do licuri; endocarpo (casca) e mesocarpo (fibra) foram inicialmente enxaguados com água corrente para limpeza e remoção de impurezas e secos ao sol até

aparência livre de umidade e posteriormente em estufa (105°C por 24 h). Logo, foram moídos em um moinho de facas e peneirados para obter partículas menores que 0,425 mm.

A análise imediata foi realizada para determinar teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo nas biomassas através de um equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH seguindo a norma ASTM D7582-15. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II por combustão em atmosfera de oxigênio. O teor de oxigênio foi calculado por diferença. Como parte da análise bioquímica, foram determinados por métodos gravimétricos os teores de extrativos, holocelulose, e alfacelulose seguindo respectivamente as normas TAPPI T 204 cm-97 (1997), T 222 cm-02 (2002), e T 203 cm-99 (2009) [3]. O teor de hemicelulose foi determinado por diferença, e o de cinzas e umidade através de tratamentos térmicos.

A pirólise rápida das biomassas foi realizada em um micro reator μ -Frontier Tandem, modelo Rx-3050TR acoplado a um GC/MS QP2020 (Shimadzu) seguindo o procedimento descrito por Arias e colaboradores [4]. Aproximadamente $150 \pm 5 \mu\text{g}$ de biomassa foram colocadas em um cadinho de superfície inerte e injetados no reator previamente aquecido em 450 ou 650 °C durante 18 segundos utilizando hélio como gás carreador. Os produtos da pirólise foram separados em coluna capilar SH-Rtx-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 μm) e por espectrometria de massas no modo Scan na faixa de 40-400 m/z, sendo utilizada a biblioteca NIST para identificar os compostos, considerando como identificados aqueles com similaridade maior que 80%.

5 - Resultados e Discussão

Os resultados das análises elementar, imediata e bioquímica (Tabela 1) indicaram que as duas biomassas, casca e fibra de licuri, apresentaram altos teores de carbono, materiais voláteis, celulose e hemicelulose e baixo teor de umidade e extrativos o que as torna como potenciais matérias-primas para a produção de energia. A grande diferença entre as biomassas está nos altos teores de cinzas encontrados na fibra e maior teor de lignina e carbono fixo na casca.

Tabela 1. Resultados das análises imediata, elementar e bioquímica (lignocelulósica)

		Casca licuri (endocarpo)	Fibra licuri (mesocarpo)
Análise Imediata	Umidade (%)	4,77	3,42
	Voláteis (%)	77,81	72,95
	Carbono fixo (%)	15,43	5,75
	Cinzas (%)	1,99	17,88
Análise Elementar	C (%)	46,4	39,3
	H (%)	5,8	5,4
	N (%)	0,2	1,8
	O (%)	47,6	53,5
Análise Bioquímica	Umidade (%)	7,41	9,28
	Cinzas (%)	2,96	19,6
	Extrativos (%)	2,32	0,15
	Lignina (%)	31,3	20,29
	Celulose (%)	32,12	26,09
	Hemicelulose (%)	23,89	24,59

A distribuição dos produtos de pirólise se encontra na Figura 1. De forma geral, tanto para a fibra, como para a casca, o aumento de temperatura favorece a menor produção de compostos oxigenados e um leve aumento do teor de CO₂ deixando em evidência o incremento de craqueamento e a desoxigenação via descarboxilação e decarbonilação. Com relação aos hidrocarbonetos, os resultados sugerem que 450 °C não é uma condição de reação apropriada para obtenção deste tipo de produtos para ambas as biomassas. O aumento da temperatura para 650 °C favorece a produção de hidrocarbonetos, sendo que a fibra do licuri é a biomassa que consegue

maior seletividade para alcenos, como penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno e aromáticos como benzeno e tolueno; isto se deve, não apenas pela distribuição equitativa dos teores de lignina, hemicelulose e celulose, mas também pelo alto teor de cinzas contendo metais como Ca, Si e K que podem agir como catalisadores.

Os principais produtos oxigenados obtidos foram aldeídos e cetonas, principalmente acetaldeído, acetona e 2,3 butanediona em baixas temperaturas de pirólise. É importante destacar a maior quantidade de compostos fenólicos, que são derivados da degradação de lignina, de forma significativa para a pirólise da casca do licuri, biomassa que teve um maior teor de lignina.

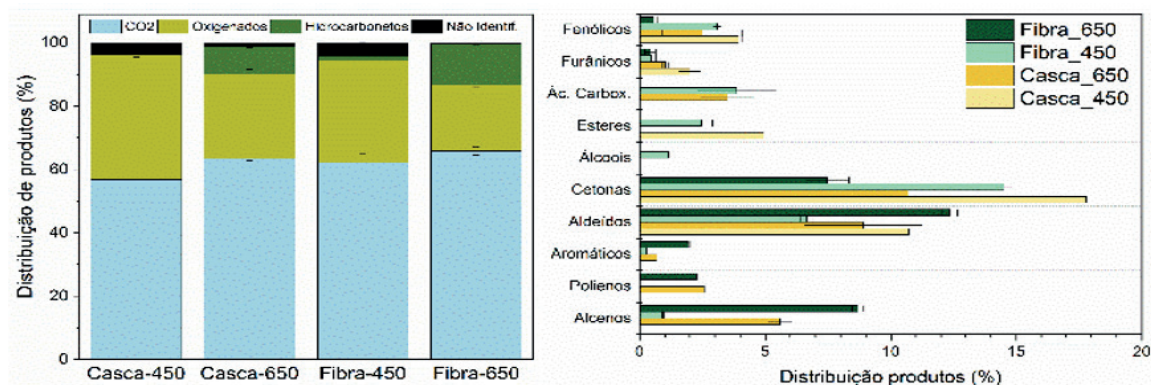


Figura 1. Distribuição de produtos de pirólise de resíduos do processamento de licuri a 450 e 650 °C.

4 – Conclusões

Os resíduos da cadeia produtiva do licuri possuem um alto potencial de utilização para conversão em produtos bioenergéticos, especialmente hidrocarbonetos sustentáveis.

A distribuição de produtos de pirólise depende da temperatura de reação e da composição da biomassa. Elevada temperatura e altos teores de cinzas (e consequentemente de metais) podem conduzir a maior seletividade a hidrocarbonetos.

A pirólise rápida catalítica poderia ser utilizada visando à maximização no bio-óleo de hidrocarbonetos e a diminuição de compostos oxigenados, favorecendo a produção de alcanos, alcenos e aromáticos.

5 – Agradecimentos

À Cooperativa de Produção da Região do Piemonte da Diamantina, COOPES, pelo fornecimento das biomassas e ao Programa. PRH 30.1 - ANP-FINEP/UFPE e FACEPE BFP-0140-3.06/23 pelos recursos financeiros.

6 - Bibliografia

- [1] FERNANDES CM, *et al.* Pyrolysis of Syagrus coronata: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor. *Sustain. Chem. Pharm.*, **2022**. 100751p.
- [2] YOGALAKSHMI, K. N., *et al.* Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, **2022**. 131824p.
- [3] LIBORIO, D.O., *et al.* Pyrolysis of Energy Cane Bagasse: Investigating Kinetics, Thermodynamics, and Effect of Temperature on Volatile Products. *Energies*, **2023**. 5669p.
- [4] ARIAS, S. *et al.* Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. *Molecular Catalysis*, **2022**, 112554p.

Avaliação da redução de nitrogênio e fósforo na concentração de biomassa da microalga *Chlorella fusca* LEB 111 para obtenção de *biojet*

Gabriela Barcellos Curi Leal (FURG, gabyrgleal560@gmail.com); Keyla Nunes dos Santos; Jorge Alberto Vieira Costa

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

As microalgas são amplamente utilizadas em diversas aplicações, incluindo a produção de biocombustíveis como o *biojet* de aviação. No entanto, a utilização da biomassa de microalgas para esse propósito enfrenta diversos desafios, especialmente relacionados aos custos. Uma estratégia promissora para mitigar esses custos é a redução dos nutrientes, como nitrogênio e fósforo, no meio de cultivo. Além disso, em condições de estresse como a limitação de nutrientes, as microalgas possuem a capacidade de aumentar a produção de lipídios, que são essenciais para a produção de biocombustíveis. Nesse cenário, o presente estudo tem como objetivo analisar o impacto da redução da fonte de nitrogênio e fósforo no crescimento da microalga *Chlorella fusca* LEB 111. Foram realizados cultivos com diferentes concentrações desses nutrientes: 50% de redução de nitrogênio e fósforo (50N50F); 50% de redução de nitrogênio mantendo o fósforo inalterado (50N); 100% de nitrogênio com 50% de redução de fósforo (50F); e 100% de nitrogênio e fósforo (controle, C). Os resultados demonstraram que todos os ensaios apresentaram crescimento superior em relação ao cultivo controle, sugerindo que uma relação equilibrada entre nitrogênio e fósforo pode aprimorar a atividade fotossintética das microalgas, resultando em aumento na biomassa produzida.

Palavras-chave: Atividade Fotossintética; Biocombustível; Crescimento Microalgal; Sustentabilidade.

2 - Introdução

Microalgas são microrganismos fotossintéticos com ampla gama de aplicações biotecnológicas. Uma das áreas em que podem ser utilizadas é na produção de biocombustíveis, contribuindo para a sustentabilidade energética. Entre esses biocombustíveis está o *biojet* para aviação (BWAPWA; ANANDRAJ; TROIS, 2017). The fluctuations of oil prices and need for sustainable fuel supply are the strong drivers for the economies of fuel users. In the aviation sector, Jet fuel from microalgae is one of the alternatives receiving considerable attention; it offers the potential to diversify energy sources. Microalgae species can produce lipids; they do not require high use of land, do not need freshwater, can grow in marine water or wastewater, grow faster in very short period of time, the produced oil is not a threat to food security. Similarly, the effect of climate change and global warming due to the generation of greenhouse gases (GHG).

Os meios de cultivo das microalgas contêm uma variedade de nutrientes essenciais, destacando-se o nitrogênio e o fósforo, que são cruciais na síntese de várias biomoléculas. Quando esses nutrientes são adicionados em concentrações reduzidas, as vias metabólicas das microalgas são desviadas, favorecendo a produção de biomoléculas de interesse como os lipídios (GAURAV; NEETI; SINGH, 2024).

Em condições de estresse como a limitação de nutrientes, as microalgas produzem triacilgliceróis (TAGs), que são matérias-primas essenciais para a produção de *biojet* de aviação (MALTSEV; KULIKOVSKIY, 2023). Dentro desse contexto, a redução de nutrientes nos meios de cultivo ocasionaria em menores custos de produção de biocombustíveis por meio da utilização de biomassa de microalgas.

3 – Objetivos

Analisar o impacto da redução da fonte de nitrogênio (NaNO_3) e fósforo (K_2HPO_4) no crescimento da microalga *Chlorella fusca* LEB 111.

4 – Material e métodos

A microalga utilizada foi *Chlorella fusca* LEB 111, fornecida pelo banco de cepas do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal do Rio Grande. A microalga foi cultivada em meio BG-11 (RIPPKA *et al.*, 1979).

Reduções foram realizadas nas concentrações das fontes de nitrogênio (NaNO_3) e fósforo (K_2HPO_4). No ensaio controle (C), não houve alterações na composição do meio de cultivo. Além disso, foram realizados cultivos com diferentes concentrações desses nutrientes: 50% de redução de nitrogênio e fósforo (50N50F), 50% de redução de nitrogênio mantendo o fósforo inalterado (50N) e 100% de nitrogênio com 50% de redução de fósforo (50F).

Os experimentos ocorreram em biorreator tipo *Erlenmeyer* de 500 mL com volume útil de 400 mL, durante 15 d, com agitação por injeção de ar comprimido. Os ensaios foram realizados de forma *indoor* em câmara termostatzada a 30 °C, fotoperíodo de 12h claro/12h escuro, luminosidade de 70 $\mu\text{mol f\acute{o}tons m}^{-2}\text{s}^{-1}$ fornecida por lâmpadas fluorescentes.

O crescimento das microalgas foi avaliado diariamente utilizando espectrofotômetro a 670 nm a partir da curva padrão previamente preparada, que relaciona densidade óptica e massa seca.

Com os dados obtidos do crescimento foi determinada a concentração máxima de biomassa (X_{max}) e a produtividade máxima de biomassa (P_{max}) conforme a Equação 1, sendo X (g L^{-1}) a concentração de biomassa no tempo t (d); X_0 (g L^{-1}) a concentração de biomassa inicial do cultivo e t_0 o tempo inicial do cultivo.

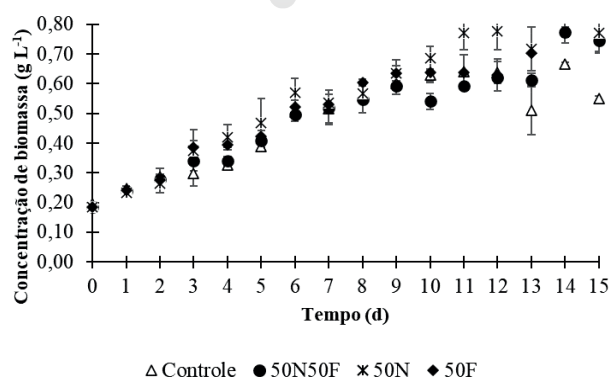
$$P_{\text{max}} = \frac{X_{\text{max}} - X_0}{t - t_0} \quad (1)$$

Os resultados foram avaliados mediante análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey para comparação de médias com 95% de confiança.

5 - Resultados e Discussão

Na Figura 1, é apresentada a curva de crescimento da microalga *Chlorella fusca* LEB 111 em diferentes variações na concentração de nitrogênio e fósforo no meio de cultivo.

Figura 1 - Curva de crescimento da microalga *Chlorella fusca* LEB 111



As microalgas possuem a capacidade de responder à limitação de nitrogênio e fósforo por meio da degradação de macromoléculas nitrogenadas, acumulando compostos de reserva, como lipídios e carboidratos. Esse processo resulta na redução da produção de biomassa das microalgas, por alterar também a atividade fotossintética das microalgas (COELHO *et al.*, 2015). Todavia essa característica não foi identificada no presente estudo, pois ao observar o comportamento da concentração de biomassa ao longo do tempo (Figura 1) é possível notar que a redução de nitrogênio e fósforo no meio de cultivo não afetou o crescimento da microalga. Além disso, todos os cultivos apresentaram valores de concentração de biomassa superiores ao cultivo controle (0,68 g L^{-1}).

Os cultivos 50N50F, 50N e 50F demonstraram resultados estatisticamente iguais, com valores de 0,77 g L⁻¹, 0,81 g L⁻¹ e 0,82 g L⁻¹, respectivamente. Portanto, essa biomassa apresenta-se como promissora matéria-prima para a produção de biocombustíveis a partir das microalgas.

A P_{max} foi maior para o experimento 50N (86,36 mg L⁻¹ d⁻¹), seguido do experimento 50F (75,31 mg L⁻¹ d⁻¹). Já o cultivo controle e 50N50F foram iguais estatisticamente (55,68 e 54,84 mg L⁻¹ d⁻¹) respectivamente. Desse modo, o maior resultado verificado no cultivo 50N pode ser explicado pela relação N:P (18:1), com isso, a seleção da relação adequada entre nitrogênio e fósforo pode melhorar a biomassa sem alterar a atividade fotossintética das microalgas (DEVI *et al.*, 2022).

No estudo realizado por (QIAN *et al.*, 2024) foi verificado que quanto maior a relação N:P menor a produtividade de biomassa. Como resultado encontraram que a relação adequada para a microalga *Chlorella vulgaris* foi 10:1 (N:P). Dessa forma, os resultados obtidos no presente estudo corroboram com essas informações, visto que o melhor resultado obtido foi no ensaio com 50N, com relação 18:1 (N:P) melhorando a produtividade de biomassa e a concentração de biomassa foi superior quando comparada ao cultivo controle.

6 – Conclusão

Em suma, o presente estudo demonstrou que relações N:P adequadas promovem melhorias na produtividade de biomassa das microalgas, sendo o melhor resultado encontrado no experimento 50N com relação (18:1) N:P. Portanto, a otimização dessas relações é essencial para maximizar o potencial das microalgas na produção de biocombustíveis alinhando-se com os objetivos de sustentabilidade energética.

7 – Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, FURG e aos laboratórios LEB/MIBI/CEAS.

8 – Bibliografia

- BWAPWA, J. K.; ANANDRAJ, A.; TROIS, C. Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel: A review **Renewable and Sustainable Energy Reviews Elsevier Ltd**, 2017.
- DEVI, N. D.; MUKHERJEE, C.; BHATT, G.; RANGAN, L.; GOUD, V. V. Co-cultivation of microalgae-cyanobacterium under various nitrogen and phosphorus regimes to concurrently improve biomass, lipid accumulation and easy harvesting. **Biochemical Engineering Journal**, v. 188, n. October, p. 108706, 2022.
- COELHO, V.C.; SILVA, C.K.; TERRA, A.L.; COSTA, J.A.V.; MORAIS, M.G. Polyhydroxybutyrate production by *Spirulina* sp. LEB 18 grown under different nutrient concentrations. **African Journal of Microbiology Research**, v. 9, p. 1586-1594, 2015.
- GAURAV, K.; NEETI, K.; SINGH, R. Microalgae-based biodiesel production and its challenges and future opportunities: A review. **Green Technologies and Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 100060, 2024.
- MALTSEV, Y.; KULIKOVSKIY, M. Nitrogen and phosphorus stress as a tool to induce lipid production in microalgae. **Microbial Cell Factories**, p. 1–22, 2023.
- QIAN, W.; YANG, Y.; CHOU, S.; GE, S.; LI, P.; WANG, X.; ZHUANG, L. L.; ZHANG, J. Effect of N/P ratio on attached microalgae growth and the differentiated metabolism along the depth of biofilm. **Environmental Research**, v. 240, n. P2, p. 117428, 2024.
- RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. W.; HERDMAN, M.; STANIER, R. G. Genetic assignments, strain histories and properties of pure cultures of Cyanobacteria. **J. Gen. Microbiol**, v. 111, p.1-61, 1979.

Obtenção de bioprodutos a partir da co-pirólise do resíduo da casca da castanha de caju e plástico ABS

Karoline Castro (UFRN, karolinesousacastro081@gmail.com); Ana Beatriz Silva (UFRN, abeatriz1107@gmail.com); Hélio Guimarães (UFRN, heliohenrique123456789123@gmail.com); Kauã Couto (UFRN, kauacouto05@gmail.com); Pedro Queiroz (UFRN, pfilipecq@gmail.com); Magno Sena (UFRN, magnosena3@gmail.com); Aruzza Araújo (UFRN, aruzza.araujo@ufrn.br); Amanda Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

A co-pirólise de resíduos lignocelulósicos e de materiais ricos em hidrogênio como os plásticos ABS desponta como mais uma alternativa para produção de bioenergia e eliminação de resíduos com descarte inadequado, obtendo produtos de alto valor agregado. Deste modo, este trabalho consiste em co-pirolisar a casca da castanha de caju (B3C) e o plástico ABS com o intuito de analisar o efeito sinérgico entre ambos a fim de verificar a seletividade para obtenção do bioquerosene de aviação (BioQAV). O bio-óleo obtido da mistura de B3C com ABS, foi obtido com rendimento de 61% e apresentou 43% de compostos nitrogenados, e 57% de hidrocarbonetos, sendo esta última fração constituída por 81,07% de hidrocarbonetos na faixa BioQAV (C11-C16) e 18,93% na faixa do óleo pesado (>C24). Os nitrogenados foram formados inteiramente por aromáticos, a faixa C11-C16 por aromáticos (35,21%) e cicloalcanos (64,79%) e o óleo pesado constituído exclusivamente por aromáticos.

Palavras-chave: Biomassa; Plástico abs; co-Pirólise; Bioquerosene de Aviação.

2 - Introdução

Pesquisadores propõem a transição energética para fontes mais limpas de energia. A energia elétrica é uma alternativa para transportes pequenos, porém quando se trata do setor aéreo, torna-se inviável, sendo indispensável o estudo do BioQAV. Fontes de energia alternativa como a biomassa lignocelulósica destacam-se diante de sua abundância e neutralidade em emissões de carbono [1].

A cajucultura vem alavancando no Brasil, voltada para o setor alimentício. O caju é utilizado na produção de polpas, e a castanha de caju, é referente a amêndoa comestível. A cada tonelada de castanha de caju são produzidas 2,5 toneladas de casca de castanha de caju (B3C) gerando resíduos que são dispostos de forma inadequada no solo [2].

Em outro cenário, o plástico ABS formado pelos monômeros acrilonitrila, butadieno e estireno possui vasta aplicação, como filamento de impressora 3D e embalagens cosméticas [3]. Sua ampla aplicação implica em altas cargas de resíduos.

A valorização dos resíduos do plástico ABS e do B3C podem ser explorados mediante o processo de co-pirólise. Esse processo ganhou interesse devido à alta conversão de matéria-prima em biocombustíveis com redução no conteúdo gasoso e coque, atribuídas às interações sinérgicas da mistura das matérias-primas [4].

3 – Objetivos

Investigar a potencialidade da co-pirólise de resíduos plásticos ABS e casca de castanha de caju (B3C) para a produção de biocombustíveis na faixa do querosene de aviação.

4 - Material e Métodos

A B3C foi adquirida do estabelecimento Castanha de Caju Emanuel, localizado no município Serra do Mel/RN. O plástico ABS foi adquirido a partir de resíduo produzido por impressora 3D.

O B3C foi triturado e disposto em estufa a 100 °C por 24 h. O plástico foi moído em um moinho de facas na presença de água por 20 min, com posterior secagem a 100 °C por 5 h. A mistura das matérias-primas foi efetuada por meio de aquecimento a 80 °C e agitação constante. O rendimento das frações gasosas, oleosas e sólida foram obtidas por diferença das massas do material de entrada e dos produtos de saída.

A pirólise da mistura ocorreu na faixa de temperatura de 200 a 520 °C, taxa de aquecimento de 30 a 60 °C/min e tempo variando de 5 a 2 min. O bio-óleo obtido foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) GC-2010 Plus e seus dados fornecidos em porcentagem por área (%/Área).

5 - Resultados e Discussão

O ensaio de pirólise do B3C e ABS foi realizado por intermédio da análise, em trabalho anterior realizado por este grupo, do comportamento de decomposição térmica dessa mistura no intervalo de temperatura de 30-900 °C a uma taxa de 10 °C/min [5]. Os resultados indicaram que a combinação dos materiais proporcionou redução no teor de resíduos de 18,10% para 3,84%, sugerindo a efetividade do ABS como doador de hidrogênio no processo de conversão.

Dos rendimentos dos produtos de pirólise, a fração gasosa obteve um rendimento de 8,52%, a líquida de 61% e a sólida de 30,48%.

A composição do bio-óleo é formada por 43% de compostos nitrogenados e 57% de hidrocarbonetos, sendo esta última fração constituída por 81,07% de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (C11-C16) e 18,93% na faixa do óleo pesado (>C24) (Figura 1). Não havendo formação de compostos entre as faixas C16 e C24.

Figura 1 - Valores de hidrocarbonetos e compostos nitrogenados (esquerda) e faixas de hidrocarbonetos presentes nos compostos de hidrocarbonetos (direita) existentes no bio-óleo do BBA em %/Área.

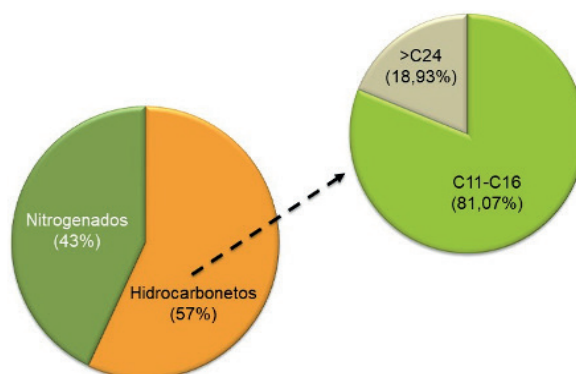
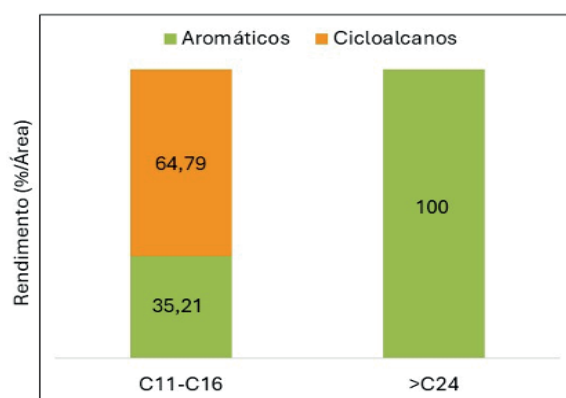


Figura 2 - Rendimento dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas faixas de C11-C16 e óleo pesado (>C24) em %/Área.



Para a faixa de C11-C16, os tipos de hidrocarbonetos verificados foram aromáticos (35,21%) e cicloalcanos (64,79%). O óleo pesado é constituído exclusivamente por aromáticos (**Figura 2**). A mesma composição, exclusivamente aromática, foi identificada para os compostos nitrogenados.

A partir dos dados analisados, pode-se inferir que o processo de co-pirólise da biomassa na presença de plástico tem grande potencial para a produção de querosene de aviação, uma vez que, o alto valor de hidrocarbonetos sugere a ocorrência de reações de desoxigenação impulsionadas pela presença do hidrogênio doado pelo ABS mediante a interação biomassa/plástico e seu efeito sinérgico. O bio-óleo pode ser aperfeiçoado quando submetido a um processo de melhoramento (upgrading) inserindo catalisadores seletivos para hidrocarbonetos iso e n-parafínicos, como também na remoção de heteroátomos como o nitrogênio que representam um desafio no campo de melhoramento de bio-óleos pirolíticos [6].

6 – Conclusões

A co-pirólise da B3C com ABS apresentou elevada atividade desoxigenante e seletividade para hidrocarbonetos na faixa BioQAV (81,07%) do tipo aromáticos (35,21%) e cicloalcanos (64,79%). Inserção de catalisador seletivo em compostos parafínicos e com atividade desnitrificante é de extrema importância. Alcançando esses objetivos, implementa-se como uma rota tecnológica viável para a síntese de produtos energéticos de aviação.

7 – Agradecimentos

Agradecimentos ao PRH-37.1, UFRN, Castanha de Caju Emanuel, NUPPRAR-LABPROBIO e RBQAV.

8 - Bibliografia

1. VELVIZHI, G., GOSWAMI, C., SHETTI, N. P., AHMAD, E.; PANT, K. K., AMINABHAVI, T. M. Valorisation of ligo-cellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint. Fuel, v. 313, 2022.

2. KYEI, S. K., EKE, W. I., NAGRE, R. D., MENSAH, I., AKARANTA, O. A comprehensive review on waste valorization of cashew nutshell liquid: sustainable development and industrial applications. *Cleaner Waste Systems*, v. 6, 2023.
3. PARACÊNCIO, L. G. M., PEREIRA, J. H., CAMARGO, K., JUNIOR, P. S. S., LEME, P. H. G., SILVA, R. V. S. S. Projeto e estudo de um dispositivo de valorização de resíduo do polímero ABS. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 11, 2019.
4. CHAKRABORTY, S., DUNFORD, N. T. GOAD, C. A kinetic study of microalgae municipal sludge and cedar wood co-pyrolysis. *Renewable Energy*, v. 165, 2021.
5. CASTRO, K. S., SILVA, A. B. A., COUTO, K. F. L., SANTOS, W. S., GUIMARÃES, H. H. C., QUEIROZ, P. F. A.C., SENA, M. K. A., ARAUJO, A. M. M., GONDIM, A. D. Explorando a sinergia do polímero ABS e o resíduo da casca da castanha do caju por meio da co-pirólise. 62º Congresso Brasileiro de Química, 2023.
6. NARDELLA, F., BELLAVIA, S., MATTONAI, M., RIBECHINI, E. Co-pyrolysis of biomass and plastic: synergistic effect and estimation of elemental composition of pyrolysis oil by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Bioresource Technology*, v. 354, 2022.



Produção de hidrocarbonetos renováveis através da pirólise do óleo de macaúba

Gabriella Sousa de Melo Queiroz (UFRN, gabriella290593@hotmail.com); Karoline de Sousa Castro (UFRN, karolinesousacastro081@gmail.com); Mayara Lopes Gundim (UFRN, mayaragundim76@gmail.com); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN, aruzza.araujo@ufrn.com.br); Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

A indústria de aviação contribui significativamente para emissão de gases do efeito estufa (GEE). Diante dessa conjuntura, o objetivo do presente trabalho é produzir hidrocarbonetos sustentáveis de aviação (SAFs) através da pirólise do óleo de macaúba variando parâmetros como temperatura de pirólise, razão de aquecimento e tempo de residência da amostra. Os bio-óleos obtidos pela pirólise foram caracterizados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC/MS). A pirólise produziu hidrocarbonetos prioritariamente na faixa do diesel em concentrações entre 60-75% através de reações de descarbonilção, seguida da produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação em concentrações entre 20-30%, demonstrando o potencial do óleo de macaúba na produção dos SAFs.

Palavras-chave: Safs; Macaúba; Pirólise.

2 - Introdução

A aviação levanta preocupações ambientais, pois representa cerca de 2,5% de todas as emissões antropogênicas de CO₂ (Bauen *et al.*, 2022). Assim, surgem os SAFs (*Combustíveis Sustentáveis de Aviação*) (Martinez-Villarrea *et al.*, 2022). O óleo de macaúba se destaca como matéria prima para produção de SAFs a partir de um processo térmico na ausência de oxigênio denominado pirólise. A proporção, composição e qualidade dos produtos de pirólise variam de acordo com as condições de operação do processo, como temperatura de pirólise, razão de aquecimento e tempo de residência (Zamri *et al.*, 2023).

3 – Objetivos

O trabalho tem por objetivo realizar a pirólise do óleo de macaúba variando parâmetros como temperatura de pirólise, razão de aquecimento e tempo de permanência a fim de encontrar as condições que proporcionem maior produção de combustíveis renováveis, especialmente bioquerosene de aviação.

4 - Material e Métodos

O óleo de amêndoa da macaúba foi cedido pela empresa S.Oleum, Porto Alegre, RS. As reações de pirólise foram realizadas segundo metodologia proposta por Araújo e colaboradores (2017). Foram realizados um total de 8 experimentos codificados como T1AM, T2AM, T3AM, T4AM, T5AM, T6AM, T7AM e T8AM. Variaram-se parâmetros como temperatura inicial de pirólise (300 e 350 °C), tempo de permanência da amostra (5 e 10 minutos) e razão de aquecimento (8 e 10 °C/min). A análise foi realizada em um forno de leito fixo da marca Flyever, FT-1200, Maitec - Fornos INTI.

Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)

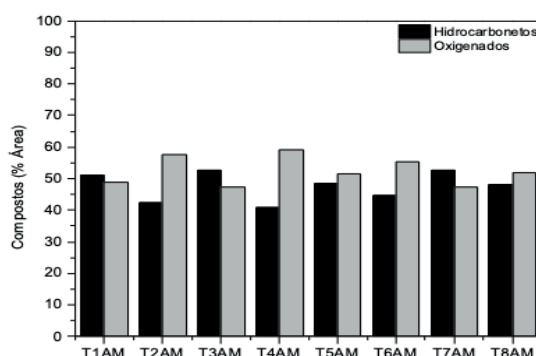
Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (modelo GC 2010 Plus, Shimadzu) acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo (modelo QP2020, Shimadzu). Os produtos da pirólise foram separados em uma coluna capilar PONA (5% fenil, 95% dimetilpolissiloxano) com comprimento de 50-100 m². A solubilização foi realizada

utilizando um 1 μL de bio-óleo para 1,5 mL de diclorometano, split ratio de 1:100 em atmosfera de nitrogênio e com a temperatura do injetor de 230 °C. A temperatura da interface GC/MS foi mantida a 250 °C.

5 - Resultados e Discussão

As amostras dos bio-óleos foram divididas segundo sua composição oxigenada e hidrocarbonada, conforme a Figura 1.

Figura 1 - Distribuição dos produtos das pirólises do óleo de macaúba



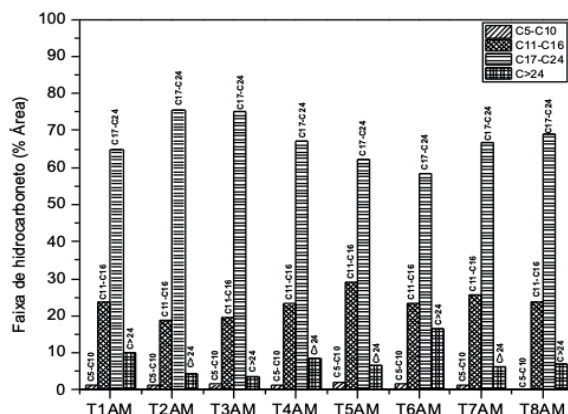
Fonte: elaborado pela autora (2024)

É possível observar que os maiores rendimentos em hidrocarbonetos foram alcançados para os testes T3AM e T7AM. Esses testes foram realizados em menores temperaturas iniciais (300 °C) e maiores tempos de permanência (10 min).

A formação de hidrocarbonetos na pirólise biomassa ocorre pela remoção do oxigênio por reações de descarboxilação com a formação de hidrocarbonetos parafínicos e CO_2 , e descarbonilação com a formação de hidrocarbonetos olefínicos, CO e H_2O (Kamaruzaman *et al.*, 2020; Soongprasit *et al.*, 2020). Nesse estudo, o principal mecanismo de desoxigenação foi a descarbonilação com a formação prioritária de olefinas. Esse resultado é coerente com o encontrado por Xu *et al.* (2019).

Por fim, os produtos foram categorizados segundo suas faixas de carbono conforme a Figura 2. O nonadeceno ($\text{C}_{19}\text{H}_{38}$) foi o principal produto formado na pirólise do óleo de macaúba, portanto o processo foi mais seletivo para faixa do diesel ($\text{C}_{17}\text{-C}_{24}$) com percentuais de hidrocarbonetos entre 60 a 75%. O segundo hidrocarboneto formado em maior concentração (20 a 30%) trata-se do undecano ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$), um alceno formado pela desoxigenação do ácido láurico, principal ácido graxo da amêndoa da macaúba (YANG; CARREON, 2017). Assim, os resultados atestam o potencial do óleo de macaúba para a produção dos SAFs, levando em consideração boa seletividade dos bio-óleos para faixa de $\text{C}_{11}\text{-C}_{16}$.

Figura 2 - Distribuição por faixa de carbono dos hidrocarbonetos formados nas pirólises do óleo de macaúba



Fonte: elaborado pela autora (2024)

4 – Conclusões

Destaca-se o alto grau de desoxigenação obtido através da pirólise do óleo de macaúba que alcançou rendimentos em hidrocarbonetos superiores a 50% variando apenas as condições reacionais do processo. Houve uma formação prioritária de bio-hidrocarbonetos na faixa do diesel (C17-C24) através de reações de descarbonilação com concentrações de hidrocarbonetos variando entre 60-75%, em seguida houve uma considerável formação de bio-hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação (C11-C16) através de reações de descarboxilação com rendimentos entre 20-30%.

5 – Agradecimentos

Capes, IQ/UFRN, LABPROBIO/NUPPRAR, PPGQ.

6 - Bibliografia

- ARAÚJO, A. M. M.; LIMA, R. O.; GONDIM, A. D.; DINIZ, J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41. *Renewable Energy*, v. 101, p. 900-906, 2017.
- BAUEN, A.; HARRIS, A.; SIM, C.; GUDDE, N.; PRUSSI, M.; SCARLAT, N. CORSIA Lower Carbon Aviation Fuels: an assessment of the greenhouse gas emission reduction potential. *Applied Sciences*, [S.L.], v. 12, n. 22, p. 11818, 21 nov. 2022.
- KAMARUZAMAN, M. F.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; DERAWI, D. Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass And Bioenergy*, [S.L.], v. 134, p. 105476, mar. 2020.
- MARTINEZ-VILLARREAL, S.; BREITENSTEIN, A.; NIMMEGEERS, P.; SAURA, P. P.; HAI, B.; ASOMANING, J.; ESLAMI, A. A.; BILLEN, P.; VAN PASSEL, S.; BRESSLER, D. C. Drop-in biofuels production from microalgae to hydrocarbons: microalgal cultivation and harvesting, conversion pathways, economics and prospects for aviation. *Biomass And Bioenergy*, [S.L.], v. 165, p. 106555, out. 2022.
- SOONGPRASIT, C.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V.; VICHAPHUND, S.; ATONG, D. Hydrocarbon Production from Catalytic Pyrolysis-GC/MS of Sacha Inchi Residues Using SBA-15 Derived from Coal Fly Ash. *Catalysts*, [S.L.], v. 10, n. 9, p. 1031, 8 set. 2020.
- XU, L.; CHENG, J.; LIU, P.; WANG, Q.; XU, Z.; LIU, Q.; SHEN, J.; WANG, L. Production of bio-fuel oil from pyrolysis of plant acidified oil. *Renewable Energy*, [S.L.], v. 130, p. 910-919, jan. 2019.
- YANG, L.; CARREON, M. A. Deoxygenation of Palmitic and Lauric Acids over Pt/ZIF-67 Membrane/Zeolite 5A Bead Catalysts. *Acs Applied Materials & Interfaces*, [S.L.], v. 9, n. 37, p. 31993-32000, 11 set. 2017.
- ZAMRI, M. F. M. A.; SHAMSUDDIN, A. H.; ALI, S.; BAHRU, R.; MILANO, J.; TIONG, S. K.; FATTAH, I. M. R.; SHAHRUZZAMAN, R. M. H. R. Recent Advances of Triglyceride Catalytic Pyrolysis via Heterogenous Dolomite Catalyst for Upgrading Biofuel Quality: a review. *Nanomaterials*, [S.L.], v. 13, n. 13, p. 1947, 27 jun. 2023.

Óleo de cártamo para obtenção de combustíveis avançados

Raimunda Adlany Dias da Silva (UFPB, adlanydias@gmail.com); Jessica Nicole Barros de Sousa (UFRN, jessica.sousa.621@ufrn.edu.br); Maria Vitória Ferreira de Souza (UFRN, vitoria.ferreira.702@ufrn.edu.br); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN, aruzza.araujo@ufrn.br); Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com); Juliana Espada Lichston (UFRN, j.lichston@gmail.com); Nataly Albuquerque dos Santo (UFPB, natalyjp@gmail.com)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

A diversificação da matriz energética para produção de biocombustíveis com o uso de oleaginosas possibilitando maior segurança e inclusão social e satisfaz o tripé da sustentabilidade. Nesse contexto, o cártamo, oleaginosa potencial para cultivo em ambientes semiáridos, com elevado teor e qualidade do óleo, vem sendo amplamente estudado devido à possibilidade de os óleos vegetais, quando submetidos a reações de pirólise termocatalítica, por exemplo, obter hidrocarbonetos renováveis. Diante disto, o objetivo do presente estudo foi a obtenção de hidrocarbonetos renováveis por meio da pirólise termocatalítica com posterior tratamento leve do bio-óleo de cártamo com hidrogênio pós pirólise. Foi obtido hidrocarbonetos nas faixas carbônicas: C17-C20, faixa do diesel; C9-C16, faixa do querosene e >C20, faixa de óleos lubrificantes. Ainda houve a produção de olefinas, parafínicos, e aromáticos. Assim, demonstrando a possibilidade de uso da cultura como biomassa para obtenção de combustíveis avançados, sendo uma alternativa para diversificação das matrizes oleaginosas para setor bioenergético.

Palavras-chave: Safflower; Sustentabilidade; Hidrogenação; Zeólita; Pirólise Termocatalítica; Hidrocarbonetos.

2 - Introdução

A obtenção de biocombustíveis de fontes vegetais, como oleaginosas, é uma forma de diversificação da matriz energética satisfazendo o tripé da sustentabilidade. Dentre as oleaginosas, o cártamo vem ganhando destaque por ter ciclo curto e ser possível seu cultivo em regiões semiáridas [1] e suas sementes tem elevado teor de óleo. O óleo vegetal pode ser convertido em hidrocarbonetos por meio da pirólise e processos de retirada de oxigênio com uso de catalisadores. O bio-óleo obtido da pirólise é uma mistura de oxigenados e alto teor de água [2] sendo necessário hidrotratamentos na síntese de hidrocarbonetos. De acordo com [3] há um incremento no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos com o uso de catalisadores zeolíticos no processo de síntese térmica.

3 – Objetivos

Obtenção de hidrocarbonetos renováveis avançados por meio da pirólise termocatalítica com posterior tratamento leve do bio-óleo de cártamo com hidrogênio pós pirólise.

4 - Material e Métodos

A conversão termocatalítica do óleo bruto de cártamo produzido no semiárido foi na faixa de temperatura 365-565 °C com taxa de aquecimento de 7 °C/min e tempo de permanência de 5 min em reator de forno de leito fixo e atmosfera de nitrogênio. O bio-óleo obtido foi submetido a tratamento leve com hidrogênio, e adição de paládio ainda zeólita-HY, catalisador comercial da fábrica carioca de catálise S.A. O perfil composicional foi verificado por meio de Cromatografia Gasosa (CG/MS).⁵

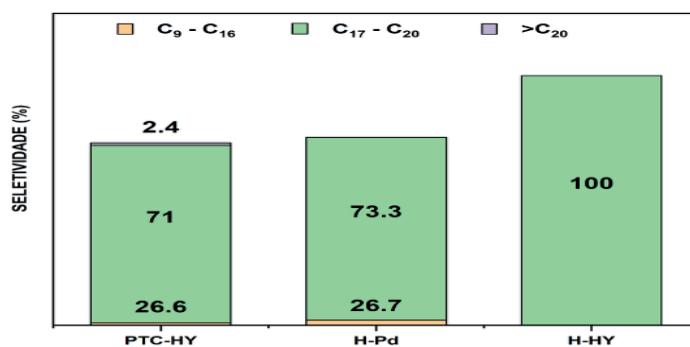
5– Resultados e discussão

Foi observado que a pirólise termocatalítica com zeólita converteu o óleo em compostos oxigenados em 100% (PTC-HY). A adição de hidrogênio e paládio (H-Pd), observa-se a produção de 18% de hidrocarbonetos e 81,07% de compostos oxigenados. Quando a zeólita é utilizada, a produção de hidrocarbonetos é incrementada para 30,49%, com redução para 69,51% dos compostos oxigenados, indicando a desoxigenação catalítica do bio-óleo. Na síntese de hidrocarbonetos, a desoxigenação pode ocorrer pelas vias de hidrodessoxigenação (HDO), descarboxilação (DCX) e descarbonilação (DCN) [4], presença de gás hidrogênio e pressão elevada. Ao comparar a atuação do catalisador a zeólita na presença de hidrogênio incrementou a produção de hidrocarbonetos em 11,56%, demonstrando maior seletividade que o paládio. Os catalisadores zeolíticos aumentam o rendimento de hidrocarbonetos [3], sendo os mais indicados na pirólise catalítica para obtenção de hidrocarbonetos renováveis. De acordo com [2], a zeólita tem alta atividade na conversão de oxigenados de bio-óleo em hidrocarbonetos com a formação de olefinas como produto da reação de desoxigenação do bio-óleo, como observado em nosso estudo (Fig.2).

A faixa carbônica de destaque em todos os ensaios foi a C17-C20, faixa do diesel. No hidrotratamento leve, o paládio, além de apresentar seletividade para cadeias C17-C20, também foi seletivo para cadeias C9-C16, faixa do querosene.

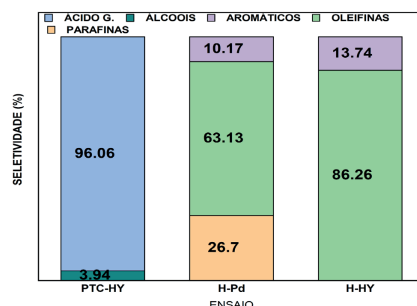
A pirólise termocatalítica com zeólita (PTC-HY), além das faixas: C9-C16, C17-C20 também apresentou fração na faixa >C20, faixa de óleos lubrificantes (Fig. 1).

Figura 1: Faixa carbônica da fração de hidrocarbonetos dos ensaios de pirólise termocatalítica (PTC-HY), Hidrotratamento leve com paládio (H-Pd), e Zeólita (H-HY), do bio-óleo de cártamo.



Dentre os hidrocarbonetos obtidos na PTC-HY o majoritário foram os ácidos graxos seguidos dos álcoois, em menor proporção. Já na adição de hidrogênio combinado com paládio (H-Pd), houve a produção de olefinas, majoritariamente (63, 13 %), seguido de parafínicos, inferior em 36, 43 %, quando comparado a proporção de compostos olefínicos e em menor concentração os aromáticos, indicando a seletividade do paládio para olefinas. Quando utilizado a Zeólita (H-HY) no bio-óleo de cártamo foram obtidos compostos olefínicos e aromáticos, superior em 23, 13 % e 3,57 % respectivamente, quando comparado ao uso do paládio, indicando maior seletividade da zeólita-HY para tais compostos (Fig. 2). O catalisador zeólita é eficiente na hidrogenação de bio-óleos de pirólise [5].

Figura 2: Classificação dos hidrocarbonetos dos ensaios de pirólise termocatalítica (PTC-HY), Hidrogenação com paládio (H-Pd), e hidrogenação com Zeólita (H-HY) do bio-óleo de cártamo.



Na aplicação de catalisadores em processos de conversão térmica, os do tipo zeólita são mais estáveis e proporcionam maior rendimento de bio-óleo[6].

6 - Conclusão

O cártamo é potencial para obtenção de combustíveis avançados, na faixa do diesel verde, bioquerosene de aviação, e biolubrificantes. A adição de catalisadores e metais favorece a desoxigenação catalítica do bio-óleo de pirólise na presença de hidrogênio sendo necessário estudos adicionais com uso combinado de catalisador, gás hidrogênio e elevada pressão.

7 - Agradecimentos

NUPPRAR, IQ/UFRN, UFRN, Fapesq-PB, UFPB, MCTI, MDA.

8 - Bibliografia

1. Silva, R. A. D., da Silva Filho, E. M., Costa, M., Gracindo, Â. P. A. C., de Aquino Pessoa, P. M., Gondim, A. D. Me-deiros, L.R., Lichston, J. E. Oil Quality and Yield of Different *Carthamus tinctorius* Cultivars: Promising Oilseeds for Biodiesel in Semi-Arid Regions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 98(3),2021,p. 241-251.
2. Valle, B., Palos, R., Bilbao, J., Gayubo, AG. Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking. *Tecnologia de processamento de combustível*, 227 2022, p. 107130.
3. Rahman, M. M., Chai, M., Sarker, M., Liu, R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of the Energy Institute*, 93,1, 2020, p. 425-435.
4. SILVA, G. C. R.; DE ANDRADE, M. H. C. Simulação da desoxigenação de óleos vegetais para produção de combustível tipo diesel em reator contínuo. *Conversão de Biomassa e Biorrefinaria*, 2021, p. 1-15
5. Mondal, AK, Qin, C., Ragauskas, AJ, Ni, Y. e Huang, F. Conversion of Loblolly pine biomass residues to bio-oil in a two-step process: Fast pyrolysis in the presence of zeolite and catalytic hydrogenation. *Culturas e produtos industriais*, 148, 2020, 112318.
6. LIANG, J., SHAN, G., SOL, Y., Pirólise rápida catalítica de biomassa lignocelulósica: papel crítico dos catalisadores zeólitos. *Revisões de Energia Renovável e Sustentável*, v. 139, 202, p. 110707.

Seleção de híbridos de canola com base na interação genótipo x ambiente: uma contribuição para cadeia de biocombustíveis

Willame dos Santos Candido (EMBRAPA Agroenergia, willame.candido@colaborador.embrapa.br); Cíntia Gonçalves Guimarães (EMBRAPA Agroenergia); Letícia Karen dos Santos (EMBRAPA Agroenergia); Simone Palma Favaro (EMBRAPA Agroenergia); Bruno Galvêas Laviola (EMBRAPA Agroenergia).

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

O objetivo deste trabalho foi selecionar híbridos de canola com base nos efeitos da interação genótipo x ambiente (GxA) considerando os parâmetros de produtividade de grãos (PROD) e teor de óleo (%OLEO), visando classificá-los quanto à adaptabilidade pelo método centroide. Os experimentos foram realizados nas propriedades dos associados da Cooperativa Agrícola do Rio Preto – COARP, para o período de safrinha no ano 2023. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com 5 repetições. Foram avaliados três híbridos de canola (Diamond, Hyola 575 CL e Nuola 300) em três ambientes. De acordo com a análise conjunta de variância, a interação GxA mostrou-se significativa para os parâmetros PROD e %OLEO. Assim, faz-se necessário um estudo pormenorizado do comportamento dos híbridos frente às variações ambientais, por meio da análise de adaptabilidade e estabilidade. Para PROD, verificou-se que 100% dos híbridos foram classificados com adaptabilidade específica, sendo Diamond e Nuola 300 com adaptabilidade específica a ambientes favoráveis e Hyola 575 CL com adaptabilidade específica a ambientes desfavoráveis. Para %OLEO, 66,6% dos híbridos foram classificados com adaptabilidade específica, sendo Diamond com adaptabilidade específica a ambientes favoráveis e Hyola 575 CL com adaptabilidade específica a ambientes desfavoráveis. Já Nuola 300 foi classificado para %OLEO como pouco adaptado aos ambientes avaliados.

Palavras-chave: *Brassica Napus* L.; Adaptabilidade de Cultivares; Cultivo de Safrinha.

2 - Introdução

A canola (*Brassica napus* L. var oleífera) é considerada a terceira oleaginosa mais utilizada mundialmente como matéria-prima para produção de óleo (14,96%), superada apenas pela palma (35,84%) e soja (27,25%) (USDA, 2023). No Brasil, o cultivo da canola na região Centro-Oeste tem sido realizado na safrinha, possibilitando a intensificação sustentável em áreas já destinadas à agricultura, reduzindo a pressão sobre florestas naturais e incentivando a conversão de pastagens degradadas para produção, com baixo impacto ambiental e ganhos em descarbonização dos sistemas produtivos (SANTOS *et al.*, 2023). A relevância do cultivo da canola reside em seu alto teor de óleo e proteína nos grãos, o que a torna importante no mercado de óleo vegetal comestível e na produção de biocombustíveis (DI LENA *et al.*, 2021).

Para obtenção de melhores produtividades com a canola faz-se necessário avaliação de cultivares em vários ambientes. A condução de experimentos em diferentes ambientes objetiva a avaliação do grau da interação e seus impactos sobre a seleção e recomendação de cultivares. O estudo detalhado da adaptabilidade e estabilidade de cultivares e seus caracteres visa tornar esta recomendação mais confiável, uma vez que este pode fornecer informações sobre o comportamento específico de cada genótipo (BORÉM *et al.*, 2021).

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi selecionar híbridos de canola com base nos efeitos da interação genótipo x ambiente (GxA) para os parâmetros de produtividade de grãos e teor de óleo e classificar quanto a adaptabilidade pelo método centroide.

4 - Material e Métodos

Os experimentos foram realizados nas propriedades rurais dos associados da Cooperativa Agrícola do Rio Preto – COARP, localizada em Planaltina, DF, no período de safrinha no ano 2023.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados, com 5 repetições, sendo considerada como parcela útil na amostragem, um quadro de 1 m². Foram avaliados três híbridos de canola (Diamond, Hyola 575 CL e Nuola 300) em três ambientes (Produtor-1: 15°45'10"S47°26'57"O; Produtor-2: 15°41'03.1"S 47°26'11.7"O; Produtor-3: 15°49'31.33"S47°28'2.19"O).

Os parâmetros avaliados foram: produtividade de grãos em kg ha⁻¹ (PROD) e teor de óleo (%OLEO). Para realização da determinação do teor de óleo os procedimentos foram realizados de acordo com as determinações da AOCS Am- 5-04 (AMERICAN OIL CHEMIST SOCIETY, 2017). A extração foi realizada com éter de petróleo em condições de elevada pressão e temperatura. Os resultados foram expressos em Teor de óleo % (m/m).

As análises de variância individuais e conjunta para avaliação da interação GxA, bem como a análise de adaptabilidade, via método dos centroides que permite realizar a classificação dos genótipos em quatro classes: I – adaptabilidade geral, II – adaptabilidade específica a ambientes favoráveis, III – adaptabilidade específica a ambiente desfavoráveis, IV – baixa adaptabilidade ou pouco adaptado (ROCHA *et al.*, 2005), foram realizadas com o auxílio do software GENES (CRUZ, 2013).

5 - Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1, a interação dos genótipos com os ambientes mostrou-se significativa para os parâmetros de PROD e %OLEO, ou seja, indica que os híbridos apresentaram desempenho diferenciado frente às diferentes condições ambientais. Assim faz-se necessário um estudo pormenorizado do comportamento dos híbridos frente a essas variações, por meio da análise de adaptabilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2009).

Tabela 1. Análise conjunta de variância para produtividade de grãos (PROD) (kg ha⁻¹) e teor de óleo (%OLEO) de três híbridos de canola testados em três ambientes no DF, em 2023.

FV	GL	QM	
		PROD	%OLEO
Blocos	4	432897,77	1,32
Híbridos (G)	2	1387742,22ns	21,44ns
Ambientes (A)	2	4078542,22ns	169,13*
G X A	4	1796888,88**	21,74**
Resíduo	32	202062,77	3,29
Média		2107,11	37,4
CV (%)		21,33	4,85

Em que: ** = significativo a 1%; * = significativo a 5%.

Foram obtidos os autovalores por meio da metodologia dos componentes principais. O percentual de variância acumulada pelos dois primeiros componentes principais foi de 99,8% e 90,79% para os caracteres PROD e %OLEO, respectivamente, valores que, em estudos com a utilização de componentes principais nas diversas áreas de aplicação, é tido como suficiente para interpretação dos dados com sucesso (NASCIMENTO *et al.* 2009), sendo assim, parte-se para a classificação dos híbridos quanto à adaptabilidade.

Na **Tabela 2**, observou-se que, para PROD, 100% dos híbridos foram classificados com adaptabilidade específica, sendo os híbridos 1 (Diamond) e 3 (Nuola 300) com adaptabilidade específica a ambientes favoráveis e o híbrido 2 (Hyola 575 CL) com adaptabilidade específica a ambientes desfavoráveis. Para %OLEO, 66,6% dos híbridos foram classificados com adaptabilidade específica, sendo o híbrido 1 (Diamond) com adaptabilidade específica a ambientes favoráveis e o híbrido 2 (Hyola 575 CL) com adaptabilidade específica a ambientes desfavoráveis. Já o híbrido 3 (Nuola 300) foi classificado para o caráter como pouco adaptado aos ambientes avaliados.

Tabela 2. Estimativa dos parâmetros de adaptabilidade obtidos pelo método centroide (Rocha *et al.*, 2005), para produtividade de grãos (PROD) (kg.ha⁻¹) e teor de óleo (%OLEO).

Híbridos	PROD		%OLEO	
	Média	Classif.	Média	Classif.
1	2333.33	II	36.97	II
2	1761.33	III	38.75	III
3	2226.66	II	36.48	IV

1 – Diamond; 2 – Hyola 575 CL; 3 – Nuola 300.

II – adaptabilidade específica a ambientes favoráveis; III – adaptabilidade específica a ambiente desfavoráveis; IV : Pouco adaptado.

6 – Conclusões

Os resultados permitem concluir que para os parâmetros produtividade de grãos e teor de óleo em canola, os híbridos apresentaram desempenho diferenciado frente às diferentes condições ambientais presentes nos ambientes avaliados.

Os híbridos Diamond e Nuola 300 apresentaram boa adaptação aos ambientes favoráveis sendo uma boa alternativa de matéria-prima para cadeia de biocombustíveis.

7 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, ao MAPA e a COARP pela participação no projeto PROCANOLA.

8 - Bibliografia

- AMERICAN OIL CHEMIST SOCIETY. **AOCS Am- 5-04: Rapid Determination of Oil/Fat Utilizing High-Temperature Solvent Extraction Urbana**, USA American Oil Chemist Society, 2017.
- BORÉM, A. *et al.* **Melhoramento de plantas**. 8. ed. São Paulo: Oficinas de Textos, 2021.
- CRUZ, C. D. **Genes: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics**. Acta Scientiarum Agronomy, v.35, 2013.
- DI LENA, G. *et al.* **Valorization potentials of rapeseed meal in a biorefinery perspective: focus on nutritional and bioactive components**. Molecules, v. 26, 2021.
- NASCIMENTO, M. *et al.* **Alteração no método centroide de avaliação da adaptabilidade genotípica**, Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 44, 2009.
- ROCHA, R. B. *et al.* **Avaliação do método do Centróide para estudo de adaptabilidade ao ambiente de clones de Eucalyptus grandis**. Ciência Florestal, v. 15, 2005.
- SANTOS, L. K. *et al.* **Produção de óleo e proteína de canola cultivada no Cerrado brasileiro**. VII ENPI, 2023.
- USDA. UNITED STATES DEPARTMENTO OF AGRICULTURE. **Oilseeds: World Markets and Trade**, 2023.

Uma revisão sobre as potencialidades das biomassas cártamo, monguba e esterco bovino para produção de biocombustíveis

Brenda S. Sousa (brendasantos@alu.uern.br); Antony J. T. da Silva; Raissa N. Silva; Manoel B. L. Neto; Anne G. D. Santos; Vinicius P. S. Caldeira; Jefferson L. T. G. Filho (Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais, UERN)

Área 1: *Insumos*.

1 - Resumo

Este trabalho realizou uma revisão da literatura sobre os pré-tratamentos, catalisadores e métodos de conversão aplicados em diferentes biomassas para produção de biocombustíveis. Relata-se um breve levantamento da literatura quanto à viabilidade da biomassa como fonte alternativa de energia, com ênfase nas biomassas cártamo, monguba e esterco bovino. Os resultados indicam que os avanços tecnológicos na conversão e pré-tratamento dessas biomassas podem impulsionar a produção sustentável de biocombustíveis, sendo uma alternativa promissora para o setor de aviação. A utilização de catalisadores específicos e métodos de pré-tratamento otimizados podem aumentar a eficiência energética dos processos de conversão. Essas descobertas destacam o potencial da biomassa na transição para uma matriz energética mais limpa e sustentável.

Palavras-chave: Biomassa; pré-Tratamento; Catalisador; Conversão; Biocombustíveis.

2 - Introdução

A escassez de recursos energéticos fósseis, o agravamento da poluição ambiental e as mudanças climáticas, motivam a busca por fontes de energia limpa alternativas [1]. Nesse contexto, a biomassa surge como fonte energética alternativa com conteúdo energético muitas vezes suficiente para substituir os combustíveis fósseis [2]. Reconhecida por sua neutralidade de carbono e renovabilidade, a biomassa requer métodos adequados de conversão devido à liberação de materiais particulados ricos em carbono durante a sua combustão bruta [3]. Além disso, comumente as biomassas são submetidas a processos de pré-tratamentos para diminuir a resistência durante o processo de conversão [3].

3 - Objetivos

Realizar uma revisão dos métodos de conversão termocatalítica e pré-tratamentos das biomassas Cártamo (*Carthamus tinctorius* L), Monguba (*Pachira aquatica* Aublet) e esterco bovino, visando a produção de biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

A pesquisa possui caráter qualitativo, usando dados de artigos e publicações científicas referentes à utilização de cártamo, monguba e esterco bovino para a conversão de biomassa em biocombustíveis.

5 - Resultados e Discussão

5.1. Identificação e diagnóstico sobre a biomassa

O *Carthamus tinctorius* L., conhecido como Cártamo, é uma planta herbácea da família Compositae ou Asteraceae. Seu óleo comestível é valorizado pela presença de ácido graxo poli-insaturado linoleico e monoin-saturado oleico, reconhecido por sua estabilidade em diferentes temperaturas [4]. A *Pachira aquatica* Aublet, popularmente conhecida como monguba, pertence à família Bombacaceae e é nativa de regiões tropicais,

amplamente cultivada no Brasil [5]. Estudos caracterizaram a amêndoa e o óleo da monguba, destacando seu alto teor de lipídios, ácidos graxos como palmítico e oleico, compostos fenólicos e atividade antioxidante [6]. O potencial da monguba na produção de biodiesel e bio-óleo foi explorado, ressaltando o ácido palmítico como componente predominante [7]. O esterco bovino, é uma biomassa agrícola/pecuária rica em nutrientes, como potássio, nitrogênio, cálcio, fósforo e zinco, sendo uma fonte promissora para a produção de combustíveis renováveis e fertilizantes orgânicos [8], [9].

5.2. Processos tecnológicos para conversão da biomassa

Diversas técnicas são utilizadas para converter biomassas em energia e produtos químicos. Estudos indicam que a pirólise rápida de sementes de cártamo produz bio-óleo rico em compostos como fenólicos e hidrocarbonetos [10]. Catalisadores, como a zeólita ZSM-5, são empregados para melhorar esse processo [10]. Para a Monguba, a pirólise catalítica do óleo é explorada para produzir biocombustíveis, enquanto a casca tem potencial para produzir produtos de maior valor após a pirólise rápida [11, 12]. No caso do esterco bovino, pré-tratamentos físicos e térmicos aumentam a produção de biogás durante a digestão anaeróbica e a pirólise [13, 14].

5.3. Pré-tratamentos aplicados nos processos tecnológicos para valorização da biomassa

O pré-tratamento de biomassa é crucial para reduzir sua resistência à conversão [13]. Há um estudo de pré-tratamento hidrotérmico na palha de cártamo, resultando em um aumento significativo na produção de metano, destacando um aumento de cerca de 42% na biomassa tratada a 120 °C por 1 hora em comparação com a não tratada [15]. Um pré-tratamento alcalino na Monguba também mostrou modificações na biomassa, favorecendo reações na fase sólida e a obtenção de produtos de maior valor [16]. Para o esterco bovino, um pré-tratamento térmico aumentou a produção de metano na digestão anaeróbica de 62 para 81% [14].

5.4. Identificação dos catalisadores empregados nestes processos tecnológicos

Atualmente, diversos catalisadores são desenvolvidos para impulsionar a produção de biocombustíveis. Na pirólise de sementes de Cártamo, a zeólita USY faujasita e a lama vermelha são utilizadas, enquanto na gaseificação, catalisadores à base de metal alcalino/óxidos metálicos e à base de ferro são comuns, incluindo a zeólita ZSM-5 [17]. Na gaseificação de Cártamo, óxidos como CeO_2 , Fe_2O_3 e $\text{CeO}_2.\text{Fe}_2\text{O}_3$ são empregados, enquanto na pirólise catalítica de esterco bovino, materiais zeolíticos como HZSM-5, HBeta e HY, junto com materiais carbonosos, são usados para na produção de compostos de alto valor, com destaque para HZSM-5 e ZSM-5/C [18, 19]. Não foram encontrados relatos sobre o uso de catalisadores na pirólise para produção de biocombustíveis a partir de monguba.

4 – Conclusões

O cártamo, a monguba e o esterco bovino são matérias-primas com potencial para a produção em bioquerosene de aviação, principalmente quando submetidos a processos de pré-tratamentos. Além disso, resalta-se que essas biomassas foram pouco exploradas até o momento, possibilitando uma ampla perspectiva de investigações futuras. A identificação dos processos de pré-tratamento mais eficazes, dos catalisadores mais adequados e suas potenciais aplicações para produção de biocombustíveis são lacunas que necessitam ser mais exploradas.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, DQ/UERN, PPGNC e RBQAV.

6 - Bibliografia

[1] LIU, W.; YU, H. Thermochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass into Mass-Produced Fuels: emerging technology progress and environmental sustainability evaluation, v. 2. **Acs Environmental**. 2021. 16p

- [2] BALAT, M.; AYAR, G.. Biomass Energy in the World, Use of Biomass and Potential Trends, v. 27. **Energy Sources**. 2005. 11p.
- [3] AL-SAMARAAE, *et al.* Perspective of safflower (*Carthamus tinctorius*) as a potential biodiesel feedstock in Turkey: characterization, engine performance and emissions analyses of butanol, biodiesel, diesel blends, v. 16. **Biofuels**. 2017. 16p.
- [4] Dajue, L.; Hans-Henning, M.; Heller, J.; Engels, J. **Safflower. *Carthamus tinctorius* L.** 1996.
- [5] RODRIGUES, A. P.; Pastore, G. M. A Review of the Nutritional Composition and Current Applications of Monguba (*Pachira Aquatica* Aubl.) Plant. **J. Food Compos. Anal.** 2021.
- [6] RODRIGUES, *et al.*. Chemical Composition and Antioxidant Activity of Monguba (*Pachira Aquatica*) Seeds. **Food Res. Int.** 2019. 7p
- [7] OLIVEIRA *et al.* Biofuel Production from *Pachira Aquatic* Aubl and *Magonia Pubescens* A St-Hil: Physical-Chemical Properties of Neat Vegetable Oils, Methyl-Esters and Bio-Oils (Hydrocarbons), v. 127. **Ind. Crops Prod.** 2019. 5p.
- [8] TAN, Shimeng *et al.* Utilização da tecnologia atual de pirólise para converter resíduos de biomassa e estrume em biocarvão para remediação do solo: uma revisão, v. 864. **Ciência do Meio Ambiente Total**.
- [9] ONWOSI, *et al.* Estrume de gado como fonte sustentável de bioenergia: Perspectivas e impactos ambientais de sua utilização como principal matéria-prima na Nigéria. **Relatórios de tecnologia de recursos biológicos**. 2022.
- [10] CORREIA *et. al.*. (2022). *Pachira aquatica* fruits shells valorization: renewables phenolics through analytical pyrolysis study (Py-GC/MS). **Ciência Rural**, 52(2), e20210068.
- [11] MENDONÇA JÚNIOR, *et al.* Comparative Study of the Thermo-Catalytic Degradation of Waste Frying and *Pachira Aquatica* Aubl. Oil in the Presence of Mo/KIT-6: Kinetic and TGA-FTIR. **J. Therm. Anal. Calorim.** 2020, 139 (1), 535–544.
- [12] CARVALHO, M. S.; Virgens, C. F. Effect of Alkaline Treatment on the Fruit Peel of *Pachira Aquatic* Aubl.: Physico-Chemical Evaluation and Characterization. **Microchem. J.** 2018, 143, 410–415.
- [13] ŞENOL, Halil *et al.* Digestão anaeróbia de misturas de esterco bovino, silagem de milho e polpa de beterraba sacarina após pré-tratamento térmico e estudo de modelagem cinética. **Combustível**, v. 263, pág. 116651, 2020.
- [14] ARELLI V, Begum S, Anupoju GR, Kuruti K, S S. Dry anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure: Impact of total solids, substrate ratio and thermal pre treatment on methane yield and quality of biomanure. **Bioresour Technol.** 2018 Apr;253:273-280.
- [15] HASHEMI, *et al.* Hydrothermal pretreatment of safflower straw to enhance biogas production. **Energy**, [S.L.], v. 172, p. 545-554, abr. 2019.
- [16] CARVALHO *et al.* Predição do efeito do tratamento alcalino na pirólise lenta da casca da fruta *pachira aquatica* aubl. Utilizando redes neurais artificiais. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 79686-79704, 2020.
- [17] WU *et. al.* Applications of catalysts in thermochemical conversion of biomass (pyrolysis, hydrothermal liquefaction and gasification): a critical review. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 196, p. 462-481, ago. 2022.
- [18] VALIZADEH *et al.* Produção de aditivos aromáticos para combustíveis a partir da pirólise catalítica de esterco de vaca sobre zeólitas HZSM-5, HBeta e HY. **Revista de Engenharia Química**, v. 450, pág. 137971, 2022.
- [19] WU, Ruofei *et al.* Atualização catalítica de vapores de pirólise de esterco de vaca sobre compósitos de zeólita/ carbono preparados a partir de escória fina de gaseificação de carvão: Obtenção de bio-óleo de alta qualidade e investigação de mecanismos. **Combustível**, v. 339, pág. 126941, 2023.

Uso de zinco metálico para a geração de hidrogênio e hidrogenação de ácidos graxos na produção de biocombustíveis sustentáveis

Bruna Ricetti Margarida (UFPR, ricetti@ufpr.br); Luís Ricardo Shigueyuki Kanda (UFPR, kanda@ufpr.br); Luiz Fernando de Lima Luz Jr (UFPR, luzjr@ufpr.br)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

O hidrogênio é um composto essencial na síntese de biocombustíveis, incluindo o bioquerosene de aviação. No entanto, os benefícios da produção de biocombustíveis renováveis ficam comprometidos caso esse hidrogênio seja obtido de fontes não renováveis. A fim de propor uma possível solução para esse problema, este estudo tem seu foco na obtenção de hidrogênio através da oxidação de um metal zero-valente (zinco) em meio aquoso para posterior hidrogenação *in-situ* de ácidos carboxílicos através da rota HEFA (hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos). A substituição gradual do hidrogênio provindo de fontes fósseis é essencial para reduzir a dependência de tais fontes. Além disso, o uso de fontes mais limpas, como metais zero-valentes, para a produção de hidrogênio pode facilitar não apenas o armazenamento, bem como o transporte e a segurança geral na planta, podem ser recuperados para reutilização e são ecologicamente mais favoráveis. Portanto, o uso de hidrogênio não fóssil contribui positivamente para a ideia da síntese de biocombustíveis renováveis e sustentáveis.

Palavras-chave: Geração de Hidrogênio; Biocombustíveis; Hidrogenação; Biodiesel

2 - Introdução

Com a crescente demanda por combustíveis renováveis, a busca por materiais e processos com alto rendimento e baixo custo é constante. Dentre os combustíveis com intensa pesquisa, o bioquerosene se destaca pelo positivo potencial de redução do impacto ambiental em seu uso na aviação. Ainda que se tenha um grande número de pesquisas envolvendo a obtenção de bioquerosene, seu uso ainda é limitado devido ao elevado custo em comparação ao querosene convencional (Wormslev *et al.*, 2020). Além disso, o uso de grandes quantidades de hidrogênio compromete a sustentabilidade dos biocombustíveis caso este gás seja obtido a partir de processos tradicionais, como a reforma de metano ou gás natural (Idriss, H. *et al.* (2015), Hasnan, N. S. N. *et al.* (2020)).

Um estudo visando redução do uso externo de hidrogênio para hidrogenação de bio-óleo foi estudada por Cheng *et al.* (2017), em que o mesmo utilizou zinco metálico para a produção *in-situ* de hidrogênio a partir da água. Tai, L. *et al.* (2021) em seu estudo, utilizou zinco metálico para a hidrogenação do guaiacol, composto modelo para representação do bio-óleo.

Estudos com o uso de metais para a geração de hidrogênio estão ganhando importância, porém poucos trabalhos envolvem o uso destes com fontes ácidas, de grande relevância para a obtenção de biocombustíveis sustentáveis, como o bioquerosene.

3 – Objetivos

Analisar a geração de hidrogênio *in-situ* não provindo de fontes fósseis para a hidrogenação de óleos ácidos na produção de biocombustíveis. Verificar o comportamento da reação com a variação de condições reacionais de forma a otimizar tanto a geração de hidrogênio quanto a hidrogenação do composto modelo escolhido (ácido oleico).

4 - Material e Métodos

Foram utilizados ácido oleico comercial (80%), zinco metálico e etanol anidro, todos sem processamento prévio. As reações em batelada foram realizadas em reator Parr 100 mL, modelo 4598.

Nas reações, os reagentes foram adicionados ao reator e nitrogênio foi utilizado para a remoção do ar. O sistema foi aquecido até a temperatura desejada, com tempo de reação de 4 horas e sob agitação de 300 rpm. Ao final, a fonte de aquecimento foi desligada e o reator foi resfriado. Após o interior do reator atingir 30°C, o gás formado foi liberado pela abertura de válvula e os produtos foram coletados e filtrados. Os sólidos foram então lavados com etanol e ambas as fases foram secas a 60°C. A Ressonância Magnética Nuclear foi usada para análise do reagente e produtos líquidos, e a difração de raios X para avaliar os sólidos.

5 - Resultados e Discussão

A temperatura reacional testada foi de 220°C, de forma a evitar ultrapassar a temperatura crítica do etanol. Foi observado que na temperatura de 220°C sem a presença de etanol, havia a aglomeração das partículas de zinco (Tabela 1), o que impedia o contato das partículas internas com a água e a geração de hidrogênio. Por esse motivo, novos testes foram realizados na presença de etanol, de forma a reduzir a aglomeração dos sólidos. Testes envolvendo o uso de etanol (Tabela 1) mostraram-se de grande relevância para a geração de biodiesel, uma vez que foi atingida uma conversão dos ácidos à ésteres etílicos de 99%, visto que o zinco auxilia no consumo de água para formação de hidrogênio, evitando a hidrólise.

Tabela 1 – Avaliação do uso de água e etanol

ID da Reação	Massa de reagentes (g)				Conversão (%)	
	AO	Zn	Ág	Et	Sat	Éster
1	10	3,5	20	-	6,3	-
2	10	3,5	-	20	<1	99

AO – Ácido oleico; Zn – Zinco; Ág – Água; Et – Etanol; Sat – Saturação.

Testes variando a proporção de zinco em relação ao ácido oleico (Tabela 2) mostraram que a maior presença do sólido impacta positivamente na reação de hidrogenação, uma vez que há maior formação de H₂ no meio. A reação de esterificação, no entanto, foi em parte comprometida. Vale ressaltar que a proporção molar etanol/zinco foi mantida constante, e a variação na proporção ácido/zinco foi alterada devido à variação na quantidade de ácido oleico.

Tabela 2 – Avaliação da proporção de zinco

ID da Reação	Massa de reagentes (g) e proporções molares				Conversão (%)	
	AO	Zn/AO	Ág/Zn	Et	Sat	Éster
3	8	1,5	7	20	8,2	70
4	12	1	7	20	1,8	78

Para abranger as possíveis influências devido à concentração de etanol e água, foram testadas reações variando tais propriedades (Tabela 3).

Tabela 3 – Avaliação das proporções de água e etanol

ID da Reação	Massa de reagentes (g) e proporções molares				Conversão (%)	
	AO	Zn/AO	Ág	Et	Sat	Éster
5	10	1,5	10	10	51	48
6	10	1,5	8	20	6,5	68

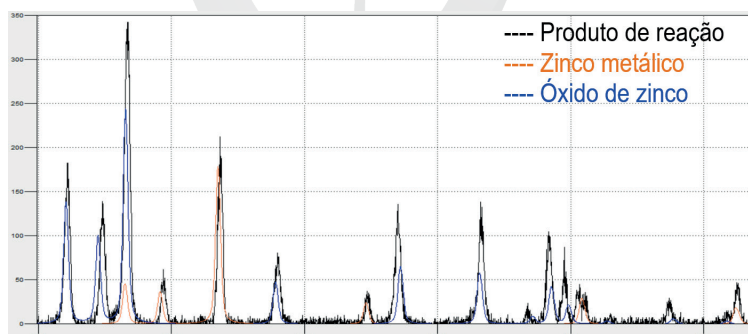
Observou-se que a hidrogenação é favorecida em um meio com menores quantidades de etanol e na presença de água, contribuindo para uma menor aglomeração de zinco e maior geração de hidrogênio. Porém, tais proporções comprometem a conversão à ésteres devido à reação de hidrólise pela maior adição de água e menor quantidade de etanol.

Por fim, foi testada uma reação em temperatura inferior nas mesmas concentrações dos componentes da reação 5, como pode ser observado na Tabela 4. Temperaturas maiores não foram testadas pois resultariam em uma reação com etanol supercrítico e este trabalho teve seu foco para a verificação dos resultados em condições subcríticas.

Tabela 4 – Avaliação da variação de temperatura

ID da Reação	Temperatura (°C)	Conversão (%)	
		Sat	Éster
5	220	51	48
7	200	36	58,5

Com os resultados, observou-se que o uso apenas de água ou etanol junto ao sistema contendo o ácido graxo e zinco não seriam adequados para a hidrogenação do ácido, ainda que o sistema com apenas o etanol tenha resultado em uma geração eficiente de biodiesel. Além disso, o uso de excesso de zinco, juntamente a proporções adequadas de etanol e água, garantiu alta geração de hidrogênio, avaliado pelo aumento de óxido ao final da reação (Figura 1), com saturação parcial do óleo mesmo sem catalisador.

**Figura 1** – DRX do produto sólido da reação

O zinco também pode ser usado para obter hidrogênio externamente à reação, permitindo o uso de maiores temperaturas para reações de desoxigenação e craqueamento.

6 – Conclusões

O uso de zinco para a geração de hidrogênio in-situ em reações de hidrogenação é possível e deve ser explorado de forma a otimizar tais reações. O uso de etanol foi de extrema importância de forma a evitar a aglomeração do sólido e garantir maior geração de hidrogênio com posterior hidrogenação do óleo graxo. O uso de zinco na geração de hidrogênio é benéfico ao processo, sendo mais ambientalmente favorável, especialmente na obtenção de biocombustíveis como o bioquerosene, que demanda o uso de grandes quantidades de hidrogênio. Seu uso também contribui para a formação de um produto (óxido de zinco) com diversas finalidades e

promove maior segurança para armazenamento (comparativamente ao H₂), e maior facilidade de transporte, possibilitando que indústrias dependentes desse composto se encontrem em locais afastados de refinarias e produtoras de gás hidrogênio.

7 – Agradecimentos

PRH-ANP, UFPR, PPGEQ e RBQAV.

8 - Bibliografia

CHENG, S. *et al.* **Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency**, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 74, 2017, pp. 146–153.

HASNAN, N. S. N. *et al.* **Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview**, Materials for Renewable and Sustainable Energy 2020 9:2, 9(2), 2020, pp. 1–18.

IDRISS, H. *et al.* **Introduction to hydrogen and its properties**, Compendium of Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2015.

TAI, L. *et al.* **In situ hydrodeoxygenation of guaiacol using magnetic catalysts and heterogeneous hydrogen producer**, Chemical Engineering Transactions, 86, 2021, pp. 85–90.

WORMSLEV, E. C. *et al.* **Sustainable Jet Fuel for Aviation**, TemaNord NV - 2016:538, 2020, p. 32.



Low LUC risk biomass potential on degraded pastureland for sustainable aviation fuel production in Brazil

Gabriel Palma Petrielli (gabriel.petrielli@lnbr.cnpem.br); Daniele de Souza Henzler; Mateus Ferreira Chagas; Cinthia Rubio Urbano da Silva; Tassia Lopes Junqueira; Joaquim Eugenio Abel Seabra; Edvaldo Rodrigo de Moraes; Thayse Aparecida Dourado Hernandes

Area 1: Inputs: feedstock and sustainability criteria.

1 - Abstract

Following climate change concerns and sustainable alternatives to reduce greenhouse gas (GHG) emissions, sustainable aviation fuel (SAF) has been assessed for use in the aviation sector. Considering the concerns regarding land use change (LUC) due to biomass expansion, and the hypothesis that Brazil has a large potential to produce eligible SAF, this work aimed to map and quantify the potential of Brazilian biomass and SAF's production on degraded pastureland following CORSIA's low LUC risk criteria. Therefore, spatially explicit attainable yield from crop growth modeling was combined with land availability and SAF yields from ICAO. The results showed that there are 79.3 million hectares of degraded pastureland in the country that was not converted from native vegetation after 2008 and that has been degraded for at least five years, being possibly eligible for SAF production in CORSIA's low LUC risk framework under the unused land approach. Alcohol-to-jet (ATJ) pathway using sugarcane and maize, and hydro processed esters and fatty acids (HEFA) pathway using soybean oil were estimated on this total degraded area and could produce up to 322.7 billion liters of SAF, with ATJ from sugarcane providing the best potential in almost all mesoregions of the country. Results highlight the large potential for SAF production in Brazil following CORSIA's Low LUC risk eligibility criteria, and these mapped areas using remote sensing evidences the most likely regions to be certified as Low LUC risk for SAF production in the country.

Palavras-chave: Sustainable Aviation Fuels; low luc Risk; Eligibility Criteria; Spatial Analysis

2 - Introduction

Despite being considered urgent, transitioning to a bio-based economy is challenging. In the "hard-to-abate" aviation sector, a global market-based scheme was adopted in 2016 with this purpose: the Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation Sector (CORSIA) (Prussi *et al*, 2021).

CORSIA allows the use of sustainable aviation fuels (SAF), which are biofuels that meet a set of sustainability criteria to reduce GHG emissions, since biofuels' production, despite bio-based, raises sustainability concerns.

One of the main concerns regarding biofuels is the land use change (LUC) due to biomass expansion. Therefore, CORSIA presents a set of criteria and guidance for a fuel-purpose biomass to be considered as low LUC risky (ICAO, 2022a, 2022b). It also presents guidance for the two current SAF certification schemes responsible for certifying the production.

One of the approaches in CORSIA for low LUC risk SAF feedstock production is the unused land approach, which applies to an increase in feedstock production by using eligible land for agricultural expansion. This land can be degraded pastureland not used for crop production during the previous five years, evidenced by remote sensing data, which reduces the risk of land competition (ICAO, 2022a). Brazil is among the countries with high biomass' production potential to explore, which combines favorable edaphoclimatic conditions and land availability.

3 – Objectives

To map and quantify SAF feedstock potential through the unused land approach it was used georeferenced attainable yield from crop growth modeling developed by LNBR (Petrielli *et al*, 2023) combined with land availability within the country. For a land to be considered available for biomass production it was applied eligibility criteria from CORSIA, considering only degraded pasturelands not used for crop production in the previous five years. These pasturelands are classified in moderated and severely degraded from satellite images regarding vegetative vigor and were obtained from the Annual Mapping Project of Land Use and Cover in Brazil (MapBiomass). Additionally, it was excluded any pastureland that was converted from native vegetation after 2008, following CORSIA's sustainability Principle 2 (ICAO, 2022c).

The pathways assessed for estimating Brazilian low LUC risk SAF production potential were alcohol-to-jet (ATJ) and hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA). Our investigation focused on the ATJ process utilizing first-generation ethanol derived from sugarcane and maize as feedstock, while soybean oil was considered as the feedstock for HEFA.

The estimation incorporated yields associated with the industrial conversion of sugarcane and maize to ethanol and soybean oil extraction. The yields of SAF production from ethanol or soybean oil were based on adjusted curves from ICAO (2023).

5 – Results and Discussion

Following CORSIA's sustainability criteria for the unused land approach, 79.3 Mha of degraded pastureland were mapped as Low LUC risk throughout the country. From this, biomass potentials of 5,872.0 Mt, 235.9 Mt and 506.7 Mt were estimated for sugarcane, soybean and maize (1st), respectively. In the case of soybean expansion, it can be followed by maize on the same area, a common practice in Brazil. In that case, an additional 440.9 Mt would be produced from double-cropped maize to be classified as low LUC risk in the yield increase approach. However, it is essential to consider the suitable areas for that in accordance with the Agricultural Climate Risk Zoning (ZARC).

Regarding SAF potentials, Figure 1 shows the maps with estimations for sugarcane ATJ (322.4 bi L), soybean HEFA (51.1 bi L) and maize (1st) ATJ (130.9 bi L). Center-eastern Mato Grosso do Sul state, northern Mato Grosso state, eastern Pará state and west of Minas Gerais state stood out in terms of production potential and could be viewed as hotspots for the expansion. A maximum of 322.7 billion liters of SAF was estimated, considering the largest potential of each crop in the mesoregions since they are non- concurrent in the expansion area. Sugarcane ATJ provides the best potential in all mesoregions except for some in the South, where maize (1st) would provide that.

This maximum potential production of SAF estimated for Brazil represents 91.2% of global jet fuel need for 2024 (IATA, 2023). This estimation considers land that follows CORSIA's eligibility criteria, which indicates that these areas are the most likely to be certified as low LUC risk. For that, documents are expected to be presented for the certification process of the biomass production, and not only the agricultural area but surrounding area and infrastructure are required to avoid deforestation (ICAO, 2022a).

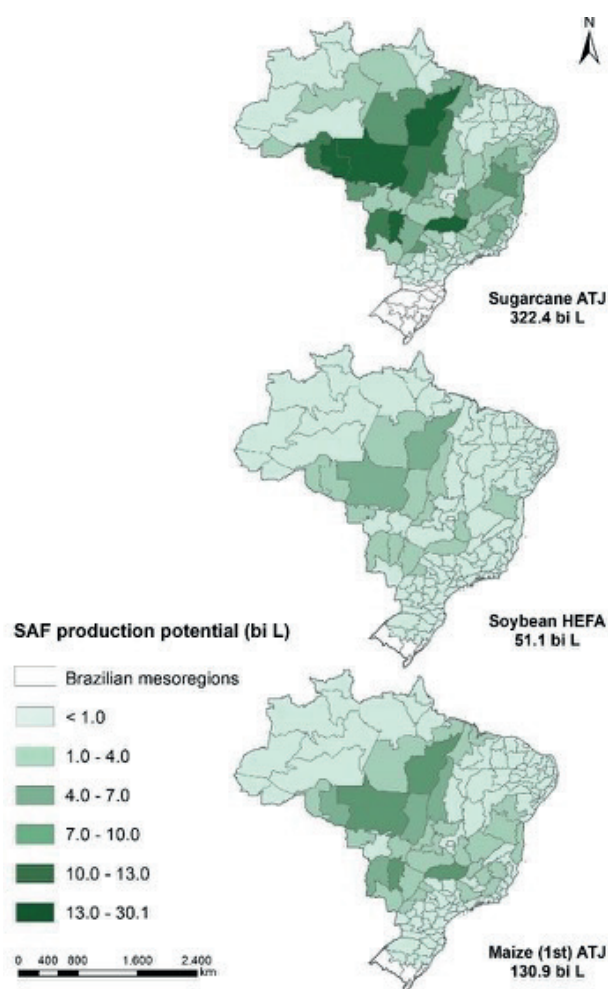


Figure 1. Estimated SAF production potential.

4 – Conclusions

Sugarcane ATJ, soybean HEFA and maize (1st) ATJ pathways' potentials were estimated on the total degraded pastureland area following CORSIA eligibility criteria and have the potential to produce up to 322.7 billion liters of SAF, with sugarcane ATJ providing the best potential in almost all regions. Results combining remote sensing evidences and georeferenced yield confirm the hypothesis that Brazil has a large potential to produce Low LUC risk eligible SAF and mapped where the potentials are more concentrated for each pathway.

5 - References

- ICAO (2022a). ICAO document - CORSIA Methodology For Calculating Actual Life Cycle Emissions Values.
- ICAO (2022b). Guidance to Sustainability Certification Schemes (SCS) for application of CORSIA Sustainability Criteria, Themes 4 to 8, for CORSIA Sustainable Aviation Fuel produced on or after 1 January 2024.
- ICAO (2022c). ICAO document - CORSIA Sustainability Criteria for CORSIA Eligible Fuels. ICAO (2023). ICAO Environment – SAF rules of thumb.
- Petrielli, G. P., Nogueira, G. P., Henzler, D. de S., de Souza, N. R. D., Bruno, K. M. B., Luciano, A. C. dos S., le Maire, G., & Hernandez, T. A. D. (2023). Integrating carbon footprint to spatialized modeling: The mitigation potential of sugarcane ethanol production in the Brazilian Center-South. In *Resources, Conservation and Recycling*, 189.
- Prussi, M., Lee, U., Wang, M., Malina, R., Valin, H., Taheripour, F., Velarde, C., Staples, M. D., Lonza, L., & Hileman, J. I. (2021). CORSIA: The first internationally adopted approach to calculate life-cycle GHG emissions for aviation fuels. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 150.
- IATA (2023). Global Outlook for Air Transport – A local sweet spot.

Potencial produtivo de híbridos de canola em diferentes épocas de plantio no cerrado mineiro: uma alternativa para biocombustíveis sustentáveis

Cíntia Gonçalves Guimarães (EMBRAPA AGROENERGIA, cintia.guimaraes@colaborador.embrapa.br); Willame dos Santos Candido (EMBRAPA AGROENERGIA); Erina Vitória Rodrigues (UNB); Letícia Karen dos Santos (EMBRAPA Agroenergia); Simone Palma Favaro (EMBRAPA Agroenergia); Bruno Galvêas Laviola (EMBRAPA AGROENERGIA)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.

1 - Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de híbridos de canola em diferentes épocas de plantio no Cerrado mineiro. O experimento foi realizado em Unaí, MG. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, com três híbridos comerciais de canola (Diamond, Hyola 575 CL e Nuola 300) em quatro épocas de plantio (21/03/2023; 28/03/2023; 04/04/2023; 11/04/2023), em cultivo irrigado, com cinco repetições. De acordo com a análise conjunta de variância não houve efeito significativo para a interação entre híbridos de canola e épocas de plantio. Todavia, foi observada significância de híbridos e épocas de plantio da canola para a produtividade de grãos. Os híbridos de canola estudados apresentaram desempenho diferente no Cerrado mineiro, sendo que os mais produtivos foram Nuola 300 e Diamond, com resultados promissores. Quanto às épocas de plantio, as maiores produtividades foram obtidas quando a semeadura ocorreu em 21/03/2023, que permite apontar que esta época é mais indicada ao cultivo na região no sistema de cultivo irrigado.

Palavras-chave: Biocombustíveis; *Brassica Napus* L.; Produtividade de Grãos.

2 - Introdução

Os biocombustíveis e hidrocarbonetos sustentáveis têm emergido como alternativas promissoras na aviação, buscando mitigar os impactos ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis. Com a crescente preocupação com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, a aviação tem buscado encontrar soluções mais sustentáveis (MOTA & MONTEIRO, 2013; HARTER *et al.*, 2019).

Os biocombustíveis para aviação são produzidos a partir de fontes renováveis, como biomassa, óleos vegetais e resíduos agrícolas. Dentre as alternativas para matérias-primas, pode-se citar a canola. Esta tem se destacado mundialmente ocupando a terceira posição de oleaginosa mais produzida.

No Brasil, a produção de canola, concentrada na região sul, encontra-se em expansão (CONAB, 2024), contudo, são necessários mais estudos voltados para a tropicalização do cultivo na região do Cerrado, possibilitando o cultivo em diferentes condições ambientais. Por se tratar de cultura em expansão, ainda há desafios e ajustes a serem superados, principalmente no que tange ao manejo cultural. Dessa forma, estudos relacionados à época de plantio são de grande relevância para a compreensão dos efeitos ambientais na adaptação dos híbridos de canola na região do Cerrado mineiro.

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de híbridos de canola em diferentes épocas de plantio no Cerrado mineiro.

4 - Material e Métodos

O ensaio foi conduzido em área experimental em Unaí, MG, situada a 16°39'42.39" S e 47°10'5.04" O, a 933 m altitude. O clima da região é do tipo Aw com inverno seco e verão chuvoso de acordo com o sistema de classificação de Köppen (1948). O solo apresenta topografia plana, é classificado como Latossolo vermelho. O plantio da canola foi realizado no sistema de cultivo irrigado.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, com três híbridos comerciais de canola (Diamond, Hyola 575 CL e Nuola 300) em quatro épocas de plantio (21/03/2023; 28/03/2023; 04/04/2023; 11/04/2023), com cinco repetições. A parcela constituiu-se de 4 linhas de 5 m com espaçamento de 0,50 m entre estas.

Foram realizados tratos culturais com vistas a garantir área isenta de insetos, doenças e plantas daninhas. A avaliação da produtividade de grãos em kg ha⁻¹ (PROD), foi determinada pela pesagem de grãos total da área da parcela, com posterior conversão para kg ha⁻¹.

Os dados foram submetidos à análise de variância individual e conjunta. Para os caracteres que apresentaram diferenças significativas com base na Anova, empregou-se, na comparação das médias dos tratamentos, o teste Tukey a 5% de probabilidade, com o auxílio do software GENES (CRUZ, 2013).

5 - Resultados e Discussão

De acordo com a análise de variância conjunta não houve efeito significativo para a interação entre híbridos e épocas de plantio. Todavia, foi observada significância de híbridos e épocas de plantio da canola para a produtividade (Tabela 1).

Tabela 1. Resumo da análise de variância conjunta para produtividade de grãos (PROD), avaliada em híbridos de canola sob diferentes épocas de plantio. Unaí, MG.

FV	QUADRADO MÉDIO	
	GL	PROD
Híbridos	2	3705362,82 *
Épocas	3	12803458,39 **
Híb x Époc	6	665570,64 ns
Resíduo	44	553036,66
Média		3012,03
CV (%)		24,69

FV: Fonte de variação; CV: Coeficiente de Variação; GL: Grau de Liberdade; ns, **, *: não significativo, significativo a 1% e significativo a 5% de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.

Essa significância demonstra a existência de variabilidade genética entre os híbridos de canola estudados. Sendo que os híbridos Nuola 300 e Diamond apresentaram maior produtividade média em relação a Hyola 575 CL (Figura 1). O que permite apontar que estes foram os mais adaptados na região estudada. Entretanto, as produtividades médias foram superiores à média nacional para o ano de 2023 (1.591 kg ha⁻¹) de acordo com CONAB (2024) e aos vários trabalhos no sistema de cultivo irrigado no Brasil (CONCEIÇÃO *et al.*, 2016; SANCHES *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2019).

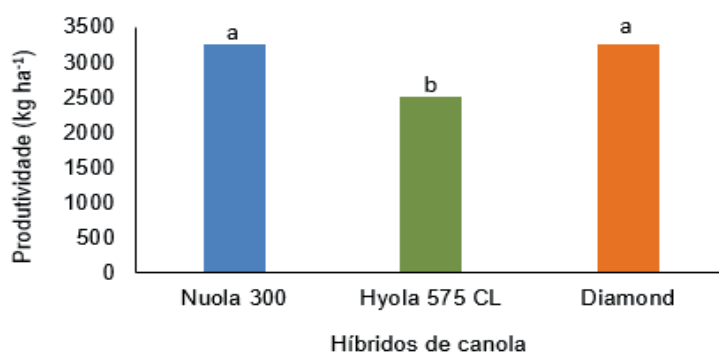


Figura 1. Produtividade média de grãos de híbridos de canola. Unaí, MG.

No que se refere às épocas de plantio da canola, observou-se maior produtividade dos grãos de canola na primeira época de plantio estudada (**Tabela 2**), o que pode estar associada a maior disponibilidade de água no solo. Isso permite apontar que esta época é mais indicada ao cultivo na região.

Tabela 2. Comparação das médias para a produtividade de grãos de canola nas diferentes épocas de plantio. Unaí, MG.

Épocas	Produtividade (kg ha-1)
21/03/2023	4289 a
28/03/2023	2915 b
04/04/2023	2755 bc
11/04/2023	2087 c

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

4 – Conclusões

Os híbridos de canola estudados apresentaram desempenho diferente no Cerrado mineiro, sendo que os mais produtivos foram Nuola 300 e Diamond. Quanto às épocas de plantio, as maiores produtividades foram obtidas quando a semeadura ocorreu em 21/03/2023.

5 – Agradecimentos

Embrapa Agroenergia, CNPq e Finep.

6 - Bibliografia

- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira** de grãos. Safra 2023/24, v. 11, n. 4, 2024.
- CONCEIÇÃO, C. G. *et al.* **Análises dos componentes do rendimento da canola irrigada na região Fronteira Oeste do Rio Grande do Sul**. Tecnologia & Ciência Agropecuária, v. 10, n. 1, p. 40-45, mar. 2016.
- CRUZ, C. D. **Genes: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics**. Acta Scientiarum Agronomy, v. 35, n. 3, p. 271-276, 2013.
- HARTER, L. V. L. *et al.* **Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste para obtenção da fração de ésteres leves para uso como combustível de aviação**. Química Nova, v. 42, n. 2, p.143-148, 2019.
- KÖPPEN, W. **Climatologia**: con un estudio de los climas de la tierra. México, DF: Fondo de Cultura Económica, 1948. 478p.
- MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. Química Nova, v. 36, n. 10, p.1483-1490, 2013.

PEREIRA, A. C. *et al.* **Aspectos produtivos e eficiência no uso da água em cultivares de canola irrigada.** Revista Cultura Agronômica, v. 28, n. 2, p. 166-178, 2019.

SANCHES, A. C. *et al.* **Canola yield under different irrigation frequencies and nitrogen levels in the Brazilian Cerrado.** Ciência e Agrotecnologia, v. 41, n. 4, p. 367-377, 2017.



Extração e caracterização do óleo de macadâmia, impróprias para consumo, para a produção de biodiesel

Thomás B. Escarpini (IFSP, thomas.escarpini@gmail.com); Ana Júlia C. R. Oliveira (IFSP); Júlio P. Maia (IFSP), Daniel Thomaz (UNIARA); Camila F. Amantino (IFSP); Claudia R.C.S. Tininis (IFSP); Aristeu G. Tininis (IFSP)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade*

1 - Resumo

O óleo de macadâmia, obtido a partir da extração das nozes da árvore de Macadâmia, é um produto que pode ser utilizado como uma nova fonte para produção de biocombustíveis. A disponibilidade de sua noz está concentrada em países de clima quente e úmido, como Austrália, Havaí, África do Sul e Brasil, onde as condições climáticas nestes locais favorecem o cultivo abundante das árvores de macadâmia. O crescente interesse por fontes renováveis de energia tem impulsionado cada vez mais a pesquisa sobre o uso do óleo de macadâmia como uma nova alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Por meio de um extrator Soxhlet, foi extraído o óleo da macadâmia e posteriormente, foi produzido biodiesel, fazendo suas respectivas caracterizações. Os resultados apresentados indicam que o óleo de macadâmia é uma fonte viável para a produção de biocombustíveis, contribuindo com a redução de dependência de combustíveis fósseis e redução dos impactos ambientais causados pelos mesmos.

Palavras-chave: Óleo de Macadâmia; Biocombustíveis; Sustentabilidade.

2 - Introdução

O Brasil possui cerca de 6.500 hectares plantados com a espécie *M. integrifolia*, distribuídos por 7 estados. O setor de processamento inclui três unidades de médio porte, que beneficiam conjuntamente 79% da safra brasileira, além de vinte unidades de pequeno porte. Em 2012, a produção nacional alcançou 1.100 toneladas de amêndoas de macadâmia, sendo 62,5% destinadas à exportação e 37,5% ao mercado interno. (PIZA, 2014). Entretanto, grande parte da produção é desperdiçada, onde 75% da produção são resíduos gerados em todo o processo de produção da noz, pois, uma grande quantidade não é considerada própria para consumo. Com isso ela se torna uma matéria prima bastante interessante para ser aproveitamento na produção energética, como por exemplo, a geração de energia em forma de biocombustíveis. (FERREIRA, 2015).

A macadâmia apresenta em sua composição um alto teor de triglicerídeos, o que a torna ainda mais atrativa para a produção de biodiesel, aproximadamente 80% são ácidos graxos o que representa um maior teor quando comparado a soja (FERREIRA, 2015) (ref soja).

De acordo com a lei nº 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Podendo ser obtido através do processamento de vegetais como sementes de girassol, soja, castanhas etc. (apud HIRICHS, 2003)

Neste contexto, objetivo do trabalho é analisar a composição do óleo extraído para a produção do biodiesel, com o intuito de buscar fontes renováveis alternativas para produção de biocombustíveis sustentáveis.

3 – Objetivos

Extração e caracterização do óleo de macadâmia e síntese e caracterização de biodiesel produzido a partir do óleo extraído.

4 - Material e Métodos

As sementes foram trituradas até ficarem com consistência de farinha, depois, foram submetidas a um processo de secagem em uma chapa de aquecimento.

Para a extração do óleo, foi utilizado um extrator Soxhlet, usando hexano como solvente, sendo que a proporção foi de 30g de amostra para 250ml de solvente. Por último, o extrato foi destilado em um tempo médio de 2h, submetido a uma temperatura de 60°C. O rendimento será calculado pela massa de óleo extraída dividida pela massa de amostra do material.

Para determinar o índice de acidez, será realizado uma titulação para neutralizar os ácidos graxos livres, em solução éter:etanol (2:1), em uma solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L. E a sua composição de ácidos graxos foi determinada por meio de cromatografia gasosa.

Para produzir o biodiesel, o óleo deve atingir temperatura de 60°C, depois adicionar uma mistura contendo metanol e H₂SO₄ ao reator para reação de esterificação. Deve-se manter a mistura a 60°C e sob agitação constante entre 1 e 3h. Após decorrido o tempo da esterificação, deve-se realizar decantação, por um período mínimo de 1 hora para separação do metanol. Em seguida, realizar lavagem com água à 80° por tempo de 15 minutos e então realizar uma nova decantação para a retirada da água. Por último, realizar secagem para reduzir a umidade.

Com o biodiesel pronto, foi determinado o teor de ésteres através da análise do cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama (CG -FID)(NASCIMENTO, 2018) .

5 - Resultados e Discussão

Para o óleo, o rendimento de extração calculado foi de 56,5 % (m/m), abaixo do rendimento teórico, que fica entre 40-60 % (m/m) (ARAUJO, 2018). Um rendimento dentro do esperado e acima do rendimento do óleo de soja. (SAWADA, 2012), por se tratar de um resíduo descartado pela indústria e não uma planta cultivada diretamente para esse fim, o rendimento se mostra muito satisfatório.

O índice de acidez foi de 4,5 mg (KOH)/g, relativamente baixo em comparação a outros óleos utilizados na produção de biodiesel (Oliveira, 2018).

Para a determinação dos ácidos graxos, os ácidos que foram encontrados no óleo são: Ácido Mirístico (0,7%); Ácido Palmítico (8,7%); Ácido Palmitoleico (16,7%); Ácido Esteárico (3,6%); Ácido Oleico (60,9%); Ácido Linoleico (1,3%); Ácido Araquídico (3,1%); Ácido Gadoleico (3,0%); Ácido Behêmico (1,0%). Vale destacar o alto valor do ácido palmitoleico e oleico, pois, durante a reação de transesterificação, os ácidos graxos de cadeias mais curtas garantem um melhor rendimento, pois a interação com o agente transesterificante é mais eficaz, ao comparar com o óleo de soja, cujo ácido com maior concentração é o ácido linoleico, com 18 carbonos, vemos que os ácidos mencionados são equivalentes e ou melhores para a produção de biodiesel (ácido palmitoleico C16:1; ácido oleico 18:1) (Meneghetti, 2013)

Para o biodiesel, foi determinado o teor de éster através da análise do CG-FID, que foram encontrados 46% de ésteres. De acordo com a ANP nº 920, o teor mínimo de ésteres deve ser de 96,5%, um índice abaixo do tabelado.

Com isso se faz necessário novos estudos em relação a metodologia de produção de biodiesel, com intuito de melhor o teor de ésteres produzidos.

4 – Conclusões

O óleo de Macadâmia de noz impróprias para consumo, demonstrou características favoráveis para produção de biodiesel, sendo elas, grande quantidade de ácido graxos (palmitoleico e oleico), que são essenciais na produção do biodiesel, e baixo índice de acidez, que facilita a neutralização do óleo.

Embora o teor de ésteres não tenha apresentado resultados desejados, a partir das características favoráveis do óleo de macadâmia para produção, estudos futuros avaliarão melhor as metodologias de síntese de biodiesel, com intuito de melhor o teor de éster até o valor aceitável pela normal ANP 920.

6 – Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro e Embrapii pelo suporte técnico.

6 - Bibliografia

PIZA, P. L. B. de T., & Moriya, L. M. Cultivo da macadâmia no Brasil. Revista Brasileira De Fruticultura, 36(1), 39–45. **(2014)**.

FERREIRA, C. F. C; UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS NATURAIS Noz Macadâmia: Extração, Caracterização do Óleo e Estudo da Biomassa Residual como Fertilizante Orgânico. [s.l: s.n.]. **2015**.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. Energia e meio ambiente. Tradução da 3.^a ed. Norte-americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, **2003**.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução ANP nº 920, de 04 de abril de 2023. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 05 abr. **2023**.

Meneghetti, S. M. P.;* Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. Rev. Virtual Quim., **2013**, 5 (1), 63-73.

OLIVEIRA, M. A. *et al.* ÍNDICE DE ACIDEZ TITULÁVEL DOS GRÃOS DE SOJA COLHIDOS NAS SAFRAS 2015/2016 E 2016/17 NO BRASIL. VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA | Goiânia, GO | Junho **2018**

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, **2018**. 334 p. (Estudos da Pós-Graduação).

ARAUJO, Thassis Peral. Análise de rendimento da extração e solvente para o óleo de macadâmia. **2018**. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, **2018**.

SAWADA, Mirian Megumi. Estudo da viabilidade técnica da substituição de hexano por etanol no processo de extração de óleo de soja: cinética de extração e índices de qualidade. 2012.

Extração e caracterização físico-química do óleo de semente de abóbora (*Cucurbita Moschata*): uma alternativa na produção de biocombustíveis

Renan Rufino (IFSP, rufino.renan2003@gmail.com); Camila F. Amantino (IFSP); Claudia R. C. S. Tininis v; Aristeu G. Tininis (IFSP)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

A abóbora é amplamente cultivada e consumida no Brasil, e seu principal produto é o fruto, no qual é utilizado no preparo de pratos salgados e na elaboração de doces. Porém, após seu processamento na indústria de alimentos suas sementes são comumente descartadas, estas sementes têm potencial para aproveitamento em diversos setores, incluindo alimentício e energético, como na produção de biocombustíveis. Sendo assim, este projeto aborda a importância econômica e ambiental sobre o aproveitamento deste resíduo, a caracterização de seus aspectos físicos e químicos para sua utilização na produção de biocombustíveis. A partir de estudos anteriores sobre a composição química do óleo extraído das sementes de abóbora (*Cucurbita Moschata*), especialmente seu perfil de ácidos graxos, apontam características promissoras para a produção de biocombustíveis. A utilização do óleo de semente de abóbora como matéria-prima para produção de biocombustíveis estimula o desenvolvimento de pesquisas e de alternativas energéticas renováveis, promovendo assim, a preservação do meio ambiente e a redução das mudanças climáticas.

Palavras-chave: *Cucurbita Moschata*; Caracterização Físico-Química; Biocombustíveis; Perfil de Ácidos Graxos.

2 - Introdução

A abóbora é um vegetal amplamente cultivado no Brasil, e seus resíduos, incluindo sementes, têm o potencial de serem aproveitados para fins alimentares e energéticos, contribuindo assim para a sustentabilidade da produção de biocombustíveis. A produção brasileira de abóbora atingiu cerca de 384.912 toneladas em 2020 (IBGE, 2021). Seu principal produto é o fruto, no qual é utilizado no preparo de pratos salgados e na elaboração de doces como abóbora em calda, doce cremoso e cristalizados (CORRÊA *et al*, 2014).

Os resíduos provenientes do processamento industrial da abóbora representam perda de matéria-prima, insumos, subprodutos ou produto principal, requerendo tempo e capital para a sua administração (VERONEZI, 2011). Embora haja o consumo dessas sementes em determinadas regiões, este aproveitamento corresponde apenas a uma pequena parcela das sementes descartadas cotidianamente. Para diminuir esse desperdício e agregar benefícios econômicos ao produtor, à indústria de alimentos e/ou à indústria de biocombustíveis, é necessário que as sementes sejam utilizadas em escala industrial (SILVA, G. C. R.; SOUZA, G. J. R., 2020).

3 – Objetivos

Obter informações sobre a composição química do óleo extraído de sementes de *Cucurbita Moschata* cultivadas no Brasil. Desta forma, os objetivos específicos são: Caracterizar o óleo extraído das sementes quanto às suas propriedades físico-químicas, como eficiência da extração, perfil de ácidos graxos e índice de acidez.

4 - Material e Métodos

A caracterização físico-química das sementes de abóbora foi realizada com base na metodologia 032, 053, 325 do Instituto Adolfo Lutz (2008).

As sementes de abóbora foram fornecidas pelo Restaurante Santa Mônica, a região de Matão - SP. As amostras de sementes de abóbora foram inseridas para secagem direta em uma estufa, na temperatura de 105°C por volta de 1 hora. Após atingir a temperatura ambiente, as sementes foram inseridas em um moinho de facas para sua trituração. Foi utilizado o método extração químico por meio de soxhlet e solvente Hexano (95%), para realização da extração do óleo de semente de abóbora.

Após a separação do óleo do solvente, foi pesado a massa em gramas do óleo obtido, para avaliar seu rendimento. Foi realizado um cálculo obtido pela relação entre a quantidade em gramas, de óleo obtido, pela quantidade de sementes trituradas utilizadas na extração, conforme a equação:

A acidez foi determinada por meio da neutralização dos ácidos graxos livres, em solução éter: álcool absoluto (2:1), utilizando uma solução de hidróxido de sódio 0,1M. E a sua composição de ácidos graxos foi determinada por meio de cromatografia gasosa.

5 - Resultados e Discussão

A partir do cálculo obtido do rendimento da extração e das medidas obtidas do óleo de sementes de abóbora foi obtido um rendimento de 15,4%.

Foi encontrado um valor aproximado do índice de acidez para o óleo de semente de abóbora de 75,4 mg NaOH/g, o que não condiz com o valor encontrado na literatura, sendo o valor médio de 2,99 mg KOH/g (Dantas *et al.*, 2019), isto pode ter relação com a metodologia utilizada na extração, pelo longo período de estocagem e/ou pela qualidade da matéria prima, o que confirma que se faz necessário mais estudos sobre essa matéria prima.

Para determinação de ácidos graxos, foram identificados e quantificados os seguintes ácidos graxos: Nãoanóico (C9:0) = 0,70%; Palmítico (C16:0) = 15,70%; Esteárico (C18:0) = 10,90%; Oleico (C18:1) = 32,90%; Linoleico (C18:2) = 38,40%; Gadoleico (C20:1) = 0,70%.

A composição lipídica do óleo das sementes de abóbora apresentou predominância de ácidos graxos insaturados com 72% e 27,30% de ácidos graxos saturados. Os resultados encontrados de ácidos graxos saturados e insaturados batem com os 25,67% de ácidos graxos saturados e 74,33% de insaturados encontrados na literatura (Dantas *et al.*, 2019). Estes resultados favorecem a utilização do óleo para produção de biocombustíveis. Pois, na produção de biodiesel o alto teor de ácidos graxos monoinsaturados na mistura de biodiesel melhora a estabilidade oxidativa e o desempenho a baixas temperaturas do biodiesel, e o teor moderado de ácidos graxos saturados também aumentam a estabilidade oxidativa do biodiesel (GONDIM-TOMAZ *et al.*, 2016).

4 – Conclusões

Os resultados experimentais obtidos do óleo de semente de abóbora, não apresentaram valores favoráveis para o índice de acidez. Isto pode ser resultado de um longo período de estocagem da matéria prima e/ou da metodologia de extração aplicada.

Porém, os valores encontrados na literatura, como rendimento (15,86%); índice de acidez (2,99 mg KOH/g); e sua composição de ácidos graxos, indicam que o óleo de abóbora possui um potencial para ser utilizado na produção de biocombustíveis

Por ser um subproduto do processamento industrial da abóbora, tem-se uma oportunidade de aproveitamento resíduos agrícolas, já que as sementes de abóbora são frequentemente descartadas de modo inadequado. Contudo, é necessário realizar mais estudos detalhados sobre as metodologias empregadas a fim de comparar melhor com a literatura. Concluímos que o óleo da semente de abóbora, é promissor quando comparado a óleos de composição semelhantes, o que justifica um estudo mais aprofundado e detalhado do mesmo.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e a concessão de bolsas de pesquisa.

6 - Bibliografia

CORRÊA, APA *et al.* Perfil de ácidos graxos do óleo de semente de abóboras crioulas (*Cucurbita maxima* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PROCESSAMENTO DE FRUTAS E HORTALIÇAS, 3., 2013, Ilhéus. **Anais Eletrônicos**. Ilhéus: Sociedade Brasileira de Processamento de Frutas e Hortaliças, 2013.

DANTAS, Rebeca de Lima *et al.* **Estudo do processamento das sementes de abóbora: qualidade físico-química e estabilidade oxidativa do óleo**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Processos) – UFCG. Campina Grande, 2019.

IBGE. **Circular técnica: Recomendações técnicas para o cultivo de abóboras e morangas**. Brasília-DF: IBGE, 2020.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.

PROCIDA, Giuseppe *et al.* Chemical composition and functional characterization of commercial pumpkin seed oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 1035–1041, 2013.

DA SILVA, Elga Batista; DA SILVA, Eliane Sena. Aproveitamento integral de alimentos: avaliação sensorial de bolos com coprodutos da abóbora, *Cucurbita Moschata*, L. **Revista verde de agroecologia e desenvolvimento Sustentável**, v. 7, n. 5, p. 29, 2012.

SILVA, Gisele Cristina Rabelo; SOUZA, Grazielle Joice Roberta. Caracterização química e perfil de ácidos graxos do óleo da semente de abóbora cabotia (*Cucurbita Maxima* x *Cucurbita Moschata*) em função do tipo de extração. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 11, n. 1, p. 82-94, 2020.

VERONEZI, C. M. **Avaliação da composição química de óleos extraídos de sementes de abóboras (*cucurbita sp.*)**. 2011. 78f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

GONDIM-TOMAZ, Rose Marry Araújo *et al.* Teor de óleo e composição de ácidos graxos em sementes de diferentes genótipos de algodoeiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.

Extração e caracterização do óleo de coco verde: um descarte industrial pode ser alternativa na produção de hidrocarbonetos sustentáveis?

Thiago C. Falcão (IFSP-Matão, thiago.castanheira@aluno.ifsp.edu.br); Camila F. Amantino (IFSP-Matão); Claudia R.C. S. Tininis (IFSP-Matão); Aristeu G. Tininis (IFSP-Matão)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade*

1 - Resumo

Considerando o significativo aumento da busca por alternativas para o combustível fóssil, os biocombustíveis e bioquerosenes, feitos a partir de óleos vegetais são a esperança para países subdesenvolvidos e ricos em recursos naturais como o Brasil. O coco possui um grande potencial por sua alta produtividade, baixa dependência de solos férteis e possibilidade de favorecer pequenos produtores. O presente trabalho teve como objetivo extrair e avaliar o óleo de coco verde que seria descartado pela indústria, por meio do método de solventes orgânicos utilizando soxhlet, analisar o óleo obtido, rendimento, composição de ácidos graxos e índice de acidez. Os resultados desse estudo demonstraram que as extrações analisadas se mantiveram em um rendimento de 10% da massa extraída. Em relação à composição de ácidos graxos, o óleo apresentou uma prevalência do ácido láurico, como o esperado, representando cerca de 42% da composição lipídica do óleo, e o índice de acidez de 4.46 mgKOH/g.

Palavras-chave: Soxhlet ; Biocombustíveis; Descarte Industrial; Hidrocarbonetos.

2 - Introdução

Após a crise do petróleo, todos os países importadores de petróleo foram prejudicados, principalmente aqueles em desenvolvimento como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade de se obter novas fontes alternativas de energia. Uma das alternativas colocadas em questão foi a utilização de óleo vegetal em substituição ao óleo diesel e ao querosene, pois estes combustíveis poluem menos e têm poder calorífico bastante elevado (Berni *et al.*, 2006).

O óleo de coco é amplamente utilizado na indústria cosmética devido ao alto teor de ácido láurico. O cultivo de coqueiros pode ser feito por pequenos produtores em solos de baixa fertilidade sem perder produtividade, o que poderia promover a inclusão social de populações marginalizadas (Araújo *et al.*, 2009).

Ou seja, o biodiesel feito a partir do óleo de coco pode apresentar um grande potencial sustentável e socioeconômico.

3 – Objetivos

Extração e caracterização do óleo de coco verde de fonte de descarte do comércio, para estudo da viabilidade na produção de hidrocarbonetos a partir de fonte sustentável.

4 - Material e Métodos

A matéria prima foi obtida a partir da coleta de coco verde que seria descartado do comércio, o coco coletado foi devidamente separado de sua biomassa, ralado, secos e pesados, disposto em pacotes feitos com filtro de papel.

A extração do óleo de coco foi realizada com solvente orgânico de acordo com o método modificado de Brum *et al.* (2009). Para tanto, foram adicionados 350 ml de hexano e o pacote de 50 g de coco previamente preparado, ambos foram dispostos no sistema do soxhlet e permaneceram sob o aquecimento de 60 °C durante

1 hora ou 7 ciclos do sifão. Após esse período procedeu-se à separação do solvente através de um aparelho rota vapor à temperatura de 60°C. O óleo obtido foi armazenado em vidro âmbar para futuras análises. Foi analisado o rendimento da extração, o índice de acidez, e a composição dos ácidos graxos foram analisadas a partir da cromatografia a gás (GC) (De Araújo *et al.*, 2004; Correia *et al.*, 2014).

5 - Resultados e Discussão

O óleo de coco foi caracterizado tanto em função de suas principais propriedades físico-químicas, bem como em relação aos seus constituintes químicos. Foi observado um índice de acidez de aproximadamente 5 mgKOH/g, característica está compatível com óleos brutos que não sofreram qualquer processo de refino. Seu rendimento é consideravelmente baixo, a extração apresentou um baixo rendimento, apenas 10% da massa é recuperada em ml, dessa forma é discutível se a extração por solventes orgânicos é a forma mais eficiente e sustentável para extração (De Pinho e Souza, 2018). Assim como outras oleaginosas, o óleo de coco apresentou alto teor do componente ácido láurico, que ocupa quase metade de sua composição, cerca de 40.2% (Correia *et al.*, 2018). Os ácidos láuricos possuem cadeias carbônicas curtas que permitem uma interação mais efetiva com agentes transesterificantes, de modo que pode obter-se um produto com excelentes características físico-químicas para síntese de biodiesel (Lima *et al.*, 2007). A predominância de ácido láurico em grande porcentagem presente no óleo, está de acordo com a literatura consultada (Yuan, Hansen e Zhang, 2005).

4 – Conclusões

A caracterização do óleo apresentou uma predominância na presença de Ácido Láurico (40%). O mesmo também apresentou índice de acidez elevado 5 mgKOH/g, que está em concordância com a literatura (Araújo, Carvalho e De Souza, 2009). O rendimento da extração por sua vez é uma variável a ser trabalhada, analisando formas de extração ou solvente alternativos, como o etanol anidro no lugar do hexano que é uma opção menos agressiva ao meio ambiente e mais barata. Conclui-se que, se tratado o óleo de coco tem um grande potencial para competir com os que já estão no mercado, além de que com políticas públicas para implementação e incentivo do plantio de coco em propriedades de pequenos agricultores o biodiesel pode gerar uma ampla oportunidade econômica e social para o país.

5 – Agradecimentos

CNPq, IFSP, EMBRAPII.

6 - Bibliografia

- ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R.H.R.; DE SOUSA, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (Cocos nucifera L.) Bruto. p. 01-10, 20 maio 2009.
- BERNI, Mauro D.; VALDIR, Sergio. B. O contexto dos biocombustíveis para o transporte rodoviário no Brasil. p. 01-07, 2006.
- BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S.; Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. **Energy & Fuels**, 20, 812-817, 2006.
- BRUM, Aelson Aloir Santana *et al.* Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. **Quim. Nova**, [S. l.], ano 2009, v. Vol. 32, n. No. 4, p. 849-854, 20 jul. 2006.
- CORREIA, Iara Michelle Silva *et al.* Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus* L.) e Coco (*Cocos nucifera* L.) produzidos no Nordeste brasileiro. **Scientia plena**, v. 10, n. 3, 2014.
- DE ARAÚJO, Joabson Borges *et al.* Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini-prensa laboratorial. **2º Congresso Brasileiro de Mamona**, [S. l.], p. 1-4. 2004.
- DE PINHO, A. P. S.; SOUZA, A. F. EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO (*Cocos nucifera* L.). **Biológicas & Saúde**, v. 8, n. 26, 9 maio 2018.

LEMES, Murilo R.. Extração do óleo de gergelim.p. 01-37, 19 jul. 2018.

LIMA, J. R. de O. *et al.*, Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.600-603, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO).

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. **Fuel**, 943-950, 2005.



Estudo de técnicas de preparo para obtenção de óleo de café a partir de borra de café visando produção de biodiesel

Júlio P. Maia (IFSP-Matão, maia.julio@ifsp.edu.br); Camila F. Amantino (IFSP-Matão); Claudia R.C. S. Tininis (IFSP-Matão); Aristeu G. Tininis (IFSP-Matão)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

A demanda energética no mundo tem aumentado rapidamente, com isso a busca por fontes alternativas para produção de energia que se tornou um assunto recorrente. Além disso a diminuição de fornecimento e por consequência o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, faz com que esse assunto ganhe ainda mais relevância mundial. Outro assunto muito abordado é a sustentabilidade e a diminuição de resíduos descartados na natureza. O Brasil é o maior produtor e exportador de café e segundo maior consumidor do mundo. A produção e consumo do café gera mais de 50% em massa de resíduo, além disso a borra de café é rica em lipídios o que a torna muito atraente no setor energético. Diante disso este trabalho teve como objetivo a adequação e melhoramento da borra de café, para extração de óleo para produção de biocombustíveis, os resultados obtidos foram bastante promissores, além de reduzir a acidez em 60% com a classificação granulométrica da borra de café, também foi observado a redução de 30% da acidez quando tratada com as cinzas produzidas a partir da borra após a extração com solvente. Os resultados são bastante promissores, e podem ser aplicados a outras matérias primas, além de reduzir significativamente a produção de resíduos proveniente da produção e consumo do café.

Palavras-chave: Biodiesel; Borra de Café; Resíduos Industriais; Acidez

2 - Introdução

O Brasil é um dos maiores consumidores de café e o maior produtor do mundo, cerca de 50% em massa do café produzido se torna resíduo, isso faz com que estratégias de reaproveitamento desses resíduos seja de grande importância e interesse industrial. (Campos-Vega *et al.*, 2015)

A borra de café é um resíduo não comestível, e possui um rendimento de aproximadamente 15% de óleo, que pode ser utilizado para produção de biocombustíveis, além disso suas propriedades antioxidante pode melhorar a estabilidade do biodiesel quando comparada a outras fontes (Goh *et al.*, 2020).

Este trabalho busca apresentar técnicas para a redução do índice de acidez do óleo de café que sejam mais sustentáveis para a produção de biodiesel com este óleo, com a eliminação da etapa de esterificação e a redução de descarte de produtos químicos e resíduos do processo.

3 – Objetivos

Desenvolvimento e caracterização metodologias para melhoramento de matérias primas para extração de óleos usados para produção de biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

A borra de café para a produção de biodiesel foi recolhida em variados estabelecimentos comerciais na cidade de Matão, todas resultantes de processos de infusão a pressão em máquinas de café expresso. O primeiro tratamento submetido ao recolher a borra de café consiste em uma secagem a 70°C, durante 5 horas em bandejas de fundo fechado com altura de borra de café entre 0,5cm e 1 cm.

Seguindo-se à secagem a borra de café foi submetida a um processo de separação granulométrica com o objetivo de recolhimento de frações com tamanho de partícula de 10 mesh a 32 mesh. Uma sequência de peneiras intermediárias foi montada num sistema de vibração. O sistema de separação granulométrica se constituiu de peneiras de 10, 14, 20, 30 e 32 mesh, com um prato fechado como último estágio, em uma base de vibração ajustada para 20 minutos (Magalhães *et al.*, 2022).

A borra de café classificada com tamanho de partícula entre 10 e 28 mesh foi submetida a extração por hexano em dois equipamentos soxlet ; cada um destes equipamentos teve 50 g de borra de café classificada em seus cartuchos de soxlet. O volume de solvente em cada um dos equipamentos foi de 340mL. Os equipamentos operaram com extração a quatro ciclos (quatro retornos de solvente com extrato através do sifão do equipamento).

Para a produção de adsorvente a partir de borra de café pós extração, a borra de café dentro dos cartuchos dos soxlet passou por outros 3 ciclos no equipamento, sendo então retirada dos cartuchos e então fracionada em 6 cadinhos para calcinação em mufla, por 5 horas a 500°C; ao fim do processo, quando a temperatura estava por volta de 150°C, os cadinhos foram retirados e completaram o resfriamento dentro de dessecadores (Suryandari and Kusuma, 2021).

O processo de adsorção foi conduzido por contato direto de óleo de café com adsorvente, em shaker com temperatura em torno de 75°C e agitação de 150 rpm, por 30 minutos. A quantidade de adsorvente utilizado no tratamento do óleo de café foi de 20% (m/m).

A composição do óleo de café foi analisada por cromatografia gasosa.

O índice de acidez em ambos processos foi determinado de acordo com as diretivas do Instituto Adolpho Lutz (SÃO PAULO, IAL, 2010)

5 - Resultados e Discussão

A classificação conduzida pelo arranjo de peneiras de acordo com o arranjo descrito apresentou a distribuição granulométrica por % massa a seguir: peneira 10 mesh - 1%; 14 mesh - 2%; 20 mesh - 45%; 30 mesh - 28%; 32 mesh - 17% ; fundo - 6%

A extração por equipamento soxlet teve um rendimento médio de extração de 4,80% (móleo / mborra_café), com apenas 4 ciclos de extração e a recuperação do solvente foi de 61,42% (vsolvente_fresco/ vrecuperado). O índice de acidez médio com o uso da borra de café com classificação granulométrica foi de 12,05 mgKOH/góleo, sendo que o índice de acidez com a borra de café sem classificação prévia foi de 34,04 mgKOH/góleo, o que representa uma redução de 66,57%.

As cinzas produzidas a partir da borra de café foram aplicadas ao óleo de café extraído sem classificação granulométrica prévia da borra do café, tendo o óleo após esse tratamento apresentado um índice de acidez de 22,86 mgKOH/góleo, que se traduz em uma redução de 32,75%. Com isso estudos futuros irão avaliar a junção das técnicas de melhoramento da matéria prima, onde será empregado as cinzas da borra de café no óleo extraído barra de café classificada granulométricamente.

A análise dos ácidos graxos apresentou a composição: 1,9% de ác. caprílico; 32,5% de ác. palmítico; 9,5% de ác. esteárico; 10,5% de ác. oléico; 40,9% de ác. linoleico; 0,9% de ác. linolênico e 3,7% de ác não anóico. Vale destacar que a maior predominância se dá pelo ácido palmítico e de ácido linoleico, que são ácidos de cadeias compostas por 16 e 18 carbonos respectivamente o que são ácidos de cadeia relativamente curtas. Com isso há uma maior eficiência para produção de biocombustíveis (Meneghetti *et al.*, 2013)

6 – Conclusões

Podemos concluir que a classificação granulométrica reduziu significativamente o índice de acidez do óleo de café, além disso a utilização das cinzas produzidas com a borra de café após a extração e a utilização no óleo de café não classificado também teve uma redução significativa de 32%, com isso se faz necessário a junção das duas técnicas com o objetivo de reduzir ainda mais o índice de acidez do óleo extraído da borra de café, para que melhore e reduza os custos da produção do biodiesel, onde não será necessário a esterificação previa a transesterificação.

Outro ponto muito importante a se destacar foi a reutilização da borra de café utilizada na extração para produção das cinzas utilizadas no processo de neutralização, com isso a uma redução ainda maior do descarte desse resíduo.

O perfil de ácidos graxos foi satisfatório sendo as maiores predominâncias ácido palmítico e de ácido linoleico. O que demonstra um futuro promissor da utilização dessa matéria prima para produção de biodiesel e ou outros biocombustíveis sustentáveis.

7 – Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, e Embrapii pelo suporte tecnológico e financeiro a este trabalho.

8 - Bibliografia

Campos-Vega, R., Loarca-Piña, G., Vergara-Castañeda, H. A., and Dave Oomah, B. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends Food Sci. Technol** 2015. 45, 24–36. doi:10.1016/j.tifs.2015.04.012.

EMBRAPA. **Artigo - Consumo interno dos Cafés do Brasil atinge 21,7 milhões de sacas no período acumulado de doze meses.** Indicadores da indústria de café 2023.

Goh, B. H. H., Ong, H. C., Chong, C. T., Chen, W. H., Leong, K. Y., Tan, S. X., *et al.* Ultrasonic assisted oil extraction and biodiesel synthesis of Spent Coffee Ground. **Fuel**, 2020 261, 116121. doi:10.1016/j.fuel.2019.116121.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos.** 4ª ed. (1ª Edição digital), pp. 595-597, 2008. 1020 p.

Magalhães, B. L. da S., Vaz, M. R. F., Nascimento, S. C. C., Brasil, D. do S. B., Campos, I. G., and Ribeiro, L. A. D. Caracterização e extração do óleo da borra de café por diferentes solventes. **Conjecturas**, 2022. 22, 1101–1112. doi:10.53660/conj-2105-2u16.

Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., and Brito, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Rev. Virtual Química** 2013, 5, 63.

Suryandari, E. T., and Kusuma, H. H. The synthesis of javanese bamboo charcoal for purifying cooking oil. **IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.** 2021. doi:10.1088/1742-6596/1796/1/012107.

Extração e caracterização óleo de semente de manga: uma possível alternativa para produção de biocombustíveis de fontes sustentáveis

Gabriel R. Almeida (IFSP-Matão, gabriel.rz.almeida@hotmail.com); Camila F. Amantino (IFSP-Matão); Ana Júlia C. R. Oliveira (IFSP-Matão); Daniel Thomaz (UNIARA), Claudia R.C. S. Tininis (IFSP-Matão); Aristeu G. Tininis (IFSP-Matão)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade*

1 - Resumo

A demanda energética no mundo tem aumentado rapidamente, com isso a busca por fontes alternativas para produção de energia que se tornou um assunto recorrente. Além disso a diminuição de fornecimento e por consequência o aumento dos preços dos combustíveis fósseis, faz com que esse assunto ganhe ainda mais relevância mundial. Outro assunto muito abordado é a sustentabilidade e a diminuição de resíduos descartados na natureza. O Brasil se destaca como um dos maiores produtores e exportadores de alimentos. No entanto, uma parcela significativa dessa produção acaba se tornando resíduo, representando aproximadamente 10% da capacidade total produzida. Com isso o óleo da semente de manga apresenta-se como uma alternativa promissora na produção de biocombustíveis. Apesar do seu baixo rendimento, aproximadamente 12%, quando comparado a soja 54%, por se tratar de um resíduo industrial, e não de uma planta cultivada, a utilização do óleo extraído do caroço de manga se mostra atrativo e considerável. Este estudo aborda a extração de óleo de caroço de manga, com objetivo de ser obter biodiesel e ou hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Biodiesel; Óleo de Manga; Resíduos Industriais

2 - Introdução

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores e exportadores de alimentos. No entanto, uma parcela significativa dessa produção acaba se tornando resíduo alimentar, totalizando cerca de 26 milhões de toneladas por ano, o que representa aproximadamente 10% da capacidade total produzida. É importante ressaltar que esses resíduos alimentares possuem um alto valor nutricional (CEDES, 2018) em que aborda as principais questões levantadas ao longo do estudo. O trabalho resultou na apresentação de projeto de lei que visa instituir a Política Nacional de Educação Alimentar e Nutricional do Consumidor e de indicação ao Poder Executivo, propondo a formulação do Plano Nacional de Armazenagem de Grãos, com ênfase no armazenamento em nível de fazenda. Nos capítulos seguintes, especialistas de universidades, do governo, de empresa de pesquisa, da iniciativa privada e de organizações não governamentais analisam o problema sob diferentes enfoques, e elenca três conjuntos de ações a serem implementados de forma sequencial com objetivo de reduzir PDA. "Experiências internacionais no combate a perdas e desperdício de alimentos", da consultora da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO). De acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, a nível global estima-se que aproximadamente 33% dos alimentos produzidos se tornam resíduos alimentares. Esse volume considerável poderia ser direcionado para outros fins, contribuindo para a redução do desperdício e promovendo a utilização sustentável dos recursos disponíveis (FAO *et al.*, 2018).

Uma abordagem promissora é a extração de óleos a partir desses rejeitos, como por exemplo, semente de manga, para produção de biocombustíveis (Vijayaraj and Sathiyagnanam, 2016; Rami Reddy *et al.*, 2021).

3 – Objetivos

Extrair e caracterizar óleo da semente de manga proveniente de descarte da indústria alimentícia, a fim de avaliar a viabilidade da produção de biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

A extração de óleo das sementes de manga foi realizada com o equipamento *soxhlet* utilizando o hexano como solvente e 65°C. A determinação do índice de acidez (ASTM D-664) será realizada com todos os óleos obtidos após a destilação. O procedimento consistirá em titular as amostras de óleo com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 mol/L. Para determinação do teor AG trans nos óleos de manga, será utilizada a metodologia oficial recomendada pela American Oil Chemist's Society AOCs Ce 1f-96: "Determination of cis- and trans- Fatty Acids in Hydrogenated and Refined Oils and Fats by Capillary GLC, Reapproved 1997 • Revised 2002" com algumas adaptações no programa de temperatura. As análises serão executadas em um cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama (FID). As condições de trabalho serão: injeção com split/spitless operado com uma razão de split de 1:100 e coluna capilar HP-88 (88% Cianopropylaryl 60 m x 0,250 mm d.i x 0,20 µm de filme), hélio como gás de arraste na vazão de 1 mL/min, temperatura do injetor de 260°C, temperatura do forno em 140°C por 5 min, programa de temperatura em 4°C/min até 240°C, onde foi mantido por 10 min. A identificação dos picos cromatográficos dos ésteres metílicos das amostras será obtida por comparação do tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos (AOCs, 1996).

5 - Resultados e Discussão

O rendimento da extração do óleo da semente de manga foi de aproximadamente 5,45%, cerca de 60% menor que a teórica, no entanto um fator que não foi levado em consideração foi a temperatura do processo sendo o teórico de 58°C e a temperatura experimental foi de 65°C o que pode ser um fator para diminuição na eficiência (Ohale *et al.*, 2022).

O perfil de ácidos graxos foi de : 6,6% ácid. palmítico, 44,1% ácid. esteárico, 42,7% ácid. Oleico, 3,8% ácid. linoleico, 0,2% ácid. Nãoanoico, 2,2% ácid. Araquidic, o que condiz com a literatura (Awolu and Manohar, 2019)

O índice de acidez foi de 41,1 mg de KOH, uma acidez elevada (Ohale *et al.*, 2022), não esperada para o óleo de manga que é composto predominantemente por , 44,1% ácid. esteárico, 42,7% ácid. oleico o que não caracteriza uma acidez elevada por serem ácidos saturados e monoinsaturados, o que leva a crer que a matéria prima deve passar por um tratamento prévio para melhoramento da extração do óleo, sendo ainda possível utilizar metodologias que podem ajudar a diminuir esse problema (Suryandari and Kusuma, 2021).

No entanto quando falamos sobre produção de biocombustíveis avançados como o combustível sustentável de aviação (SAF), um ponto crucial é a composição do óleo da semente de manga, que é predominantemente por C18 o que sugere uma diminuição no custo da produção uma vez que não é necessário a etapa de craqueamento após a reação de desoxigenação. Na literatura encontramos estudos com óleos de composição semelhante ao de semente de manga, como por exemplo o óleo de macaúba (Silva *et al.*, 2016; de Barros Dias Moreira *et al.*, 2020) is native to Central and South America and is not exploited for food purposes. Its oils have been noted as an important alternative for the production of biofuels, especially for aviation. This study investigated deoxygenation catalysed by 5% w/w of palladium on charcoal (Pd/C).

Estudos futuros irão avaliar a utilização do óleo de semente de manga para produção de SAF.

4 – Conclusões

Com isso podemos concluir a utilização do óleo de semente de manga proveniente de descarte da indústria alimentícia é promissor, uma vez que a sua composição favorece a produção de biocombustíveis avançados .

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, e Embrapii pelo suporte tecnológico e financeiro a este trabalho.

6 - Bibliografia

- Awolu, O. O., and Manohar, B. (2019). Quantitative and qualitative characterization of mango kernel seed oil extracted using supercritical CO₂ and solvent extraction techniques. *Heliyon* 5, e03068. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e03068.
- CEDES (2018). *Estratégias para redução de perdas e desperdício de alimentos*. Available at: <http://bd.camara.gov.br/bd/handle/bdcamara/36779#>.
- de Barros Dias Moreira, J., Bastos de Rezende, D., and Márcia Duarte Pasa, V. (2020). Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. *Fuel* 269, 117253. doi:10.1016/j.fuel.2020.117253.
- FAO, FIDA, UNICEF, PMA, and OMS (2018). *El estado de la seguridad alimentaria y la nutrición en el mundo: fomentando la resiliencia climática en aras de la seguridad alimentaria y la nutrición*. Available at: <https://hdl.handle.net/11537/27978>.
- Ohale, P. E., Nwajiobi, O. J., Onu, C. E., Madiebo, E. M., and Ohale, N. J. (2022). Solvent extraction of oil from three cultivars of Nigerian mango seed kernel: Process modeling, GA - optimization, nonlinear kinetics and comparative characterization. *Appl. Food Res.* 2. doi:10.1016/j.afres.2022.100227.
- Rami Reddy, S., Murali, G., Ahamad Shaik, A., Dhana Raju, V., and Sreekara Reddy, M. B. S. (2021). Experimental evaluation of diesel engine powered with waste mango seed biodiesel at different injection timings and EGR rates. *Fuel* 285, 119047. doi:10.1016/j.fuel.2020.119047.
- Silva, L. N., Fortes, I. C. P., De Sousa, F. P., and Pasa, V. M. D. (2016). Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel* 164, 329–338. doi:10.1016/j.fuel.2015.09.081.
- Suryandari, E. T., and Kusuma, H. H. (2021). The synthesis of javanese bamboo charcoal for purifying cooking oil. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 1796. doi:10.1088/1742-6596/1796/1/012107.
- Vijayaraj, K., and Sathiyagnanam, A. P. (2016). Experimental investigation of a diesel engine with methyl ester of mango seed oil and diesel blends. *Alexandria Eng. J.* 55, 215–221. doi:10.1016/j.aej.2015.12.001.

Perspectiva para a produção de bioquerosene no Brasil pela rota *Alcohol-to-Jet* (ATJ) a partir dos avanços na produção nacional de etanol de segunda geração (E2G) e hidrogênio verde (H2V)

Gabriel Rezende de Almeida (IFSP, gabriel.rez.almeida@gmail.com); Igor Augusto Boer dos Santos (IFSP, i.augusto@aluno.ifsp.edu.br); Camila Amantino; Aristeu Gomes Tininis

Área 1: Insumos.

1 - Resumo

O setor de aviação contribui com cerca de 2,6% das emissões dos gases de efeito estufa (GEE) no mundo. A partir de 2027, o programa CORSIA exige a redução das emissões de GEE pelas operadoras aéreas domésticas, o que impulsionou a corrida pelo desenvolvimento do Combustível Sustentável de Aviação (SAF). Os dados apresentados nesse trabalho para a construção de uma perspectiva forem coletados através de uma revisão bibliográfica em artigos e trabalhos relacionados ao tema, e das próprias empresas que aqui serão citadas. A rota ATJ utiliza isobutanol e, preferencialmente, E2G como matéria-prima para produção da bioquerosene de aviação (BioQAV). O processo produtivo de açúcar e etanol de primeira geração gera milhões de toneladas de resíduos lignocelulósicos, fator fundamental para que o Brasil se tornasse o único país a produzir E2G em escala comercial, consolidando-o como líder no potencial da rota ATJ. Analisando a viabilidade para utilização de H2V na operação de hidrogenação da rota ATJ, ficou constatado ainda não ser uma alternativa economicamente viável, pois os custos para produção do insumo pelas tecnologias atuais superam o valor de mercado do mesmo, devido aos custos atuais para geração de energia por fontes renováveis, como solar e eólica, serem altos.

Palavras-chave: Combustível Sustentável de Aviação; Gases do Efeito Estufa; Resíduos Lignocelulósicos.

2 - Introdução

O setor de aviação é responsável cerca de 2,6% das emissões anuais de CO₂ (Escalante, 2022). O Combustível Sustentável de Aviação (SAF) surge como uma opção para mitigar essas emissões. O Brasil é visto como uma das principais potências para produção de BioQAV pela rota ATJ, devido à alta quantidade de matéria prima disponível e tecnologias avançadas na produção de etanol (RSB & Agroicone, 2021).

3 – Objetivos

Contextualizar a viabilidade para produção de BioQAV pela rota ATJ a partir dos avanços nacionais na produção de E2G e H2V.

4 - Material e Métodos

Para a elaboração desse trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica em artigos científicos publicados em revistas renomadas como *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Pesquisa Fapesp e *Wiley-VCH*. Também foi conduzida uma análise da legislação atualmente vigente no Brasil e no mundo. Os dados foram colhidos e resumidos, de modo que contextualizasse o cenário atual da rota ATJ e as perspectivas futuras.

5 - Resultados e Discussão

A Organização Internacional De Aviação Civil (ICAO) lança em 2016 o programa CORSIA, estabelecendo como obrigatório, a partir de 2027, um percentual anual mínimo (ver Tabela 1) de redução da emissão dos GEE em operações domésticas pelos operadores aéreos (Vinhado, 2024). Atrelado a esse objetivo, o setor de aviação brasileiro busca reduzir até 2030 até 5% da emissão de CO₂ (Jones, 2024).

Ano	2027	2030	2034	2037
% mínimo	1%	3%	7%	10%

A rota ATJ consiste na produção de BioQAV utilizando álcoois como matéria prima, através de uma série de processos: desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento. Em 2016, foi homologada na norma ASTM D-7566 o processo de produção de BioQAV pela rota ATJ-SPK. Janeiro de 2024 é marcado pelo início da operação da primeira planta para produção de BioQAV pela rota ATJ em escala industrial, pela empresa americana *LanzaJet* (*LanzaJet*, 2024). Utilizando etanol brasileiro como matéria prima, o início das operações representa um marco para o setor.

A Raízen inaugura em 2023 sua segunda planta para produção de E2G em escala industrial. Localizada na cidade de Guariba-SP, é atualmente a maior usina do gênero no mundo. As perspectivas da empresa é possuir 20 plantas em operação até o ano de 2030, com uma produção estimada de 1,6 bilhão de litros (Raízen, 2023).

O processo produtivo de açúcar e etanol gera no Brasil cerca de 61,4 milhões de toneladas de resíduos, divididos entre bagaço e palha. A estimativa é que essa quantidade de resíduos possa produzir até 6,48 bilhões de litros de BioQAV pela rota ATJ (RSB & Agroicone, 2021). A ampla disponibilidade de matéria prima para produção de E2G, em conjunto com tecnologias já avançadas na produção do biocombustível, tornam o Brasil o país com o maior potencial no mundo para produção de SAF pela rota ATJ (RSB & Agroicone, 2021).

A produção de BioQAV partindo do isobutanol se mostrou ser 34% mais econômica se comparada com o etanol, devido à capacidade do álcool de desidratar a temperaturas e pressões mais baixas, e maior facilidade de oligomerização. No entanto, o custo para o processo de hidrogenação e a quantidade de hidrogênio utilizada para ambos os álcoois são os mesmos. Isso implica que ao baratear a tecnologia na produção de H₂V, ambos os custos serão impactados a partir do mesmo estudo. Contudo, vale ressaltar que cerca de 80% do custo final para produção de BioQAV está contido na etapa de produção dos álcoois (Geleynse, et. al, 2018).

A produção de H₂V, uma alternativa promissora para a redução das emissões de carbono, assim como as SAFs, visa proporcionar uma alternativa viável no cenário atual, com expectativas de crescimento significativas, impulsionadas pela necessidade de descarbonização global. A Agência Internacional de Energia (IAE) classifica o hidrogênio em 10 cores diferentes, onde cada uma representa uma rota de produção e quantidade de CO₂ emitida em cada uma delas. Os mais conhecidos são o hidrogênio cinza, originado da reforma a vapor do gás natural (SMR); o azul, também originado da SMR, porém o CO₂ produzido no processo é capturado e destinado para um fim específico. E o verde, produzido da eletrólise da água utilizando energia elétrica gerada por fontes renováveis, como solar e eólica (Chiappini, 2023). Segundo a IEA, o custo para produção de hidrogênio por quilograma é descrito na tabela abaixo:

Hidrogênio	Cinza	Azul	Verde
Custo (US\$/Kg)	1,00	2,30	3,00 – 8,00

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 87% do hidrogênio produzido no Brasil atualmente provém da reforma do gás natural (cinza), e é destinado para a especificação de combustíveis em refinarias (EPE, 2022).

A expectativa da Agência Internacional de Energia Renovável (Irena) é que o H₂V se torne competitivo economicamente com o azul até o ano de 2030, e se aproxime do cinza no decorrer da próxima década (Zaparolli, 2022). O maior desafio para a produção de H₂V está contido no custo da geração de energia. Aliado a alta demanda

de eletricidade para o processo de eletrólise, a geração de energia representa de 30-60% do custo total da produção, variação causada pelo local onde é produzido e a fonte de energia utilizada na eletrólise (Zaparolli, 2022).

A produção de H2V no Brasil ainda está em processo de desenvolvimento, porém com perspectivas positivas para o futuro. O Complexo de Pecém, localizado no Ceará, estuda a viabilidade econômica para a instalação de uma planta industrial para a produção de H2V em escala comercial. O objetivo é que a construção se inicie no ano de 2025 e atinja um milhão de toneladas até 2030 (Pecém, 2023).

6 – Conclusões

As metas obrigatórias estabelecidas para a redução dos GEE no setor de aviação, a partir de 2027, faz com que a corrida pela viabilidade da produção das SAFs se intensifique. Paralelamente, a inauguração da primeira planta industrial para produção de BioQAV pela rota ATJ no mundo, aliada a ampla disponibilidade de matéria-prima no Brasil, e plantas industriais em operação produzindo E2G de maneira comercial, tornam as perspectivas promissoras para a instalação do processo produtivo no país. Por outro lado, quando analisada da perspectiva da produção de H2V, a rota ATJ pode enfrentar alguns desafios, pois ainda se faz necessário alguns estudos para que o insumo se torne economicamente viável, principalmente visando o barateamento da geração de energia eólica e solar.

7 – Agradecimentos

RBQAV, IFSP – Câmpus Matão.

8 - Bibliografia

Escalante, E. S. R., et. al. **Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 153, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111716>

RSB & Agroicone (2021). **Disponibilidade de matéria-prima para combustível sustentável de aviação no Brasil: desafios e oportunidades.** Roundtable on Sustainable Biomaterials, Suíça.

Vinhado, F. S. **Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF): novos desafios para a regulação.** Disponível em: <https://www.gov.br/anp>.

Jones, F. Na trilha do combustível renovável, Pesquisa FAPESP, 337º Edição. p. 65-67p, 26 fev. 2024. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br>.

LanzaJet. **LanzaJet Celebrates Grand Opening of Freedom Pines Fuels Plant, the World's First Ethanol to Sustainable Aviation Fuel Production Facility**, 2024. Disponível em: <https://www.lanzajet.com/news-insights>.

Raízen S.A. **Comunicado ao mercado: comercialização de etanol de segunda geração ("E2G") com receita mínima de eur 3,3 bilhões e programa de investimentos em 5 novas plantas.** 07 nov. 2022. Disponível em: <https://api.mziq.com/mzfilemanager>.

Geleynse, S. et. al. **The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation.** *ChemSusChem*, v. 11. p. 3728-3741p, 9 nov. 2018. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801690>

Chiappini, G. **Hidrogênio verde, azul, cinza: entenda o que cada cor significa e as perspectivas de desenvolvimento.** Agência EPBR. 12 out. 2023. Disponível em: <https://epbr.com.br>.

Brasil, MME, EPE. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2031 / Ministério de Minas e Energia.** EPE. Brasília: MME/EPE, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/>.

Zaparolli, D. **Hidrogênio verde no horizonte.** Pesquisa FAPESP, 314º Edição. P. 65-67p, abr. 2022. Disponível em: revistapesquisa.fapesp.br.

Hidrogênio verde: Governo do Ceará e Grupo Jepri assinam memorando com projeção de cerca de € 3,3 bilhões em investimento. **Pecém**, São Gonçalo do Amarante, 25 nov. 2023. Disponível em: <https://www.complexodopecem.com.br>.

Os desafios da utilização de biogás como fonte de gás de síntese para a produção de BioQAV

Tatiane Caroline Ferrari (UFPR, tatiane.ferrari@ufpr.br); Arion Zandoná Filho (UFPR); Marcos Lúcio Corazza (UFPR); Helton José Alves (UFPR); Luiz Pereira Ramos (UFPR)

Área 1: Insumos.

1 - Resumo

O biogás, produzido pela digestão anaeróbia da biomassa, é uma valiosa fonte de energia renovável. Sua produção já vem sendo combinada com a geração de energia e calor, mas a eficiência na combustão é relativamente baixa. Transformá-lo em biocombustíveis líquidos ou gasosos surge como alternativa para valorizar a sua cadeia de produção e, ao mesmo tempo, substituir processos convencionais baseados em combustíveis fósseis. Tal alternativa está baseada na produção de gás de síntese via tecnologias de reforma e sua conversão a combustíveis sintéticos como o bioquerosene de aviação (BioQAV) via síntese Fischer-Tropsch (FT). No entanto, esses processos ainda enfrentam desafios. A composição variável do biogás e a necessidade de sua purificação, limitações na capacidade operacional de biodigestores e gargalos em relação à conversão catalítica, além de custos associados ao armazenamento e transporte, são desafios que ainda precisam de atenção para a comercialização dessa rota tecnológica. Superar esses desafios requer esforços colaborativos entre governos, indústria e instituições de pesquisa para avançar em direção a uma aviação civil mais sustentável.

Palavras-chave: Biogás; Reforma; gás de Síntese; Síntese Fischer-Tropsch; BioQAV.

2 - Introdução

O biogás produzido pela digestão anaeróbia da biomassa é uma valiosa fonte de energia renovável. Por exemplo, o biogás poder ser diretamente utilizado como combustível para a produção combinada de calor e energia em pequena e média escala. Entretanto, o processo de combustão apresenta baixa eficiência [1]. Por outro lado, a conversão do biogás em biocombustíveis líquidos ou gasosos surge como uma alternativa aos processos convencionais baseados em combustíveis fósseis. Isso porque o biogás apresenta CH₄ e CO₂ como seus principais componentes, e estes podem ser convertidos em gás de síntese de acordo com um processo tecnológico de reforma do biogás (a vapor, oxidação parcial, autotérmica e seca).

O potencial de produção de biogás pelo setor sucroenergético brasileiro pode chegar a 21,1 bilhões de m³/ano (48%), seguido de outros setores como a produção de proteína animal (14,2 bilhões de m³/ano), a produção agrícola (6,6 bilhões de m³/ano) e os processos de saneamento de água (2,2 bilhões de m³/ano) [2].

O gás de síntese obtido da reforma do biogás é composto principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio e apresenta uma razão molar H₂/CO em torno de 2, o que é apropriado para a produção de combustíveis líquidos através da síntese FT. Isso é importante pois, nessa rota, a adição de hidrogênio só é realizada para possíveis correções de razão molar (ou seja, não necessita de grandes quantidades de hidrogênio verde para a produção do BioQAV) [3]. Além disso, este processo de transformação de biogás pode ser acoplado a um esquema de ciclo combinado para coproduzir eletricidade e tornar-se autossuficiente em energia [4,5].

A utilização do biogás como fonte de gás de síntese para a produção de BioQAV por meio da rota FT se torna ainda mais interessante por não empregar matéria-prima associada ao setor alimentício (como é o caso da rota HEFA), pois está baseada na utilização de resíduos de processo de alto impacto ambiental [3]. Mesmo assim, essa rota ainda enfrenta alguns desafios para ser implantada em larga escala.

3 – Objetivos

Este artigo examina os principais desafios da utilização de biogás como fonte de gás de síntese para Síntese de FT, visando a produção de BioQAV.

4 -Análise e Discussão

Uma grande variedade de biomassa pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biogás. Como exemplo, pode-se citar resíduos alimentares, a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, lamas de esgoto, resíduos da produção intensificada de proteína animal, dentre outros. Porém, essa grande variação do tipo de matéria orgânica faz com que a composição do biogás obtido também seja variável, apresentando-se assim entre 35 a 75% de CH₄ e 25 a 55% de CO₂ [1,3].

Além da diversificação da matéria-prima induzir à produção de biogás de composição variada, o gás gerado também pode apresentar contaminantes como vapor de água, sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃), siloxanos e compostos aromáticos [4,5]. A presença dessas impurezas prejudica a qualidade do biogás obtido e a sua aplicação em processos de síntese. Isso porque esses outros compostos, embora presentes em concentrações muito baixas, podem causar o envenenamento de sistemas catalíticos de conversão e gerar problemas de manutenção devidos a incrustações e corrosão. Por esse motivo, é necessário introduzir um sistema de purificação para remover essas impurezas. No entanto, é importante ressaltar que, no processo de conversão de biogás em BioQAV, o CO₂ não é considerado uma impureza, pois assume papel importante na reação de deslocamento gás-água, que favorece a formação de H₂ in situ [3].

Os sistemas tradicionais de purificação são onerosos e podem gerar poluentes secundários. Tais sistemas podem envolver separadores de líquidos, filtros, compressores e secadores, cuja complexidade é dependente do teor de impurezas e da qualidade exigida para o produto. O método mais eficiente de purificação de biogás envolve o uso de membranas. Entretanto, o custo operacional muitas vezes inviabiliza a transferência dessa tecnologia do laboratório para a produção industrial [5]. Assim, o processo de purificação pode representar um desafio importante para a produção de BioQAV a partir de biogás, especialmente se comparado a fontes de gás de síntese mais convencionais como o gás natural.

Outra problemática é a velocidade de geração de biogás, que se refere à eficiência com que os organismos digerem a matéria orgânica para produzir biogás em um biodigestor [1,4]. Instabilidades na taxa de produção de biogás pode limitar a quantidade de matéria-prima a ser processada e, conseqüentemente, a quantidade de biogás produzido, resultando em redução na oferta de gás de síntese para alimentar o processo.

Em muitos casos, principalmente nos biodigestores de resíduos da produção agropecuária, as instalações são de pequeno porte e apresentam uma capacidade limitada, incapazes de processar grandes volumes de matéria-prima [4]. Isso pode restringir a quantidade de biogás disponível e, portanto, comprometer a produção continuada de BioQAV.

Apesar do grande conhecimento adquirido após anos de existência do processo FT, os catalisadores utilizados para esse fim ainda enfrentam grandes desafios. Dentre eles, vale citar os custos de produção e a baixa seletividade para produtos de alta massa molar. A síntese de FT é tradicionalmente catalisada por metais de transição, como cobalto, ferro e rutênio, que são caros e de disponibilidade limitada, baseada em processos de extração de alto impacto socioambiental. O tamanho das partículas metálicas e limitações de difusão em suportes porosos também são fatores que influenciam diretamente na seletividade dos produtos de síntese FT que precisam ser otimizados para aumentar o rendimento da reação [3].

Outra questão importante é o armazenamento do biogás, que pode ser realizado em tanques pressurizados ou não pressurizados. Tanques não pressurizados são mais simples e mais baratos, mas ocupam espaços maiores e o biogás armazenado tem uma densidade energética inferior. Tanques pressurizados são uma solução para esses problemas, embora impliquem em maiores investimentos e, portanto, no custo de produção do gás de síntese e do BioQAV dele derivado. Porém, esse processo pode ser vantajoso. Nem sempre será possível instalar uma unidade de reforma e de síntese FT no mesmo local onde se encontram os biodigestores, principalmente quando esses forem de pequeno ou médio porte. Assim, será necessário transportar o biogás até as unidades de conversão. Isso oferece desafios logísticos importantes, como a disponibilidade de infraestrutura e modais adequados para transporte a longas distâncias. Na Europa existe uma rede de gasodutos com enorme capacidade

de armazenamento e distribuição que pode ser utilizada para o biogás. Mas, no Brasil, essa infraestrutura é praticamente inexistente. No entanto, o país possui uma ampla e muito bem estruturada rede de envase e distribuição de GLP, que pode ser adaptada à distribuição de biogás [5].

A viabilidade econômica do uso de biogás para a produção de BioQAV é dependente da superação dos desafios relacionados a questões tecnológicas e de logística. Porém, a superação dessas barreiras permitirá a descentralização da produção de BioQAV, gerando impactos econômicos socioambientais relevantes para o estado do Paraná e para o Brasil.

4 – Conclusões

A utilização de biogás como fonte de gás de síntese para a produção de BioQAV ainda enfrenta uma série de desafios, desde sua composição variável, presença de impurezas, questões logísticas e aspectos econômicos relacionados ao transporte e ao armazenamento. Mas a crescente demanda por fontes de energia sustentáveis, o impacto ambiental do acúmulo de resíduos e a necessidade de se abater as emissões de CO₂ da aviação civil tornam essa uma alternativa tecnológica de grande apelo ambiental. Com esforços contínuos e colaborativos entre governos, indústria e instituições de pesquisa, é possível superar esses desafios e avançar em direção à descarbonização do setor desse setor.

5 – Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Fundação Araucária e do NAPI Hidrocarbonetos Renováveis (NAPI-HCR).

6 - Bibliografia

- 1 CABALLERO, J. J. B.; ZAINI, I. B.; YANG, W. Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels. *Applications in Energy and Combustion Science*, v. 10, p. 100064, 2022.
- 2 GARDEMANN, A.; ROITMAN, T.; SENE, I. Panorama e perspectivas para o setor de biogás no Brasil. *In: Propostas para o BRASIL 2023-2026 – Agronegócio*, FIESP, 2023.
- 3 DA SILVA PINTO, R. L. *et al.* An overview on the production of synthetic fuels from biogas. *Bioresource Technology Reports*, v. 18, p. 101104, 2022.
- 4 HARI, T. K.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1234–1244, 2015.
- 5 KHANA, I. U. *et al.* Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilization and storage. *Energy Conversion and Management*, v. 150, p. 277–294, 2017.

SAFmaps - a geospatial database for the sustainability assessment of aviation biofuels

Marjorie Guarengi (Agroicone, marjorie@agroicone.com.br); Arnaldo Walter (UNICAMP); Joaquim Seabra (UNICAMP); Marcelo Moreira (Agroicone); Luciane Chiodi (Agroicone); João Vitor Maraccini (UNICAMP)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Abstract

Brazil is recognized as one of the leading potential producers of feedstock for Sustainable Aviation Fuels (SAF). This paper introduces the SAFmaps platform, an open-access geospatial database containing spatial information on the most promising feedstocks for SAF production in Brazil, their associated supply chains, and a collection of mapped data related to the CORSIA sustainable criteria. The addressed feedstocks include eucalyptus, soybean, palm, macaw palm, sugarcane, corn, beef tallow, steel off-gases, and bio-based residues. The geographic scope covers thirteen Brazilian states with the greatest potential for producing feedstocks that can be utilized in three certified routes for SAF production. The available geospatial information about the feedstocks includes original maps of agricultural suitability, expected yields, estimated costs for the six biomasses, as well as maps illustrating the availability and potential of bio-based residues for producing SAF. The SAFmaps database also provides a collection of background maps as well as existing and planned infrastructure related to the SAF supply chain. Maps related to 10 out of the 12 CORSIA Sustainability criteria are also available. In addition to geospatial information, the platform offers reports and results of case studies. The applicability of the SAFmaps database is large and can be used by public policymakers, stakeholders in the civil aviation sector, and general users. All information is publicly available for access and download.

Keywords: Bioenergy; Biofuels; Sustainability; Corsia; Sustainability Criteria; Carbon Footprint; Georeferenced Database; Geographical Information System; Webgis

2 - Introduction

Sustainable Aviation Fuels (SAF) offer the most promising option for reducing greenhouse gas (GHG) emissions in international civil aviation in the short term (ICAO, 2021). Brazil has significant potential for SAF production from renewable crop-based biomasses due to favorable edaphoclimatic conditions, ample land availability, and its expertise in biofuel production. Inspired by this potential, a partnership between the University of Campinas (UNICAMP), Agroicone, and The Boeing Company has led to the development of the SAFmaps platform.

3 – Objectives

This paper aims to present the SAFmaps platform, an open-access geospatial database containing information on the most promising feedstocks for SAF production, their associated supply chains, and a set of mapped information pertinent to the CORSIA sustainable criteria in Brazil.

4 - Material and Methods

The development of maps with original information and the compilation of data to be made available on the platform were carried out through an extensive literature review and consultation of several public databases, including governmental, national, and international research organizations and institutes. The geographic coverage of the data corresponds to thirteen Brazilian states with the greatest potential for the production of feedstocks that can be used in three certified routes for SAF production (Fischer-Tropsch (FT), Hydrotreated Esters and Fatty

Acids (HEFA) and Alcohol-to-Jet (ATJ)). The addressed feedstocks include eucalyptus, soybean, palm, macaw palm, sugarcane, corn, beef tallow, and steel off-gases.

The platform's database was structured into three main parts: (i) several background maps termed "Support maps", (ii) spatialized information for the eight feedstocks and their supply chain; and (iii) maps relevant to the CORSIA sustainable criteria in Brazil, within the "sustainable criteria" tool.

5 - Results and Discussions

The support maps provided by SAFmaps include base information used in the construction of the feedstock maps (i.e., biophysical conditions, land use prices), data on existing and planned infrastructure (i.e., roads, railways, pipelines, energy conversion units, etc.) and others.

The available geospatial information about the feedstocks includes original maps of agricultural suitability, expected yields, estimated costs for different biomasses, as well as the availability and potential of bio-based residues for producing SAF in Brazil. Additionally, it is possible to integrate this information with existing infrastructure for the sustainable production of biojet fuels, as can be seen in Fig.1.

In addition to geospatial information, the platform provides reports and results of six case studies developed to illustrate the use of the information available in the SAFmaps database to evaluate the potential of SAF production (Fig.2).

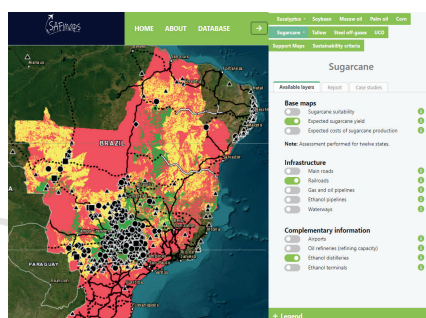


Figure 1. Example of crop-based information: expected costs of sugarcane production, main railroads and ethanol distilleries in twelve Brazilian states.

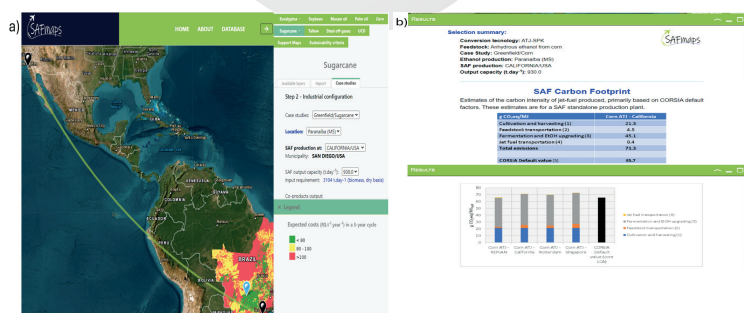


Figure 2. Simulation (a) and some of the results (b) of one of the six case studies implemented at SAFmaps.

Maps related to 10 out of the 12 CORSIA Sustainability criteria are also available (e.g., Fig. 3) and can be used to guide strategies for SAF production regarding potential restrictions.

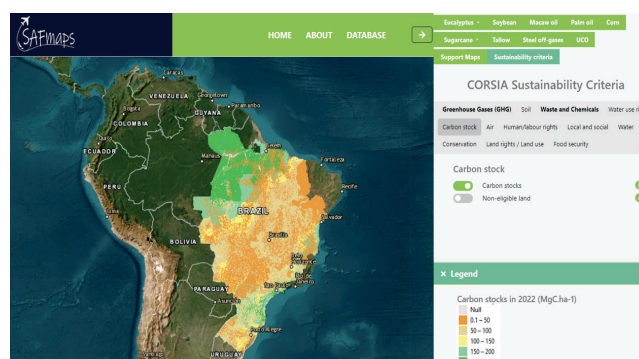


Figure 3. Map of carbon stock by land use and cover in 2022, developed and available by SAFmaps – one of the “Sustainable criteria” maps available

Details of each map are presented on the platform SAFmaps address www.safmaps.com, and other information is available in Walter *et al.* (2021a; 2021b; 2021c). The database developed by the project is available through Mendeley Data.

5 – Conclusions

SAFmaps was built to provide information to potential investors in SAF production, public policymakers, the civil aviation sector itself, researchers, and general users. The platform is open access and provides information that can be combined to assess sustainable production of biofuels.

5 – Acknowledges

The authors are grateful to The Boeing Company (Boeing Research & Technology division) for the financial support.

6 - References

- CORSIA – Supporting Document – CORSIA Eligible Fuels – Life Cycle Assessment Methodology. ICAO, 2019.
- SAFmaps. WebGIS platform. Accessed by: www.safmaps.com
- Walter, A.; Seabra, J.; Rocha, J.; Guarenghi, M.; Vieira, N.; Damame, D.; Santos, J.L. (2021a). **Spatially explicit assessment of the suitable conditions for the sustainable production of aviation fuels in Brazil**. Land, 10, 705.
- Walter, A.; Seabra, J.; Rocha, J.; Guarenghi, M.; *et al.* (2021b). **Bio-jet fuels production from macaw oil palm in Brazil: an assessment based on a comprehensive database of feedstocks**. Proceedings of 29th European Biomass Conference and Exhibition, Marseille, France; ETA, Florence, Italy.
- Walter, A., Seabra, J., Rocha, J., Guarenghi, M. *et al.* (2021c). **Spatially Explicit Assessment of the Feasibility of Sustainable Aviation Fuels Production in Brazil: Results of Three Case Studies**. Energies, 14(16), 4972.

Potencial produtivo do estado de Pernambuco para produção de bioquerosene utilizando vinhaça

Vinnycius Fernandes Silva Luz (UPE - Poli, vfsl2@poli.br); Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE - Poli, sergio.peres@upe.br)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade*

1 - Resumo

O uso de bioquerosene na aviação é uma alternativa de combustível sustentável e pouco poluente diante dos desafios das mudanças climáticas, representando um passo importante para a descarbonização e redução das emissões de gases de efeito estufa na aviação comercial. Este estudo investiga as potencialidades do setor sucroalcooleiro do estado de Pernambuco para a produção de bioquerosene a partir da vinhaça, um resíduo líquido resultante da produção de etanol de cana-de-açúcar. Com base nos dados da produção de etanol e na relação entre a produção de vinhaça e de biogás, estima-se que o estado possui um potencial significativo para gerar, por ano, aproximadamente 33 milhões de m³ de biometano, matéria prima para produção do bioquerosene de aviação. Esses resultados indicam que a utilização da vinhaça como fonte de biogás pode contribuir para a expansão do uso de biocombustíveis na aviação, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis para o setor.

Palavras-chave: Vinhaça; Bioquerosene; Biogás

2 - Introdução

O emprego de bioquerosene na aviação emerge como uma solução sustentável face aos desafios das mudanças climáticas. Este combustível de origem renovável, derivado de fontes como óleos vegetais, gorduras animais e resíduos orgânicos, representa um avanço significativo rumo à descarbonização e à diminuição das emissões de gases de efeito estufa na aviação comercial. Uma das vias para a obtenção do bioquerosene é a utilização do metano (CH₄) presente no biogás. No Brasil, já existem legislações promulgadas que incentivam o uso desse biocombustível na aviação. Portanto, é crucial explorar as diversas oportunidades de produção dentro da realidade brasileira.

3 – Objetivos

Esse artigo busca investigar as potencialidades dentro do estado de Pernambuco para a produção do bioquerosene a partir da vinhaça, um resíduo líquido resultante da fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou melaço. Pernambuco é o sexto maior produtor de cana-de-açúcar no país, segundo dados do IBGE em 2022. Assim, será estimado o potencial produtivo de biogás através da análise dos dados de produção dessa cultura. Os resultados deste estudo visam colaborar com a expansão do uso de biocombustíveis, com a finalidade de mitigar as emissões de gases de efeito estufa e reduzir a dependência de combustíveis fósseis, em especial no setor da aviação.

4 - Material e Métodos

De modo geral, considera-se que para a produção de etanol, cada tonelada de cana-de-açúcar processada nas usinas resulta na produção de 270 quilogramas de bagaço, 35 quilogramas de torta de filtro, e 360 litros de vinhaça. Considera-se que nas usinas, cerca de 70% do bagaço seja utilizado para atender as demandas energéticas da unidade (TOLMASQUIM, 2016). O restante do bagaço, juntamente com a torta de filtro, acaba por ser descartado, ou usado para outros fins, tendo seu potencial energético desperdiçado, ou pouco utilizado. A vinhaça é o nome dado ao resíduo gerado na produção do etanol, geralmente utilizado como fertilizante agrícola, e apresenta composição rica em nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio, além de apresentar um pH ácido e conter uma elevada

matéria orgânica com alto poder poluente. Por isso, a vinhaça não pode ser descartada no meio ambiente. Uma alternativa viável para seu uso no setor de aviação, está na sua utilização em biodigestores, juntamente com os outros resíduos (bagaço excedente e torta de filtro), para a produção de biogás, e posterior tratamento para a produção do bioquerosene de aviação. A produção de bioquerosene por meio da biodigestão envolve cinco etapas principais. Primeiro, os resíduos orgânicos são coletados, podendo incluir diversos materiais como restos de alimentos e resíduos agrícolas. Em seguida, esses resíduos são colocados em um biodigestor, onde ocorre a fermentação anaeróbica, realizada por microrganismos que decompõem a matéria orgânica e produzem biogás, composto principalmente por metano e dióxido de carbono. O biogás é então separado e purificado para remover impurezas, principalmente o metano, que é convertido em hidrogênio. O hidrogênio é utilizado como matéria-prima para a produção de querosene. Por fim, o bioquerosene produzido passa por etapas de refino e purificação para garantir sua qualidade como combustível de aviação. Este processo pode variar dependendo das tecnologias específicas e das condições de produção em cada instalação. Como grande produtor de cana-de-açúcar, o estado de Pernambuco apresenta grande potencial para a utilização dos resíduos oriundos dessa cultura para a obtenção do biogás. A produção estimada pelo IBGE no ano de 2022 foi de 16.599.141 de toneladas. Desse total, houve a produção de 995 mil toneladas de açúcar e 363 milhões de litros de etanol.

5 - Resultados e Discussão

Assumindo que para cada litro de etanol sejam produzidos 10 litros de vinhaça, dos 363 milhões de litros de etanol produzidos em 2022, estima-se que foram produzidos 3,63 bilhões de litros de vinhaça no estado de Pernambuco em 2022. TOLMASQUIM (2016) ressalta que a biodigestão da vinhaça não remove seu poder fertilizante, apenas converte um percentual (60-80%) da carga orgânica em biogás, de modo que o efluente resultante ainda pode ser utilizado na fertirrigação. Utilizando dados de CRAVEIRO (1985), o autor considera que para cada 1 m³ de etanol produzido, 150 metros cúbicos de biogás, com 60% de teor de metano poderão ser obtidos a partir da vinhaça. O biogás proveniente da vinhaça da cana-de-açúcar se mostra bastante eficiente, contendo entre 50% - 70% de metano. Portanto, é possível se considerar uma média de 60% de biometano para cada 1 m³ de biogás produzido. Com uso desses dados pode-se estimar uma produção de 54,45 milhões de m³ de biogás, dos quais pode-se extrair 32,67 milhões de m³ de biometano, matéria prima para a produção de bioquerosene. Peres e Perez (2016), calculam que o potencial produtivo de biogás por vinhaça, por ano, fica em torno de 154,1 vezes a produção de etanol. Utilizando esse método, a produção estimada de biogás de vinhaça atinge o valor de 55,96 milhões de m³, dos quais pode-se extrair 33,56 milhões de m³ de biometano, valor semelhante aos encontrados por meio da análise de Tolmasquim.

4 – Conclusões

O biogás está assumindo um papel cada vez mais proeminente na matriz elétrica e energética do Brasil. Estudos indicam a utilização de uma ampla gama de substratos, o que evidencia que a tecnologia de biodigestão anaeróbica é amplamente difundida e de fácil replicação. Assim, é possível concluir que o setor sucroalcooleiro de Pernambuco possui um potencial gerador de aproximadamente 55 milhões de m³ de biogás por ano. Os resultados da pesquisa revelam que, com base na produção estimada de etanol e na relação entre a produção de vinhaça e de biogás, o estado de Pernambuco apresenta um potencial considerável para a produção de bioquerosene a partir da vinhaça, o que pode contribuir de forma significativa para a expansão do uso de biocombustíveis e a descarbonização no setor de aviação.

5 – Agradecimentos

UPE - Universidade de Pernambuco, POLI, PPGES - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas; CNPq - Processo 407970/2022-3 por fomento às pesquisas na área de Hidrogênio e combustíveis sustentáveis avançados.

6 - Bibliografia

PERES, S.; PEREZ, M. INVENTÁRIO DA BIOMASSA PRODUTORA DE BIOGÁS DE PERNAMBUCO. Recife: Gráfica & Copiadora Nacional, 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA 2022.

<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/pe>. 2024

TOLMASQUIM, Mauricio Tiomno. Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica. EPE: Rio de Janeiro, 2016

Cana-de-açúcar traz bons resultados para Pernambuco na safra 2022/2023. Tarsila Castro. 2024. <https://www.folhape.com.br/economia/cana-de-acucar-traz-bons-resultados-para-pernambuco-na-safra-20222023/310260/>

Vinhaça: o que é, impactos e usos. Luiza Caballero. <https://www.ecycle.com.br/vinhaca/>.



Caracterização de resíduos de biomassa para a Produção de BioQAV

Maria Bianca Soares Pires (UPE, mbsp1@poli.br); Sibéria Moraes (UPE – msibria@yahoo.com); Deivson da Silva Sales (UPE, deivsonsales@poli.br), Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE, sergio.peres@upe)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

O impacto ambiental devido ao aumento de emissões derivadas da queima do combustível fóssil em altitudes elevadas é bastante elevado correspondendo a 2% das emissões globais de gases do efeito estufa. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de biocombustíveis aeronáuticos (bioQAV) que reduzam os impactos causados pelo querosene de aviação fóssil. As rotas selecionadas para a produção do BioQAV são as SPK-FT e SPK/A-FT que utilizam biomassa para a produção do gás de síntese e, posterior conversão em BioQAV através da síntese Fischer-Tropsch, seguida por processos de hidrotratamento, isomerização e hidrocrackeamento. Estas rotas tem a vantagem de utilizar como insumo as biomassas residuárias (agrícola e urbanas) e reduzir o seu passivo ambiental causado pelo seu descarte. Como parte desta pesquisa, foi realizada a determinação do PCS e umidade de biomassas residuárias de alimentos como as cascas de abacaxi, de macaxeira e batata inglesa que estão sendo utilizadas para a produção do biogás e, posterior produção do BioQAV.

Palavras-chave: Biomassa Residuária; Forsu; Biocombustível; Bioqav; Rotas spk-ft e spk/a-ft.

2 - Introdução

Segundo o IPCC-ONU, as emissões de gases de efeito estufa da aviação correspondem a 2% das emissões globais. O Inventário Nacional de Emissões da Aviação Civil (2019) reportou que o nível mais alto das emissões com querosene de aviação (QAV) ocorreu em 2014, com emissões de 18,52 MM toneladas de CO₂e. Nesse contexto, a transição energética é necessária para que os países cresçam sem impactar o meio ambiente. A eficiência energética é uma estratégia de desenvolvimento sustentável e está relacionada com a eliminação de desperdícios, aplicação em tecnologias de construção, transporte, geração de energia e distribuição, veículos e conceitos de projeto com baixa emissão de carbono.

Seguindo as diretrizes do desenvolvimento sustentável da ONU, a eliminação de desperdícios relaciona as ODS 11 (cidades e comunidades sustentáveis) juntamente com a ODS 12 (consumo e produção responsáveis) com reflexos importantes na ODS 13 que trata de ações de combate às alterações climáticas.

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo, onde há uma geração imensa de resíduos que podem ser utilizados como matéria-prima de processos químicos e bioquímicos. Logo, a utilização da biomassa residuária no processo produção do BioQAV é torna extremamente importante, pois, reduz o passivo ambiental e a torna possível utilizar o seu resíduo (digestato) como biofertilizante, diminuindo a dependência dos fertilizantes fósseis na lavoura.

3 – Objetivos

Caracterizar a biomassa residual oriunda da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) que são restos de alimentos produzidos em domicílios e restaurantes, e, resíduos agrícolas para serem utilizadas como matéria-prima para produzir bioquerosene de aviação pelas rotas SPK-FT FT-SPK/A.

4 - Material e Métodos

Os sistemas experimentais deste trabalho foram desenvolvidos em triplicata contendo resíduos alimentares, notadamente a casca de batata, a casca de abacaxi e a casca de macaxeira (mandioca) como fonte de matéria orgânica. Foi feita a realização da coleta e armazenamento adequado das amostras e ajuste do pH no pré-tratamento. As análises de umidade em estufa (ABNT NBR 14929/2003 Determinação do teor de Umidade – Método por secagem em estufa) e o poder calorífico superior (ABNT NBR 8633/1984 Determinação do Poder Calorífico – Método de Ensaio pela bomba calorimétrica).

5 - Resultados e Discussão

As matérias-primas estudadas apresentaram os seguintes resultados médios de umidade (m/m): para a casca do abacaxi 72,55%; casca da batata 72,17% e casca da macaxeira 66,66%. Os resultados do poder calorífico superior (PCS) na base seca foram: abacaxi 16,88 MJ/kg; casca da batata 15,76 MJ/kg e casca da macaxeira 18,79 MJ/kg; Devido aos altos teores de umidade em relação as outras biomassas, a rota mais adequada para o uso dos resíduos alimentares como matéria-prima na produção de BioQAV são as rotas SPK-FT e SPK/A-FT, no qual o BioQAV pode ser produzido seguindo as seguintes etapas:

Resíduos de biomassa com alto teor de umidade → produção de biogás através da digestão anaeróbia (~60% metano, ~40% de dióxido de carbono e traços de contaminantes como o gás sulfídrico) → upgrade para biometano, teor de CH₄ > 90%, através da remoção do H₂S e H₂O → Produção de H₂ e CO gás de síntese), através da Reforma a vapor (MSR) → Síntese FT com posterior processos de hidrotratamento, isomerização e hidrocrackeamento para finalmente produzir o syncrude e com a destilação produzir o BioQAV e outros combustíveis.

4 – Conclusões

As biomassas residuárias podem ser utilizadas para produção de BioQAV e outros combustíveis sustentáveis, evitando o seu descarte e reduzindo o seu passivo ambiental, contribuindo com a redução das emissões de gases de efeito estufa. Os PCS das cascas do abacaxi, casca da batata e casca da macaxeira na base seca, foram de 16,88 MJ/kg, 15,76 MJ/kg e 18,79 MJ/kg, porém, devido aos altos teores de umidade indicaram que a rota de produção do combustível primário (biogás) mais apropriada é a digestão anaeróbia, sendo posteriormente submetido aos processos de SMR e FT para produzir o BioQAV. O potencial de produção de BioQAV por estas rotas é bastante promissor uma vez que o Brasil é um grande produtor de alimentos e também gerador de resíduos de biomassa.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq que através do projeto 407970/2022-3 (Chamada CNPq /MCTI/FNDCT N° 18/2022) fomentam esta pesquisa. E, a UPE – POLI, o MCTI e as redes RBQAV e RBTB.

6 - Bibliografia

CANHACI, S.J., *et al.* Bioquerosene de Aviação a partir de biomassa terpênica: produção, propriedades e avaliação microbiana. Instituto Nacional de Tecnologia. Rio de Janeiro – 2012.

SILVA, A.C.D. Uma Revisão sobre a prod. de bioquerosene de aviação a partir de bioetanol via Rota ATJ. Escola de Química- UFRJ. Rio de Janeiro – 2023.

PERES, S. *et al.* Potencial de produção de bioquerosene utilizando a fração orgânica dos resíduos sólidos em Pernambuco e no Brasil. 2º Congresso do BioQAV – Natal – RN – 2022.

PIRES, M.B. Uso de resíduos para produção de hidrogênio e combustíveis sustentáveis. Universidade de Pernambuco, POLI – Laboratório de Biocombustível. Recife – 2024.

Estimativas de demanda de bioQAV e H2 no Brasil no período de 2027-2030

Tatiane Caroline Ferrari (UFPR, tatiane.ferrari@ufpr.br)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.*

1 - Resumo

O Brasil tem testemunhado a criação de diversas legislações voltadas para a produção de biocombustíveis, refletindo um crescente interesse em promover a sustentabilidade no setor de aviação civil. O Projeto de Lei 1.873/2021 exemplifica esse movimento, buscando incentivar a pesquisa e a produção de bioquerosene, além de estabelecer um cronograma para a adição gradual de bioQAV ao QAV tradicional, acompanhado de um programa federal de apoio à pesquisa, produção e consumo de biocombustíveis avançados no Brasil. No entanto, a aprovação e implementação dessa legislação ainda está em curso. Paralelamente, a produção de Biocombustíveis de Aviação Sustentável (SAF) pela rota HEFA, utilizando óleos vegetais e gorduras animais, emerge como uma perspectiva promissora. A rota HEFA, embora simples e economicamente viável, enfrenta desafios logísticos significativos, especialmente na disponibilidade de hidrogênio e na proximidade das fábricas de produção com os aeroportos. De acordo com a demanda estimada de combustível, seriam necessários 53 eletrolisadores no Brasil para atender a demanda de bioQAV, até o ano de 2030. Isso evidencia a complexidade e a importância de um planejamento estratégico para a consolidação de uma cadeia de produção de bioQAV no Brasil.

Palavras-chave: Hidrogênio; Eletrolisador; Hefa; Bioqav.

2 - Introdução

Diferentes legislações voltadas para a produção de biocombustíveis têm surgido no Brasil nos últimos anos. Um exemplo é o Projeto de Lei nº 14.248, de 2021, que instituiu o Programa Nacional de Bioquerosene, com o objetivo de incentivar a pesquisa e a produção de energia a partir de biomassa para a aviação brasileira. E mesmo assim, muitas outras legislações relacionadas ao tema seguem em análise, como é o caso do Projeto de Lei 1.873/21. Este projeto de lei visa estabelecer um cronograma para a adição gradual de querosene de aviação aos combustíveis tradicionais entre 2027 e 2030 e cria um programa federal de apoio à pesquisa, produção e consumo de biocombustíveis avançados no Brasil [1,2]. O texto ainda precisa passar pelas duas casas legislativas e poderá sofrer alterações.

O Brasil é um dos maiores produtores de biocombustíveis do mundo, principalmente devido à sua alta capacidade de produção agrícola. No âmbito da produção de bioQAV, há grande potencial na rota HEFA, utilizando óleo de soja e gordura animal e na rota ATJ, pois é um dos principais produtores de cana-de-açúcar do mundo. O processo HEFA, entretanto, é a melhor opção a curto prazo devido ao fato de a tecnologia já estar bem desenvolvida em escala comercial, ser um processo mais simples e apresentar menores custos [1,3].

HEFA refina óleos vegetais, óleos usados ou gorduras em SAF através de um processo que utiliza hidrogênio (hidrogenação). Na primeira etapa do processo HEFA, o oxigênio é removido por hidrodessoxigenação. Em seguida, as moléculas parafínicas retas são quebradas e isomerizadas no comprimento da cadeia maiores de combustível.

O principal produto derivado do processo HEFA é o diesel renovável. Em condições normais, apenas cerca de 15% do rendimento líquido total consiste em combustível de aviação, a menos que o craqueamento ocorra para gerar hidrocarbonetos menores.

A necessidade de infraestrutura e processamento adicionais significa que a produção de bioQAV acaba se tornando muito mais cara do que a produção de diesel renovável. Como é mais fácil e barato produzir diesel renovável, a produção desses dois fluxos baseados no processo HEFA é mais competitiva em termos econômicos

(IEA, 2021). Mas para a implementação dessa rota de produção de bioQAV no país precisamos ser capazes de suprir tanto as demandas de óleo quanto de hidrogênio.

3 – Objetivos

Estimar a demanda de bioQAV e de hidrogênio (para HEFA), de acordo com as projeções de demanda de QAV no Brasil.

4 - Material e Métodos

A demanda de combustível de aviação para o Brasil foi determinada de acordo com [5]. Os valores estimados por esses autores foram utilizados para projetar a demanda de QAV para o período 2027-2030. A PL 1873/2021 (em análise, na câmara) estabelece um percentual de mistura de bioQAV em QAV de 2% em março de 2027, 3% em março de 2028, 4% em março de 2029 e 5% em março de 2030. Com esses dados, foi possível estimar a necessidade de produção de bioQAV para o período de 2027-2030.

5 - Resultados e Discussão

Todas as informações levantadas sobre a projeção da demanda de QAV para o período de 2027-2030, bem como a porcentagem de BioQAV que deve ser adicionada ao QAV de acordo com o PL 1873/2021, e os valores calculados para a necessidade estimada de BioQAV estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Determinação da produção necessária de bioQAV no Brasil no período de 2027 à 2030.

Ano	Projeção demanda QAV (m³)	% de BioQAV adicionada ao QAV (PL 1873/2021)	Necessidade de BioQAV (m³)
2027	6.032.468	2%	120.649
2028	6.304.453	3%	189.134
2029	6.588.701	4%	263.548
2030	6.885.765	5%	344.288

De acordo com as projeções da demanda de QAV para o período, existe a necessidade de produção de mais de 120.000 m³ de BioQAV para o ano de 2027. O acumulado, até de 2030, é de mais de 900.000 m³ de bioQAV. Este cenário deixa claro que existe mercado para instalação de indústrias interessadas na produção desse bio-combustível no país. Entretanto, a aprovação do texto da PL 1873/2021 é fundamental para facilitar o processo de adição do BioQAV no QAV.

A relação entre produção de QAV (em m³) e necessidade de H₂ (em tonelada) é 0,058 (mínimo) e 0,089 (máximo). Isso foi determinado considerando rendimento de 40% do volume de óleo (e considerando consumo de hidrogênio de 10-15 mols/mol de óleo) [4,5]. Os valores de demanda mínima e máxima de H₂, em toneladas, são apresentadas na Tabela 2. Tabela 2 – Estimativa das necessidades mínimas e máximas de H₂ para atender a demanda de bioQAV no período de 2027-2030 utilizando a rota HEFA.

Ano	Mínimo H ₂ (ton)	Máximo H ₂ (ton)
2027	6.998	10.738
2028	10.970	16.833
2029	15.286	23.456
2030	19.969	30.642

Os números apresentados na Tabela 2 têm implicações significativas para a indústria de biocombustíveis e para a infraestrutura de produção de hidrogênio. A demanda crescente por H₂ indica oportunidades de investimento em tecnologias de produção de hidrogênio verde (eletrolisadores).

A tecnologia dos eletrolisadores alcalinos pode ser considerada bem desenvolvida, e apresenta o maior rendimento de hidrogênio, como produção máxima de aproximadamente 760 Nm³/h (578 ton de H₂/ano) [6]. Para atender a demanda do país, seriam necessários aproximadamente 53 eletrolisadores no país até 2030. Mas a instalação desses equipamentos no país enfrentaria um desafio de logística.

Além do H₂, a produção de SAF pela rota HEFA requer toneladas de óleo como matéria-prima, e as fábricas que produzem esse tipo de produto nem sempre estão localizadas próximas aos aeroportos. Isso significa que há duas opções principais: transportar o SAF produzido até o aeroporto ou transportar o óleo até uma fábrica para a produção de SAF, localizada dentro do aeroporto. Ambas as situações envolvem logística complexa e custosa (aumentando, inclusive as emissões de carbono associadas ao transporte dessas matérias-primas). Assim, para determinar o local de instalação de eletrolisadores, precisamos determinar, primeiramente onde a planta de HEFA será instalada. E aqui, outro ponto deve ser levantado: para a geração de hidrogênio verde é necessário o fornecimento de energia renovável para essa planta.

Por fim, a estruturação de uma cadeia de produção de bioQAV pela rota HEFA ainda enfrenta alguns desafios complexos e multifacetados. Para superá-los, é necessário um planejamento cuidadoso, investimentos em infraestrutura e tecnologia, e colaboração entre os diversos atores da cadeia de abastecimento e do setor de aviação.

4 – Conclusões

As estimativas de demanda de bioQAV e H₂ no Brasil para o período de 2027 a 2030 revelam um cenário promissor para a instalação de empresas fabricantes desses produtos em território nacional. A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de CO₂, faz com que o mercado de biocombustíveis ganhe um impulso globalmente. Essa demanda cria oportunidades para investimentos em infraestrutura, pesquisa e desenvolvimento, e parcerias público-privadas para impulsionar a produção e o uso desses biocombustíveis no país.

5 – Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Fundação Araucária e do NAPI Hidrocarbonetos Renováveis (NAPI-HCR).

6 - Bibliografia

- 1ESTEVO, J. S.; THOMAZ, L. F.; GONDIM, A. The Implementation of Sustainable Aviation Fuels (SAF) in the BASIC countries – Brazil, South Africa, India and China. *The International Symposium on Energy*, 2023.
- 2BRASIL. Governo entrega Projeto de Lei do Combustível do Futuro. Ministério de Minas e Energia, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/governo-entrega-projeto-delei-do-combustivel-do-futuro>
- 3PIPITONE, G., ZOPPI, G., PIRONE, R., BENSALD, S. Sustainable aviation fuel production using in-situ hydrogen supply via aqueous phase reforming: a techno-economic and life-cycle greenhouse gas emissions assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 418, n. 15, p. 138141, 2023.
- 4GOH, B. H. H. *et al.* Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources, *Energy Conversion Management*, v. 251, p. 114974, 2022.
- 5FIORINI, A. C. O. *et al.* Sustainable aviation fuels must control induced land use change: an integrated assessment modelling exercise for Brazil. *Environmental Research Letters*, v. 18, 2023.
- 6EL-SHAFIE, M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results in Engineering*, v. 20, p. 101426, 2023.

Potencial de Geração de Biometano, Hidrogênio, BioQAV e Diesel Verde no Nordeste Brasileiro a partir do uso da FORSU

Sérgio Peres (UPE, sergio.peres@upe.br)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade.

1 - Resumo

O Brasil emitiu em 2022 2,3 bilhões de toneladas brutas de gases do efeito estufa sendo o sexto maior poluidor climático mundial. O setor de resíduos emitiu 91 Mt CO₂e, sendo 65,5% associada a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários e lixões. Na região Nordeste, as emissões contribuíram com 18,23% das emissões nacionais (267.499 Gg CO₂e), e os resíduos contribuíram com 6% destas emissões (16.050 Gg CO₂e), sendo o quarto maior emissor de GEE no Nordeste. A FORSU representa 45,3% do RSU no Brasil, em média. A quantidade de FORSU gerada no NE, em 2020, foi de 24.451 t.dia⁻¹, e poderia ser utilizada para como insumo para a produção de 2.689.610 Nm³.dia⁻¹ de biogás, com um teor aproximado de 60% de metano e 40% de dióxido de carbono. Este biogás tem o potencial de gerar diariamente cerca de 1.613.766 Nm³ de bioCH₄, 4.647.646 Nm³ (412.757 t) de H₂ sustentável, 297.740 L (239.383 kg) de BioQAV e 404.926 L (345.402 kg) de Diesel Verde. A produção destes combustíveis contribuiria também com a redução diária das emissões no setor de transporte aéreo de 756,48 t CO₂e e de 1.065 t CO₂ no transporte de carga e passageiros.

Palavras-chave: Forsu; Biogás; Biometano; Bioqav; Diesel Verde; Hidrogênio Sustentável.

2 - Introdução

Na região Nordeste, as emissões contribuíram com 18,23% das emissões nacionais (267.499 Gg CO₂e). A fração orgânicos dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) foram a quarta maior fonte de emissões de gases de efeito estufa (GEE) no Nordeste Brasileiro, com a emissão de 16.050 Gg CO₂e (Brasil, 2022). A FORSU pode ser utilizada como matéria-prima em biodigestores para produção do biogás que é constituído, basicamente, de metano (60%) e dióxido de carbono (40%), com traços de gás sulfídrico (ADNA *et al.*, 2019). Este biogás pode ser utilizado como insumo para produção de combustíveis sustentáveis como o biometano, hidrogênio, bioQAV e Diesel verde, contribuindo significativamente para a transição energética e redução do passivo ambiental causado pelas emissões de gases do efeito estufa (GEE) pela FORSU e no setor de transporte.

3 – Objetivos

Determinar o potencial de produção de combustíveis como o biometano, hidrogênio sustentável, o BioQAV e o Diesel Verde nos estados do Nordeste, utilizando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) gerada em cada estado, contribuindo com as ações de combate as mudanças climáticas (ODS 13).

4 - Material e Métodos

Para desenvolvimento deste trabalho foram obtidos os dados de produção da FORSU em cada estado, foram determinados o potencial de geração de biogás (60% de bioCH₄ e 40% CO₂ e traços de gás sulfídrico (ADNA *et al.*, 2019), utilizando o valor de 110 Nm³.t⁻¹, (LINVILLE *et al.*, 2015; PERES, PALHA, 2016) H₂ sustentável foi determinado utilizando o conceito que cada molécula de CH₄ pode produzir 4 moléculas de H₂), porém foi utilizada a eficiência média de 72% para o reformador a vapor (IRENA, 2022; SINGH *et al.*, 2015). E, foi utilizada

a metodologia da Infratechnology, que reportou a produção de 184,5 L de BioQAV e 251 L de Diesel Verde para cada 1.000 m³ de biometano.

5 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 abaixo ilustra a produção de RSU, FORSU em 2020, e o potencial de geração de Biogás e BioCH₄ em todos os estados do Nordeste.

Tabela 1 – RSU, FORSU e o potencial de biogás e BioCH₄ no Nordeste

ESTADO	RSU ¹ t.ano ⁻¹	FORSU t.dia ⁻¹	BIOGÁS Nm ³ .dia ⁻¹	BioCH ₄ Nm ³ .dia ⁻¹
AL	1.092.810	1.356	149.160	89.496
BA	5.071.310	6.294	692.340	415.404
CE	3.534.660	4.387	482.570	289.542
MA	2.514.120	3.120	343.200	205.920
PB	1.282.245	1.591	175.010	105.006
PE	3.285.730	4.078	448.580	269.148
PI	1.141.355	1.417	155.870	93.522
RN	1.115.075	1.384	152.240	91.344
SE	663.570	824	90.640	54.384
NE (2020)	19.700.875	24.451	2.689.610	1.613.766

O potencial de produção dos combustíveis sustentáveis nos estados do Nordeste está ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial de produção de biometano, BioQAV e Diesel Verde no Nordeste

ESTADO	H ₂ Sustent. (Nm ³ .dia ⁻¹)	BioQAV (L.dia ⁻¹)	D i e s e l Verde (L.dia ⁻¹)
AL	257.748	16.512	22.463
BA	1.196.364	76.642	104.266
CE	833.881	53.420	72.675
MA	593.050	37.992	51.686
PB	302.417	19.373	26.356
PE	775.146	49.657	67.556
PI	269.343	17.254	23.474
RN	263.071	16.853	22.927
SE	156.626	10.033	13.650
NE (2020)	4.647.646	297.736	405.053

A FORSU pode ser utilizada para a produção de biogás, biometano, hidrogênio sustentável, BioQAV e Diesel verde contribuindo positivamente para combater as mudanças climáticas de duas formas: reduzindo o passivo ambiental causado pelos resíduos e no setor de transporte de carga e de passageiros com a utilização dos combustíveis sustentáveis. O Nordeste tem o potencial de produção diária de 1.613.766 Nm³ de bioCH₄, 4.647.646 Nm³ de H₂ sustentável, que equivale a produção diária de 412.757 toneladas. Tendo ainda o potencial

de produção de 297.736 L de BioQAV e 405.053 L de Diesel verde. Portanto, o uso da FORSU para produção de biocombustíveis sustentáveis se mostra bastante promissor e é trará uma imensa contribuição no combate às mudanças climáticas.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq que através do projeto 407970/2022-3 (Chamada CNPq /MCTI/FNDCT N° 18/2022) fomentam esta pesquisa. E, a UPE – POLI, o MCTI e as redes RBQAV e RBTB.

6 - Bibliografia

INFRA SYNTHETIC FUELS. Production of Premium Syncrude using stranded gas.

PERES, S. Potencial de geração de biogás, biometano e hidrogênio a partir da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos no Nordeste. Revista Biomassa V6, N°65, p. 8-11.

PERES, S. *et al.* Potencial de produção de bioquerosene utilizando a fração orgânica dos resíduos sólidos em Pernambuco e no Brasil. 2º Congresso do BioQAV – Natal – RN – 2022.

US DOE – Sustainable Aviation Fuel. Disponível em [https://afdc.energy.gov/fuels/sustainable=-aviation-fuel#:~:text=Sustainable%20aviation%20fuel%20\(SAF\)%20is,how%20the%20fuel%20is%20produced..](https://afdc.energy.gov/fuels/sustainable=-aviation-fuel#:~:text=Sustainable%20aviation%20fuel%20(SAF)%20is,how%20the%20fuel%20is%20produced..) Acesso em 08/05/2024.



Uso de resíduos oriundos da cana - de - açúcar para produção de bioquerosene de aviação (bioQAV)

Maria Bianca Soares Pires (UPE – POLI, mbsp1@poli.br); Sibéria Caroline Gomes de Moraes (UPE – POLI, msibria@yahoo.com); Édipo José dos Santos de Souza (UPE – POLI, ejss@poli.br); Denys Haluli Kabbaz (UPE – POLI, dhk@poli.br); Sérgio Peres (UPE – POLI, sergio.peres@upe.br)

Área 1: *Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade (Ex.).*

1 - Resumo

O tema deste artigo aborda a substituição quanto ao uso dos biocombustíveis na aviação civil brasileira, sua eficiência e aplicação no mercado, com o intuito de reduzir as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) emitidos pelos motores das aeronaves através da queima do combustível fóssil. Entre os processos de produção do bioquerosene de aviação destaca-se a fermentação anaeróbica, a reforma seca do metano e a síntese de Fischer Tropsch. De acordo com algumas literaturas, o bioquerosene de aviação se apresenta como uma alternativa sustentável e viável, uma vez que suas características são semelhantes ao QAV-1. Vale ressaltar, ainda, que os biocombustíveis de origem lignocelulósicas são alternativas mais rápidas e de fácil implementação no setor da aviação civil, já que apresentam custo baixo, alta produtividade e utilizam resíduos vegetais ou animais que passam pelo processo bioquímico e termoquímico. Por ser uma tecnologia nova, ainda não se tem conhecimentos sobre o setor financeiro competitivo quando comparado ao QAV-1. Contudo, espera-se evidenciar se os biocombustíveis de aviação, em especial, o Bioquerosene de Aviação (bio-QAV), poderá ser considerado uma inovação de ruptura sob a visão de substituir o QAV-1 e os próximos passos da indústria aeronáutica para promover o desenvolvimento sustentável no que se refere à produção de Combustível Sustentável de Aviação. Portanto, o incentivo à sustentabilidade global dos biocombustíveis para aviação requer soluções integradas que considerem a redução do impacto socioambiental, a segurança alimentar e a viabilidade econômica da produção em escala comercial.

Palavras-chave: Aviação; Cana-de-Açúcar; Biocombustíveis; Sustentabilidade; Inovação

2 - Introdução

A crescente demanda por combustíveis renováveis e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado a produção de biocombustíveis em todo o mundo. No entanto, a produção em grande escala de biocombustíveis ainda enfrenta muitos desafios, especialmente, no setor de transporte aéreo. Devido à alta emissão de gases poluentes derivada dos combustíveis fósseis, urge a necessidade de analisar as fontes alternativas para abastecer os motores aeronáuticos com os biocombustíveis, que são elementares para a viabilidade de fontes alternativas de combustíveis para aviação, segundo Hupe (2011), e a aplicação do conceito de inovação de ruptura ao setor de produção de biocombustíveis para os jatos comerciais. Na cana-de-açúcar os subprodutos e resíduos podem ser utilizados na alimentação humana e animal, na fertilização de solos e na cogeração de energia. Dentre os subprodutos e resíduos, destacam-se: o bagaço, a torta de filtro, o melaço, vinhaça, óleo fúsel, álcool bruto e levedura seca: O setor de transportes, inclusive a aviação, é responsável pela maior parte das emissões de dióxido de carbono, o GEE mais presente na atmosfera e principal responsável pelo aquecimento global. Esse efeito causa problemas, como: a escassez de alimentos, o desequilíbrio térmico terrestre e o derretimento das calotas polares, que eleva o nível médio do mar e interfere no sistema de aquecimento e resfriamento natural do planeta Terra (ANP, 2019).

Tabela 1- Fontes renováveis na OIE 2016 (%)

FONTES	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	IDENTIFICATION
ENERGIA NÃO RENOVÁVEL	54,5	54,4	53,2	55,3	56,5	58,2	59,6	60,6	58,7	56,5	NON-RENEWABLE ENERGY
PETRÓLEO E DERIVADOS	37,5	36,7	38,0	37,8	38,6	39,3	39,3	39,4	37,3	36,5	PETROLEUM AND OIL PRODUCTS
GÁS NATURAL	9,3	10,3	8,8	10,2	10,2	11,5	12,8	13,5	13,7	12,3	NATURAL GAS
CARVÃO MINERAL E COQUE	5,7	5,5	4,6	5,4	5,7	5,4	5,6	5,7	5,9	5,5	COAL AND COKE
URÂNIO (U ₃ O ₈)	1,4	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	1,5	URANIUM - U ₃ O ₈
OUTRAS NÃO RENOVÁVEIS	1	0	1	0	0	0	1	1	1	1	OTHER NON-RENEWABLE
ENERGIA RENOVÁVEL	45,5	45,6	46,8	44,7	43,5	41,8	40,4	39,4	41,3	43,5	RENEWABLE ENERGY
HIDRÁULICA ¹	14,9	14,1	15,2	14,0	14,7	13,8	12,5	11,5	11,3	12,6	HYDRAULIC ¹
LENHA E CARVÃO VEGETAL	12,0	11,6	10,1	9,7	9,6	9,1	8,3	8,2	8,3	8,0	FIREWOOD AND CHARCOAL
DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	15,9	17,0	18,1	17,5	15,7	15,4	16,1	15,8	16,9	17,5	SUGAR CANE PRODUCTS
EÓLICA	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,6	1,0	WIND
SOLAR									0,0	0,0	SOLAR
OUTRAS RENOVÁVEIS	2,7	2,9	3,3	3,4	3,5	3,3	3,4	3,7	4,1	4,4	OTHER RENEWABLE
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	TOTAL

FONTE: BRASIL (2017)

3 – Objetivos

O objetivo deste artigo é analisar o papel da inovação de ruptura na aviação civil brasileira, especificamente, no que tange aos biocombustíveis de aviação, por meio de uma pesquisa de natureza básica, de abordagem qualitativa, com objetivos exploratórios e procedimentos de revisão bibliográfica e documental.

4 - Material e Métodos

Nessa fase serão realizadas as etapas de preparação, pré-tratamento, planejamento experimental, desenvolvimento e monitoramento do experimento. Os sistemas experimentais deste trabalho foram desenvolvidos em amostras triplas contendo resíduos do bagaço de cana-de-açúcar pulverizado como fonte de matéria orgânica. Foi feita a realização da coleta e armazenamento adequado das amostras, onde foram verificadas teor de umidade, poder calorífico, teor de cinzas, voláteis e carbono fixo. As análises de umidade foram realizadas em estufa (ABNT NBR 14929/2003 Determinação do teor de Umidade – Método por secagem em estufa), o poder calorífico superior foi determinado em calorímetro 200 (ABNT NBR 8633/1984 Determinação do Poder Calorífico – Método de Ensaio pela bomba calorimétrica) e o teor de cinzas, voláteis e carbono fixo foi determinado em análise termogravimétrica. (ABNT NBR 8112: Carvão vegetal - Determinação do teor de cinzas, voláteis e carbono fixo - Método termogravimétrico).

5 - Resultados e Discussão

A matéria prima estudada apresentou a média dos resultados de umidade para de 1,54% para a Torta; 8,06% para o Bagaço e 0,25% para a Vinhaça. Quanto ao poder calorífico superior, a média dos resultados obtidos foi de 10.161MJ/kg para a Torta, 16.846MJ/kg para o Bagaço e 7.200MJ/kg para a vinhaça.

6 – Conclusões

Espera-se evidenciar se os biocombustíveis de aviação, produzidos por resíduos de cana-de-açúcar através de processos bioquímicos e termoquímicos em especial, o Bioquerosene de Aviação (bio-QAV), pode ser considerado uma inovação de ruptura ao substituir o QAV-1 e os próximos passos da indústria aeronáutica para promover o desenvolvimento sustentável no que se refere à produção de Combustível Sustentável de Aviação

7 – Agradecimentos

UPE - Universidade de Pernambuco, POLI, PPGES - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas, e ao CNPq - Processo 407970/2022-3 por fomento às pesquisas na área de Hidrogênio e combustíveis sustentáveis avançados.

8 - Bibliografia

R. bras. Av. civil. ci. Aeron., Florianópolis, v. 3, n. 5, p. 202-230, nov/dez. 2023.

MILANEZ, A. Y. *et al.* Biocombustíveis de aviação no Brasil: uma agenda de sustentabilidade. Revista do BNDES, Rio de Janeiro, v. 28, n. 56, p. 361-398, ed. esp., dez. 2021.

O QUE são biocombustíveis. CBIE, [S.l.]. 17 jul. 2020. Disponível em: <https://cbie.com.br/o-que-sao-biocombustiveis/>. Acesso em: 22 jun. 2022.

PROGRAMA Nacional de Bioquerosene agora é Lei. Agência Senado, Brasília, 26 nov. 2021. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2021/11/26/programa-nacional-de-bioquerosene-agora-e-lei>. Acesso em: 20 set. 2022.

ROITMAN, T. Perspectivas e propostas de inserção de bioquerosene de aviação no transporte aéreo de passageiros no Brasil. 2018.

Tese (Mestrado em Planejamento Energético) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. SACHS, I. A revolução energética do século XXI. Estudos Avançados. 2007, v. 21, n. 59, p. 21-38. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-4014200700010000>. Acesso em: 20 set. 2022.



Pirólise da fibra deslignificada do coco verde (*Coco nucifera* L.) para obtenção de bio-óleo

Gabriel Chacon de França Soares (UFPB); Sarah Ingrid dos Santos Silva (UFPB, sarahidnts@gmail.com); Thiago Claudino Mende de Almeida (UFPB); Angela M T de Magalhães Cordeiro (UFPB); Nataly Albuquerque dos Santos (UFPB)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

A biomassa residual do coco verde (*Coco nucifera* L.) é um resíduo orgânico que traz desafios sanitários e ambientais devido aos métodos inadequados de descarte. Como uma alternativa aos combustíveis fósseis e para mitigar as mudanças climáticas, a produção de biocombustíveis por meio da pirólise de biomassa residual tem ganhado destaque. O bio-óleo obtido na pirólise, após refino, possui potencial para utilização na produção de SAF. Este estudo teve como objetivo principal avaliar a influência da deslignificação da fibra do coco verde na obtenção de bio-óleo pelo processo de pirólise. O pré-tratamento da biomassa evidenciou a diminuição das frações de lignina. A remoção da lignina, pode facilitar a quebra das moléculas no processo de pirólise e diminuir o percentual de grupos oxigenados do bio-óleo. A remoção de compostos fenólicos torna as frações de celulose mais acessíveis, otimizando o processo da pirólise e melhorando as propriedades do bio-óleo.

Palavras-chave: bio-Óleo; Pirólise; Coco Verde; Deslignificação.

2 - Introdução

A busca de alternativas aos combustíveis fósseis através de pesquisa e inovação têm impulsionando avanços para mitigar as preocupações globais com as mudanças climáticas. Os biocombustíveis, derivados de biomassa, emergem como uma alternativa (Miranda *et al.*, 2021).

No Brasil e no mundo, os resíduos orgânicos representam uma fonte promissora de biomassa, dada sua abundância e os problemas ambientais associados ao seu descarte. Especificamente, a produção de coco verde no Brasil gera uma quantidade significativa de resíduos que necessitam de aproveitamento (Lazarri *et al.*, 2017).

A pirólise de biomassa tem recebido destaque como técnica para obtenção de bio-óleo, uma mistura complexa de compostos orgânicos. A composição do bio-óleo varia de acordo com a biomassa original, influenciando em suas aplicações. Concentrações específicas de compostos na biomassa afetam a produção de frações durante a pirólise, como o bio-óleo e o biocarvão, sendo importante considerar esses aspectos para otimização do processo (Sarkar, 2020; Guedes *et al.*, 2018).

3 – Objetivos

Obtenção do bio-óleo da fibra deslignificada do resíduo do coco verde para posterior hidrotratamento e produção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene.

4 - Material e Métodos

O coco verde foi submetido a processos de trituração, secagem e peneiramento. A fibra resultante, com tamanho de partícula de mesh 40, foi utilizada conforme o método de Rosa *et al.* (2010) para remoção da fração de lignina, por meio de lavagens com água destilada e solução de NaOH a 2% (1:5 m/v), com agitação e aquecimento.

Após deslignificação, as fibras foram secas em estufa, maceradas manualmente, pesadas e colocadas em cadinhos de porcelana em formato de barco, que foram inseridos no reator tubular horizontal da Fortlab. A amostra

foi exposta a uma atmosfera inerte (nitrogênio) por 15 minutos, seguida por um tempo de residência de 15 minutos, temperatura final de 500°C e taxa de aquecimento de 20°C/min. Por fim, o bio-óleo foi coletado e armazenado.

5 - Resultados e Discussão

Foram feitas caracterizações das fibras obtidas, para identificação dos componentes da biomassa original do processo de pirólise e avaliação do processo de deslignificação. Na Tabela 1, pode-se observar uma diminuição esperada da umidade, aumento na concentração de cinzas e baixa variação no poder calorífico.

Tabela 1 – Umidade, cinzas e poder calorífico superior da fibra in natura e da fibra deslignificada.

AMOSTRA	UMIDADE (%)	CINZAS (%)	PCS (MJ/Kg)
<i>In natura</i>	12,8990	4,3518	16,64
Deslignificada	5,5144	5,8756	17,11

A amostra deslignificada possuiu valores satisfatórios para ser utilizada no processo de pirólise. (Miranda *et al.*,2021). É possível observar os resultados do método de remoção da lignina e hemicelulose através da comparação entre os gráficos da análise termogravimétrica (TG) nas Figura 1, e pelas modificações nas bandas características da celulose (894 cm⁻¹) e lignina (1732, 1614 e 1249 cm⁻¹) evidenciado pelo espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nas Figura 2.

Figura 1 – TG da fibra in natura e deslignificada da fibra de do coco.

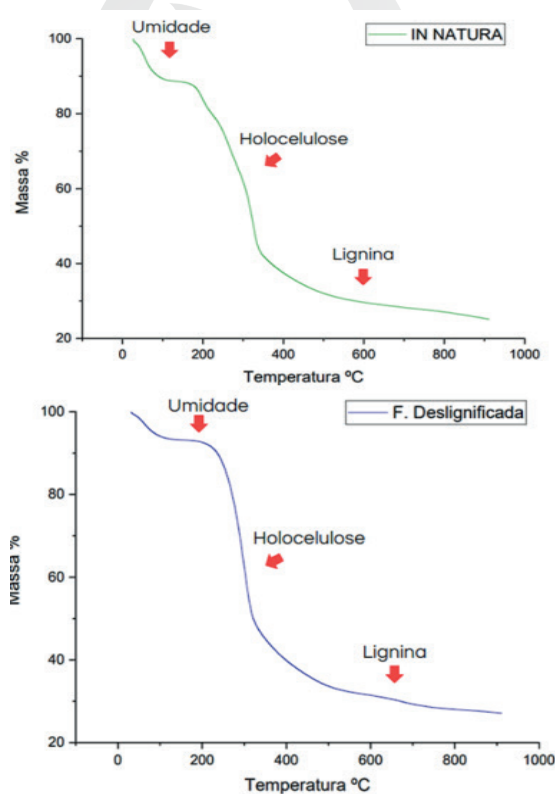
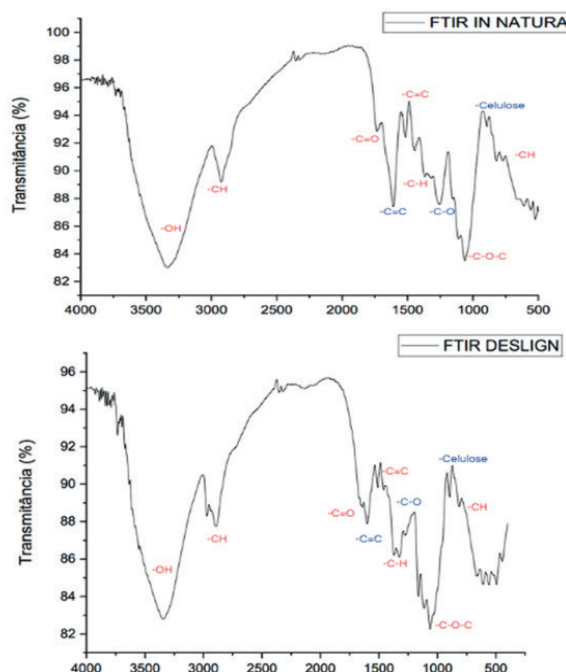
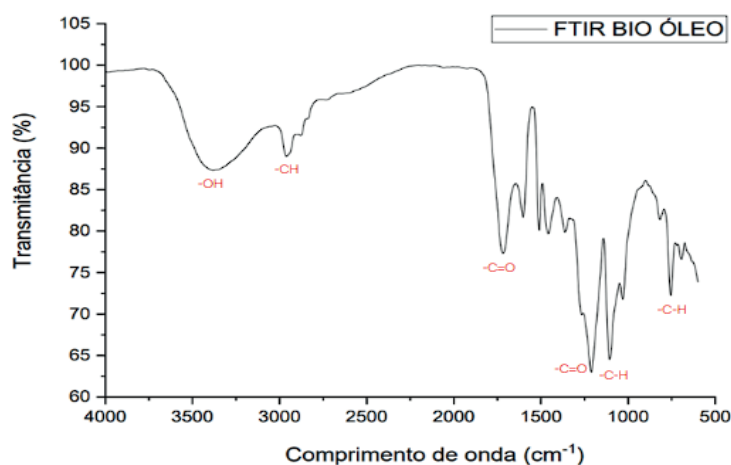


Figura 2 – FTIR da fibra in natura e deslignificada da fibra do coco.



Foi realizado também a caracterização qualitativa do bio-óleo obtido. Na Figura 3, através das bandas obtidas no espectrofotômetro, é possível identificar a presença grande densidade de grupos funcionais como aldeídos e cetonas (1716 cm^{-1}), álcoois, fenóis, ésteres e éter (1263 cm^{-1} e 1213 cm^{-1}). Por fim, os últimos picos são devido a presença de anéis aromáticos simples e compostos policíclicos aromáticos. (Sarkar, Wang, 2020).

Figura 3 – FTIR do bio-óleo da pirólise a 500°C da fibra deslignificada da fibra de coco.



4 – Conclusões

A lignina é um material altamente recalcitrante e dificulta o processo de pirólise para obtenção de bio-óleo. A presença da lignina necessita de temperaturas mais elevadas durante o processo e aumenta o percentual de compostos oxigenados no bio-óleo. A remoção da lignina pode facilitar a decomposição da celulose pelo processo de pirólise e melhorar as propriedades do bio-óleo para obtenção de SAF.

A fibra deslignificada mostrou-se adequada para a pirólise obtendo resultados satisfatórios, comprovados por mudanças nos espectros de infravermelho e pela análise termogravimétrica. O bio-óleo apresentou resultados promissores no espectrofotômetro, indicando a presença de compostos orgânicos relevantes para a síntese de biocombustíveis. Apesar das perspectivas positivas, são necessários análises adicionais para uma compreensão mais completa das propriedades do bio-óleo e seu potencial utilização na produção de bioquerosene.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, PROPESQ/UFPB, LACOM, UFPB.

6 - Bibliografia

GUEDES, R. E., *et al.* **Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 129, 2018.

LAZZARI, E., *et al.* **Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis.** Industrial Crops & Products, 2017.

MIRANDA, N. T. *et al.* **Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 149, 2021.

ROSA, M. F. *et al.* **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** Carbohydrate Polymers, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

SARKAR, J. K., WANG, Q. **Different Pyrolysis Process Condition of South Asia Waste Coconut Shell and Characterization of Cas, Bio-Char, and Bio-Oil.** Energies, v. 13, 2020.





ÁREA 2 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO, ROTAS TECNOLÓGICAS E CATALISADORES

Isomerização de óleo de mamona para a produção de biocombustíveis (Hidrocarbonetos Renováveis)

Winy Cardoso (Greentec/EQ-UFRJ, winnycardoso@eq.ufrj.br); Gisel Chenard (Greentec/EQ-UFRJ); Vinicius Rossa (Greentec/EQ-UFRJ); Yordanka Reyes (Greentec/EQ-UFRJ); Germildo Muchave (Greentec/EQ-UFRJ); Donato A. Gomes (Greentec/EQ-UFRJ).

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

A crescente preocupação com os efeitos ambientais gerados pela queima de combustíveis fósseis deve provocar um crescimento da participação de combustíveis renováveis na matriz energética global, levando a um aumento na demanda de matérias-primas renováveis. Nesse sentido, pesquisas que utilizem matérias-primas vegetais que não compitam com alimentos, como é o caso do óleo de mamona, mostram-se relevantes. Visando o melhoramento das propriedades do óleo de mamona, foi proposta a isomerização prévia à produção de hidrocarbonetos renováveis, utilizando a zeólita CBV720 como catalisador. Os resultados indicam que o grau de isomerização atingiu valores satisfatórios, chegando a 57% na reação realizada a 320°C, 10h e 3% de catalisador. Seguidamente, o óleo isomerizado se avaliou para a produção de hidrocarbonetos renováveis via hidrodesoxigenação (HDO), com destaque para o querosene de aviação alternativo e para o diesel verde. Para isso, foi proposto o catalisador de Re-Ni/Al₂O₃. Os resultados mostraram um desempenho satisfatório do catalisador, com conversão completa do óleo, gerando hidrocarbonetos renováveis na faixa C₉-C₁₈, sendo 16,85% na faixa do querosene de aviação (C₉-C₁₅) e o restante na faixa do diesel verde (C₁₆-C₁₈).

Palavras-chave: Óleo de Mamona; Isomerização; Hidrocarbonetos Renováveis; hdo

2 - Introdução

Visando o melhoramento das propriedades do óleo de mamona para a posterior produção de hidrocarbonetos renováveis, foi proposta como primeira linha da pesquisa, a isomerização prévia do óleo vegetal. Avaliou-se a zeólita Y (CBV720) como catalisador (MAGHREBI *et al.*, 2021).

O querosene de aviação alternativo e o diesel verde ambos os biocombustíveis são compostos por uma mistura de hidrocarbonetos renováveis produzidos por diferentes rotas tecnológicas, sendo o hidroprocessamento de óleos e gorduras (Rota HEFA) a tecnologia mais estudada (SZETO e LEUNG, 2022).

Apesar de existirem diversos estudos sobre a conversão de óleos e gorduras em hidrocarbonetos renováveis, ainda é necessário aprofundar sobre os processos, catalisadores e mecanismos reacionais envolvidos. Nesse contexto, foi desenvolvida uma segunda linha de pesquisa que visa a avaliação do catalisador (Re-Ni/Al₂O₃) para a produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da hidrodesoxigenação do óleo de mamona, previamente isomerizado (SZETO e LEUNG, 2022).

3 – Objetivos

Isomerização prévia do óleo de mamona para produzir biocombustíveis - hidrocarbonetos renováveis para querosene de aviação alternativo e diesel verde - que se enquadrem nos níveis de qualidade da ANP.

4 - Material e Métodos

Nos estudos de isomerização avaliou-se como catalisador a zeólita Y (CBV720), sintetizada na Unidade Protótipo de Catalisadores – PROCAT. Nas reações de hidrodesoxigenação utilizou-se o catalisador Re-Ni/Al₂O₃,

sintetizado no Laboratório GreenTec. As reações foram realizadas em reator Parr Instruments, de 300ml, controle de temperatura, pressão, agitação e manta externa para aquecimento.

As condições operacionais das reações de isomerização foram: T (280; 300; 320°C), t (6; 8; 10h), % catalisador (3; 5,5; 8% m/m) e pressão constante 5 bar de N₂. Na etapa de hidrodesoxigenação todas as reações foram realizadas a 340°C, 70 bar de pressão de H₂, 4% de catalisador e 10h de reação. Realizou-se a cinética da reação nos tempos de 5, 15, 30min e depois a cada hora de reação até atingir 10h. A identificação e quantificação dos produtos nas reações realizaram-se pela Cromatografia Gasosa.

O grau de isomerização dos produtos (GI) foi determinado por Cromatografia Gasosa (Equação 1).

$$GI = \frac{\sum \text{área percentual dos isômeros}}{\text{área percentual do heptadecano}} \quad \text{Eq:1}$$

5 - Resultados e Discussão

Para a reação de hidrodesoxigenação, foi escolhido o produto de isomerização da reação com T=320°C, t=10h, 3% m/m de catalisador em relação à massa de óleo e grau de isomerização de 57,43%.

Os resultados cinéticos de conversão, seletividade e GI da reação de HDO são apresentados na Tabela 1. A conversão foi de 98,91%, sendo obtidos hidrocarbonetos renováveis como principais produtos. Durante a reação são gerados produtos intermediários ácidos graxos (AG), ésteres de cera (EC), álcoois graxos (ALC) e ésteres de ácidos graxos (BD), que são posteriormente convertidos nos hidrocarbonetos de interesse. Observou-se na cinética que entre 7h e 10h de reação (96,71% e 98,91% de seletividade em hidrocarbonetos) ocorreu uma diminuição no GI, de 52,4% para 39,1% - uma perda de 13,3%.

Conversão	Seletividade (%)					GI	Tempo de Reação
	ALG	HC	EC	AG	BD		
68,75	12.47	19.38	35.47	31.25	1.51	63.1	30 min
82,99	12.06	27.62	41.93	17.01	1.38	61.6	1h
97,42	14.56	54.22	28.13	2.48	0.61	58.2	2h
99,94	9.03	83.78	6.00	0.06	1.13	56.1	3h
95,91	2.49	91.00	1.31	4.09	1.11	55.4	4h
96,87	1.61	93.82	0.34	3.13	1.10	54.1	5h
96,29	0.30	95.01	0.15	3.71	0.83	53.4	6h
98,31	0.30	96.71	0.29	1.69	1.01	52.4	7h
98,25	0.0	97.23	0.11	1.75	0.91	44.9	8h
99,26	0.6	98.66	0.00	0.74	0.00	41.3	9h
98,91	0.0	98.91	0.00	1.09	0.00	39.1	10h

Tabela 1. Resultados de HDO do OM Isomerizado

Comparando as características físico-químicas apresentadas na **Tabela 2** com as especificações técnicas do querosene de aviação alternativo ou do diesel verde, pode-se concluir que o produto obtido não possui densidade e viscosidade cinemática adequada para aplicação como querosene de aviação ou diesel verde. O valor elevado de densidade da amostra de hidrocarbonetos renováveis pode estar relacionado com a possibilidade de produção de compostos aromáticos em maior quantidade durante a isomerização. O produto poderia ser adequado às especificações destes biocombustíveis mediante um fracionamento, aproveitando-se a fração mais leve como combustível e a mais pesada como óleo básico para biolubrificantes (KROYAN *et al.*, 2022). O ponto de fulgor apresentou valor satisfatório, fato relevante, uma vez que valores baixos podem gerar queima irregular do combustível no motor. Além disso, quanto maior a cadeia carbônica, maior será o ponto de fulgor e, conseqüentemente, o armazenamento e transporte do combustível terá um nível de segurança mais alto.

Tabela 2. Propriedades Físico-Químicas do Produto de HDO comparado com as Especificações da ANP.

Amostra	ρ à 20°C (kg.m-3)	V à 40°C (mm2.s-1)	CFPP (°C)	Ponto de Fulgor (°C)
Hidrocarbonetos Renováveis	841,1	7,73	-6,0	84,8
Tipo de biocombustível (Especificações)				
Querosene SPK - HEFA	730,0-770,0	-	-	>38
Diesel Verde	761,2-806,5	2,0 a 4,5	<12	>38

Os produtos obtidos na reação de HDO são majoritariamente formados por hidrocarbonetos com cadeia carbônica com 9 a 18 carbonos. Além disso, 16,85% dos hidrocarbonetos obtidos se encontram na faixa C9-C15, correspondente ao querosene de aviação.

Os hidrocarbonetos obtidos apresentaram alto grau de isomerização, com 52,4% em 7h de reação.

Os parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos renováveis produzidos em relação a densidade e viscosidade não atendem às especificações estabelecidas pela ANP para o querosene de aviação alternativo e para o diesel verde, podendo ser melhorados mediante um fracionamento. Já o ponto de fulgor atende às especificações.

6 - Agradecimentos

FAPERJ, GREENTEC, EQ/UFRJ.

7 - Bibliografia

KROYAN, Y.; WOJCIESZYK, M.; KAARIO, O.; LARMI, M. Modeling the impact of sustainable aviation fuel properties on end-use performance and emissions in aircraft jet engines. *Energy*, v. 255, 124470. **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124470>

MAGHREBI, R.; BUFFI, M.; BONDIOLI, P.; CHIARAMONTI, D. Isomerization of long-chain fatty acids and long-chain hydrocarbons: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 149, 111264, ISSN 1364-0321. **2021**. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111264>

SZETO W.; LEUNG, D.Y.C. Is hydrotreated vegetable oil a superior substitute for fossil diesel? A comprehensive review on physicochemical properties, engine performance and emissions. *Fuel*, v. 327, n. 125065, ISSN 0016-2361. **2022**.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125065>

Obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação “drop in” por hidrodesoxigenação (HDO) do óleo de babaçu

Viviane de Souza (Greentec/EQ-UFRJ, vivianesborges@hotmail.com); Gisel Chenard (Greentec/EQ-UFRJ); Yordanka Reyes (Greentec/EQ-UFRJ); Carolina Vieira (Greentec/EQ-UFRJ); Donato A. Gomes (Greentec/EQ-UFRJ).

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

A Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) estabeleceu a meta de redução das emissões de CO₂ em 50 % até 2050, em comparação com os níveis de 2005. O uso de bioquerosene (*drop-in*) foi a principal solução escolhida pelo setor de aviação para atingir essa meta. O objetivo deste trabalho foi obter hidrocarbonetos renováveis na faixa do bioquerosene de aviação (C₉ - C₁₅), através do processo de hidrodesoxigenação (HDO) na presença do catalisador NiMo/γ-Al₂O₃. O óleo de babaçu foi selecionado como matéria-prima por sua composição química, em que predomina o ácido láurico (C_{12:0}), capaz de produzir hidrocarbonetos na faixa desejada (C₉-C₁₅). Realizou-se a determinação do perfil lipídico do óleo, mostrando que 69,7% de seus ácidos graxos correspondem à fração com potencial para produzir hidrocarbonetos, com predominância de ácidos graxos saturados e monoinsaturados com 12 átomos de carbono (44,58%). Um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central foi realizado a fim de investigar os efeitos individuais e de interação sobre a seletividade em hidrocarbonetos dos fatores, tempo de reação, temperatura e pressão de H₂. O melhor resultado foi a 340°C, 7h e 70 bar de H₂, em que se obteve 98,60% de Hidrocarbonetos. Um estudo da seletividade indicou que os hidrocarbonetos foram formados, a partir de intermediários oxigenados, principalmente, ésteres de cera. Após 7h de reação, obtiveram-se 72,2% de alcanos na faixa desejada (C₉-C₁₅), dos quais 48% corresponderam aos alcanos C₁₁ e C₁₂, provenientes da descarboxilação e hidrogenação (ou desidratação), respectivamente, dos ácidos láurico (C_{12:0}) e lauroleico (C_{12:1}).

Palavras-chave: Óleo de Babaçu; Bioquerosene; Hidrocarbonetos Renováveis; hdo

2 - Introdução

Recentemente, o processo de hidrodesoxigenação (HDO) de óleos e gorduras animais e vegetais vem atraindo grande atenção por constituir-se em uma tecnologia adequada para converter triglicerídeos em hidrocarbonetos. No processo de HDO, são obtidos, principalmente, hidrocarbonetos parafínicos, com cadeias carbônicas de igual número ou inferiores em uma unidade em relação ao ácido graxo precursor (PEDROZA *et al.*, 2022).

Dessa forma, partindo-se do óleo de babaçu são obtidos, majoritariamente, alcanos na faixa do bioquerosene de aviação (C₉-C₁₅). Diante do potencial apresentado pelo uso do óleo de babaçu como matéria-prima na obtenção de biocombustíveis, neste trabalho investigou-se o processo de HDO via conversão termo-catalítica para produção de hidrocarbonetos renováveis.

3 – Objetivos

Obtenção de hidrocarbonetos renováveis, na faixa do bioquerosene de aviação (C₉ - C₁₅), a partir de óleo de babaçu, aplicando a rota termo-catalítica HEFA na presença do catalisador NiMo/γ-Al₂O₃.

4 - Material e Métodos

Nos estudos de HDO foi utilizado como matéria-prima óleo de babaçu refinado, comercial, fornecido pela Destilaria Bauru Ltda, e avaliou-se como catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃, comercial, fornecido pelo CENPES. As reações de HDO do óleo de babaçu foram realizadas em um reator Parr Instruments, de 300ml, controle de temperatura, pressão, agitação e manta externa para aquecimento. Antes do início de cada reação, 3% de catalisador em relação à massa de óleo de babaçu foi reduzido, em um forno tubular, durante 4h, a 425 °C e vazão de gás H₂ de 50 mL/min.

Foi realizado um planejamento fatorial completo (23). As condições operacionais para a avaliação da conversão do óleo foram: T (300; 320; 340°C), t (5; 6; 7h), e pressão (30; 50; 70bar) por injeção de H₂. Para a identificação e quantificação dos produtos obtidos, além da determinação da conversão de triglicerídeos (Equação 1) e da seletividade aos produtos (Equação 2), foi utilizada a técnica de CG-FID.

(1)

Onde: = somatório das áreas dos picos dos triglicerídeos; = somatório das áreas dos picos dos triglicerídeos e produtos.

(2)

Onde: = área dos picos do composto ; = somatório das áreas dos picos de todos os produtos formados.

5 - Resultados e Discussão

A composição em ácidos graxos do óleo de babaçu, apresentou predominância dos ácidos graxos com 12 átomos de carbono láurico (C12:0) e lauroleico (C12:1), totalizando 44,58% e aproximadamente 69,7% de seus ácidos graxos com cadeias carbônicas contendo entre 10 e 16 átomos de carbono, portanto com potencial para gerar hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (C₉ – C₁₅). Os resultados nas diferentes condições de acordo com o planejamento experimental, valores de conversão e seletividade da reação de HDO, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do planejamento fatorial 23 para as reações de HDO do óleo de babaçu

R	T (°C)	P (bar)	t (h)	Seletividade (%)				
				ALG	HC	EC	AG	BD
1	300	30	5	8,60	10,70	28,06	52,58	0
2	300	30	7	1,48	19,49	27,4	44,62	7,01
3	340	30	5	1,07	38,43	10,3	4,56	3,64
4	340	30	7	1	83,04	9,69	1,27	5
5	300	70	5	7,14	16,19	36,68	19,39	20,6
6	300	70	7	9,1	43,19	30,3	10,5	6,2
7	340	70	5	0,1	98,41	0	1,29	0,2
8	340	70	7	0,1	98,60	0	1,2	0,1
9	340	50	6	0,68	78,36	6,75	12,15	2,06
10	320	50	6	0,57	76,82	5,15	15,62	1,84
11	320	50	6	0,81	78,01	7,09	12,11	1,98

Na Tabela 1, pode-se observar, que o catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃ apresentou boa atividade no processo catalítico, tendo proporcionado uma conversão de 100% dos triglicerídeos em produtos, em todas as condições empregadas. Os resultados mostram ainda que, durante a reação são gerados produtos intermediários. De acordo com o planejamento experimental (Tabela 1), a influência das variáveis individuais avaliadas e a interação entre elas sobre a seletividade em hidrocarbonetos, bem como a interferência de possíveis erros experimentais nesses resultados, mediante a Análise de Variância (ANOVA), mostrou que tanto a temperatura quanto a pressão

de H₂ e o tempo de reação afetaram significativamente a seletividade aos hidrocarbonetos ($p < 0,05$), tendo sido a temperatura a variável de maior influência entre as três estudadas ($p < 0,0001$). O produto final que apresentou a melhor seletividade 98,6% em hidrocarbonetos totais foi o da reação 8 (T 340°C, 7h, 70 bar de pressão de H₂). Com base nesse resultado, realizou-se o estudo da seletividade de formação dos produtos em função do tempo. As seletividades para alcanos foram calculadas com base no rendimento total de alcanos na fração líquida dos produtos, ou seja, a soma das seletividades em alcanos individuais é de 100%. Entre os alcanos foram produzidos, principalmente, C11 e C12. A soma das seletividades para n-undecano (C11) e n-dodecano (C12) foi de 48%. Os hidrocarbonetos n-heptadecano (C17) e n-octadecano (C18) também foram produzidos em quantidades apreciáveis, totalizando 23,51%. O valor desse somatório confirma que a formação de C17 e C18 é proveniente da HDO dos ácidos esterárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). Os demais alcanos foram produzidos em menores quantidades, próximas às concentrações encontradas dos respectivos ácidos graxos ligados aos triglicerídeos originais. Os alcanos obtidos na faixa de C9–C15, ou seja, na faixa do querosene de aviação, totalizaram 72,21%.

4 – Conclusões

O melhor resultado do planejamento experimental foi a 340°C, 7h e 70 bar de H₂, onde o produto final apresentou seletividade de 98,6% a hidrocarbonetos totais. Um estudo da seletividade aos produtos formados na HDO do óleo de babaçu, indicou que os hidrocarbonetos foram formados, a partir de intermediários oxigenados, principalmente, ésteres de cera. Após 7h de reação, obtiveram-se 72,2% de alcanos na faixa desejada (C9-C15) para querosene de aviação, dos quais 48% corresponderam aos alcanos C11 e C12, provenientes da descarboxilação e hidrogenação (ou desidratação), respectivamente, dos ácidos láurico (C12:0) e lauroleico (C12:1).

5 – Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, GREENTEC, EQ/UFRJ.

6 - Bibliografia

PEDROZA, MARIANA AFONSO PINTO *et al.* Hydrodeoxygenation of stearic acid to produce diesel-like hydrocarbons: kinetic modeling, parameter estimation and simulation. *Chemical Engineering Science*, v. 254, p. 117576, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117576>

Produção de Combustíveis Avançados via Descarboxilação Redutiva Catalisada por Cobalto

Elon Fernandes Silva (UFRN, elonfernandes19@gmail.com); Johnathan Herbert Freire da Silva (UFRN); Rauan Douglas de Cunha Barros (UFRN); Monique Elizabeth Silva de Aguiar Furtado (UFRN); Pedro Henrique do Nascimento Silva (UFRN); Jhonatan Ferreira Câmara (UFRN); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Lívia Nunes Cavalcanti (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN); Carlos Alberto Matínez-Huitle (UFRN)

Área 2: *Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.*

1 - Resumo

O uso de combustíveis avançados, especialmente derivados de óleos vegetais, configura uma alternativa promissora para reduzir a poluição global e diversificar a matriz energética. No entanto, a produção desses combustíveis a partir dos métodos relatados na literatura envolve, corriqueiramente, alguns desafios, como a necessidade de equipamentos específicos, alta temperatura e elevada pressão, assim como o uso de hidrogênio de origem fóssil. Pesquisas recentes estão focadas em desenvolver métodos desoxigenativos inovadores, de modo a viabilizar a produção de hidrocarbonetos renováveis que possam ser incorporados diretamente nas infraestruturas convencionais. Nessa conjuntura, este estudo apresenta uma nova abordagem, valendo-se do método de catálise redutiva, com catalisador comercial de cobalto, metal acessível e não tóxico, e um silano de baixo custo como fonte alternativa de hidrogênio, para promover a descarboxilação de ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos. Ao final do estudo de otimização proposto, após realização de 111 reações, utilizando o éster láurico como composto modelo, foi possível obter hidrocarbonetos na faixa do BioQAV e diesel verde, em baixas temperaturas e pressão atmosférica, com rendimentos e conversões de 16~80% e 56~99%, respectivamente. A caracterização dos produtos foi realizada via Cromatografia a Gás com Detector de Ionização por Chama (CG/DIC) e Cromatografia a Gás Acoplada com Espectrometria de Massas (CG/EM).

Palavras-chave: Ácidos Graxos; Catálise Redutiva; Cobalto; Combustíveis Avançados; Descarboxilação.

2 - Introdução

Na atualidade, os combustíveis derivados de fontes não renováveis ainda dominam o cenário global de energia (1). Em decorrência de tal cenário, um aumento significativo da preocupação ambiental é observado, acompanhado por uma busca crescente por biocombustíveis, considerados bioprodutos essenciais na diversificação da matriz energética (2-3).

A produção de biocombustíveis pode ser realizada por meio de diversos processos desoxigenativos de ácidos graxos extraídos de biomassa (4). Entretanto, apesar da relevância, estes métodos demandam por equipamentos específicos, hidrogênio de origem não renovável e fazem uso de temperatura e pressão elevadas, além da preparação de catalisadores também específicos e da obtenção de uma mistura de bioprodutos.

Diante disso, com o objetivo de viabilizar a produção efetiva de biocombustíveis, a descarboxilação de ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos provenientes de biomassa surge como uma estratégia promissora para a produção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação (BioQAV) e do diesel verde. Este processo emprega catálise redutiva, com catalisador de cobalto e um silano de baixo custo como fonte alternativa de hidrogênio.

3 – Objetivos

Desenvolver uma nova metodologia para produção de combustíveis avançados a partir da descarboxilação catalítica redutiva de ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos.

4 - Material e Métodos

Síntese do éster redox-ativo

Os ésteres redox-ativos foram sintetizados seguindo uma adaptação da metodologia de Qin (2017) e Silva (2022), bem como seus respectivos colaboradores. A adaptação consiste na substituição da N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), reagente de acoplamento, por N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC).

Descarboxilação Catalítica Redutiva

No que diz respeito ao desenvolvimento do protocolo, na busca pelas melhores condições racionais, um processo de otimização foi realizado, utilizando o éster redox-ativo derivado do ácido láurico como composto modelo, tendo em vista que tal ácido graxo compõem majoritariamente uma vasta gama de óleos vegetais.

De forma genérica, a otimização do protocolo ocorreu da seguinte forma: em um tubo de vidro com tampa, equipado com barra magnética, foi adicionado o éster redox-ativo derivado do ácido láurico, zinco metálico como agente redutor, N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e hexadecano, sendo este o padrão interno. Essa mistura foi aquecida até 40°C, sob agitação, e uma suspensão do catalisador em dimetilformamida (DMF) foi adicionada, sendo inserida na sequência a fonte de hidrogênio. O sistema foi fechado e mantido em aquecimento por 24h.

Após conclusão das reações, uma alíquota do meio reacional foi diluída em diclorometano (DCM). A mistura foi filtrada em plug de sílica gel e celite, em pipeta pasteur, diretamente em vial para subsequente análise através de CG/DIC e CG/EM.

5 - Resultados e Discussão

Os ésteres redox-ativos foram sintetizados com êxito, com rendimentos entre 42 e 81%. Os precursores reacionais foram caracterizados por RMN de hidrogênio (¹H) e carbono (¹³C).

Após a realização de 111 reações, utilizando 25 solventes, 5 catalisadores, 9 fontes alternativas de hidrogênio, 6 agentes redutores, assim como 22 aditivos, sendo estes 10 ligantes e 12 bases, 4 faixas de temperatura, 9 variações do tempo reacional, e o estudo de 19 proporções estequiométricas no que se refere aos reagentes, incluindo a concentração do meio reacional, bem como a realização de 5 reações controle, além de 7 reações para manter a reprodutibilidade ao longo das etapas do processo, o ponto ótimo foi obtido, promovendo a formação do undecano (C11), produto de hidrodescarboxilação, com 80% de rendimento e do docosano (C22), produto de homoacoplamento, em percentuais inferiores a 5%.

Uma vez definido o ponto ótimo da metodologia desenvolvida, de modo a validar o método, as condições ideais foram empregadas a outros ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos encontrados frequentemente nos óleos vegetais. Como resultado, as conversões dos materiais de partida variam entre 56 e 99% com rendimentos a hidrocarbonetos na faixa do BioQAV entre 16 e 80%. Embora com rendimentos menores, hidrocarbonetos de cadeias maiores, passíveis de compor a faixa do diesel verde, também foram obtidos. Os resultados são relatados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Expansão do escopo reacional.

Éster redox-ativo derivado de ácido graxo	Conversão (%) ^a	Rendimento (%) ^a	
		C-Hb	C-Cb
Cáprico (C10:0)	73	56	<5
Láurico (C12:0)	87	80	<5
Mirístico (C14:0)	99	73	<5
Palmítico (C16:0)	98	47	<5
Estearico (C18:0)	56	41	ND
Oleico (C18:1)	79	16	ND

^a Rendimentos e conversões obtidos via CG/DIC;

^b C-H: produto de hidrodescarboxilação; C-C: produto de homoacoplamento; ND: não detectado;

Fonte: Autor (2024).

6 – Conclusões

Diante do exposto, conclui-se que a derivatização de ácidos graxos em ésteres redox-ativos configura uma estratégia promissora para produção de hidrocarbonetos lineares, via descarboxilação catalítica redutiva. Como expectativa futura, o protocolo desenvolvido será aplicado na metodologia one-pot e na mistura de ácidos graxos provenientes da hidrólise de óleos vegetais.

7 – Agradecimentos

UFRN, NUPPRAR/LABPROBIO, LAPSO, LEAA IQ/UFRN, PRH 37.1, FINEP, ANP, PPGQ.

8 - Bibliografia

GLOBAL CARBON ATLAS. **CO2 Emissions**. 2023. Disponível em: <https://globalcarbonatlas.org/budgets/carbon-budget/> Acesso em: 08 de fev. 2024.

KUMAR, Kanhaiya; DAS, Debabrata. Carbon Dioxide Sequestration by Biological Processes. *In*: BHANAGE, B. M.; ARAI, M. (Eds.). **Green Chemistry and Sustainable Technology Transformation and Utilization of Carbon Dioxide**. Heidelberg: Springer, 2014. p. 303–334.

IEA [International Energy Agency] Energy Sistem 2023. Disponível em <https://www.iea.org/energy-system/transport>. Acesso em 11 de mar. 2024.

PATTANAIK, Bhabani P.; MISRA, Rahul D. **Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 73, n. October 2015, p. 545–557, 2017.

QIN, T. MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; MERCHANT, R. R.; NOVAK, A. J. E.; ZHONG, Z.; MILLS, R. B.; YAN, M.; YUAN, C.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. **Nickel-Catalyzed Barton Decarboxylation and Giese Reactions: A Practical Take on Classic Transforms** Angew. Chem. 2017, 56, 260-265.

SILVA, M. S. B.; ARAÚJO, J. G. L.BENTO, J. C. C. V.; AZEVEDO, A. M.; SOUTO, C. R. O.; ANJOS, A. C. D.; ARAÚJO, A. M. M.; SILVA, D. R.; MENEZES, F.G.; GONDIM, A. D.; CAVALCANTI L. N. **Nickel-catalyzed reductive decarboxylation of fatty acids for drop-in biofuel production** RSC Advanc. 2022, 12, 27889-27894.

Descarboxilação Redutiva de ácidos graxos e óleos vegetais catalisada por Manganês para Produção de Biocombustíveis *Drop-in*

Pedro Henrique do Nascimento Silva (UFRN, pedro.henrique.silva.092@ufrn.edu.br); Elon Fernandes Silva (UFRN); Rauan Douglas da Cunha Barros (UFRN); Thays Lacerda Lemos (UFRN), Jhonatan Ferreira Câmara (UFRN), Monique Elizabeth Silva de Aguiar Furtado (UFRN), Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN), Lívia Nunes Cavalcanti (UFRN), Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

A diversificação da matriz energética mundial é crucial para enfrentar as emissões antropogênicas e os impactos adversos associados às emissões de GEE provenientes dos combustíveis fósseis, que em 2023 totalizaram 37 Gt desses gases. A descarboxilação de ácidos graxos surge como uma alternativa eficaz para produzir biocombustíveis *drop-in*, que são quimicamente semelhantes ao petróleo e seus derivados. A catálise metálica redutiva utilizando manganês, um metal não tóxico, versátil e de baixo custo, é o foco deste estudo, onde serão avaliados parâmetros como solvente, catalisadores, fonte de hidrogênio, agente redutor, estequiometria, concentração, tempo, temperatura e atmosfera reacional. A utilização do ácido láurico derivatizado na forma de éster redox-ativo, como modelo, resulta na produção de hidrocarbonetos sustentáveis de aviação (SAF), os quais são qualificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM) e detector de ionização de chama (CG-DIC). Após os testes preliminares, antes de iniciar a etapa de otimização, foi alcançado um rendimento de 28%, e ao otimizar o solvente, foi possível obter 55%, demonstrando o potencial do manganês como catalisador nesse processo.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Descarboxilação; Éster Redox-Ativo; Manganês; saf.

2 - Introdução

Acordos internacionais, como por exemplo o Acordo de Paris (2015) e as conferências das partes (COPs), fomentam a necessidade de reduzir as emissões dos gases de efeito estufa (GEE) de forma que a mitigação ocorra até 2050. Nesse cenário, os biocombustíveis emergem como uma alternativa promissora para a diversificação da matriz energética mundial, substituindo de forma parcial ou totalmente os combustíveis derivados do petróleo, o principal responsável pelas emissões de GEE, as quais ações antropológicas promoveram um aumento de 1,1% no ano anterior. [1-3].

Estudos relacionados à desoxigenação de óleos vegetais têm demonstrado potencial na produção de biocombustíveis *drop-in*, quimicamente semelhante aos combustíveis derivados do petróleo, porém as rotas empregadas corriqueiramente necessitam de condições específicas (reatores, atmosfera inerte, preparação prévia de catalisadores e geralmente uso de hidrogênio fóssil), como é o caso da pirólise catalítica [4-5]. Esses parâmetros destacam a importância de investigar novas metodologias que favoreçam o processo desoxigenativo.

A descarboxilação de ésteres redox-ativos derivados de ácidos graxos se destaca na literatura como uma alternativa promissora para a produção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do SAF. [6]

3 – Objetivos

Desenvolver um protocolo reacional sustentável de descarboxilação redutiva catalisada por manganês para a produção de biocombustíveis *drop-in* a partir de ácidos graxos derivatizados.

4 - Material e Métodos

Síntese do éster redox-ativo

A metodologia de obtenção dos ésteres redox-ativos foi adaptada a partir da literatura de Qin e colaboradores (2017) [7].

Descarboxilação de éster redox-ativo

Em tubo de reação, colocou-se o éster redox-ativo derivado do ácido láurico, solvente e agente redutor. Esse tubo foi levado para um agitador magnético sob agitação e temperatura e posteriormente adicionou-se ao meio reacional uma suspensão do catalisador preparada em DMF, uma fonte de hidrogênio e padrão interno. Posteriormente, o sistema foi fechado e a reação durou por 24 horas.

Para se qualificar e quantificar os produtos de reação no parâmetro de rendimento porcentual (%) por meio de CG-DIC (calibrado com uma curva para hidrocarbonetos lineares) e CG-EM, uma alíquota de 50 µL do meio reacional foi dissolvida com 2,5 mL de DCM HPLC. Após o preparo da mistura, houve a filtração em um plug feito de sílica-gel e celite em pipeta pasteur de vidro diretamente a um vial.

A otimização está sendo realizada por meios dos parâmetros: solvente, catalisador, agente redutor, fonte de hidrogênio, tempo, temperatura e atmosfera reacional e as respectivas concentrações e estequiometrias.

5 - Resultados e Discussão

Os ésteres redox-ativos utilizados neste estudo foram previamente obtidos em nosso grupo de pesquisa com rendimentos superiores a 80% e caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio (¹H) e carbono 13 (¹³C).

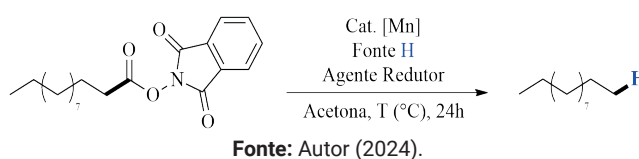
O protocolo que vem sendo desenvolvido tem como base os estudos de Silva e colaboradores (2022) [6] e Li e colaboradores (2017) [7]

Testes iniciais foram desenvolvidos a fim de se estudar a metodologia e dar início posteriormente a etapa de otimização para encontrar o ponto ótimo da reação.

A partir dos cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM, foi possível identificar que houve formação de undecano (SAF), com rendimento porcentual de 28%, sendo válido começar a otimização dos solventes reacionais.

No que diz respeito a otimização dos solventes, ao total, 15 solventes foram avaliados, incluindo misturas. Até o presente momento, o melhor resultado foi obtido utilizando Acetona como solvente que forneceu o produto desejado, undecano, seletivamente com rendimento de 55%. O esquema reacional é elucidado a seguir:

Esquema 1: otimização do solvente reacional.



6 – Conclusões

A derivatização de ácidos graxos para a obtenção de biocombustíveis *drop-in* é uma alternativa promissora para a diversificação da matriz energética e para a redução de emissões de GEE.

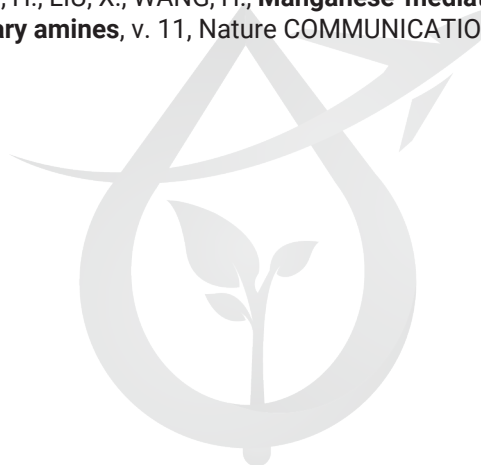
O manganês vem se mostrando como um metal de transição com potencial para a catálise redutiva, devido suas características não tóxicas, versatilidade em reações químicas e acessibilidade, devido a possível substituição aos metais nobres, como paládio.

7 – Agradecimentos

UFRN, NUPPRAR/LABPROBIO, LAPSO, IQ/UFRN, ANP, PRH 37.1, FINEP e PPGQ.

8 - Bibliografia

- [1] GLOBAL CARBON ATLAS. **CO2 Emissions**. 2023. Disponível em: <https://globalcarbonatlas.org/budgets/carbon-budget/>. Acesso em: 08 de fev. 2024.
- [2] IEA [International Energy Agency] **Energy Sistem** 2023. Disponível em <https://www.iea.org/energy-system/transport>>. Acesso em 08 de fev. 2024.
- [3] PRASAD, S.; YADAV, K. K.; KUMAR, S.; PANDITA, P.; BHUTTO, K., ALRESHIDI, M.A., RAVIDRAN, B., YASSEN, Z. M. ; OSMAN, S. M.; CABRAL-PINTO, M. M. S. Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach , v. 12. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024.
- [4] ZHANG, Yongnan; LIANG, Yunyi; LI, Suiyi; YUAN, Yan; ZHANG, Daihui; WU, Yingji; XIE, Huan; BRINDHADEVI, Kathirvel; PUGAZHENDHI, Arivalagan; XIA , Changlei. **A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades** v. 347, Fuel p. 128461, 2023.
- [5] QIN, T. MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; MERCHANT, R. R.; NOVAK, A. J. E.; ZHONG, Z.; MILLS, R. B.; YAN, M.; YUAN, C.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. **Nickel-Catalyzed Barton Decarboxylation and Giese Reactions: A Practical Take on Classic Transforms**, *Angew. Chem.* 2017, 56, 260-265.
- [6] SILVA, M. S. B.; ARAÚJO, J. G. L.BENTO, J. C. C. V.; AZEVEDO, A. M.; SOUTO, C. R. O.; ANJOS, A. C. D.; ARAÚJO, A. M. M.; SILVA, D. R.; MENEZES, F.G.; GONDIM, A. D.; CAVALCANTI L. N. **Nickel-catalyzed reductive decarboxylation of fatty acids for drop-in biofuel production** *RSC Advanc.* 2022, 12, 27889-27894.
- [7] LI, Z.; WANG, K.; ZHAO, X.; TI, H., LIU, X.; WANG, H., **Manganese-mediated reductive functionalization of activated aliphatic acids and primary amines**, v. 11, Nature COMMUNICATIONS, 2020.



Descarboxilação Redutiva para a produção de biocombustíveis *drop-in* catalisada por cobre

Jhonatan Ferreira Câmara (UFRN, jhonatan.ferreira.016@ufrn.edu.br); Elon Fernandes Silva (UFRN); Rauan Douglas da Cunha Barros (UFRN); Monique Elizabeth Silva de Aguiar Furtado (UFRN); Pedro Henrique do Nascimento Silva (UFRN); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Lívia Nunes Cavalcanti (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN), Laryssa Wellyda Lino Santos (UFRN)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

A produção de biocombustíveis, provindo de óleos vegetais, vem sendo uma vertente bastante investigada devido a missão de reduzir as emissões de gases poluentes, além da diversificação da matriz energética. Os métodos mais convencionais de produção requerem condições robustas de temperatura e pressão, bem como a utilização de hidrogênio fóssil. Diversas pesquisas estão em desenvolvimento a fim de promover a desoxigenação de biomassas oleaginosas com condições mais sustentáveis e de fácil manipulação, dentre estas se enquadra a descarboxilação empregando ésteres redox-ativos para produzir hidrocarbonetos. Portanto, o presente estudo apresenta o desenvolvimento de uma metodologia de catálise redutiva, utilizando catalisadores comerciais de cobre, um agente redutor e uma fonte de hidrogênio, para promover o processo descarboxilativo de ácidos graxos no intuito de formar a ligação C-H. Até o momento, foram realizadas 24 reações e foi possível obter, com alta seletividade e em condições brandas (pressão atmosférica e 40°C), 60% de rendimento para o produto de descarboxilação redutiva (undecano - C11) e traço do produto de homoacoplamento (C22), hidrocarbonetos que se enquadram na faixa de combustíveis do bioquerosene de aviação e diesel verde.

Palavras-chave: Catálise; Éster Redox-Ativo; Biocombustíveis; Descarboxilação

2 - Introdução

O uso de combustíveis fósseis é responsável pela elevada quantidade de CO₂ e dos gases do efeito estufa na atmosfera [1], e a busca por combustíveis renováveis é crescente, sendo necessária para mitigar os efeitos negativos das emissões citadas.

Os biocombustíveis, especificamente os hidrocarbonetos drop-in (quimicamente semelhantes aos de origem fóssil), são alternativas promissoras devido ao uso de biomassa para sua produção. Para tal, é necessário que processos desoxigenativos sejam realizados. Porém, os protocolos mais convencionais (pirólise e Fischer-Tropsch) utilizam de condições bem rigorosas de temperatura e pressão, além de uso de hidrogênio de origem não-renovável e preparação de catalisadores específicos, e esses fatores induzem a procura de novas abordagens em condições mais amenas para desoxigenação de biomassa, em especial, as oleaginosas.[2]

Uma vertente em ascensão é a utilização de ésteres redox-ativos proveniente dos ácidos graxos presentes em biomassa para promover a desoxigenação via descarboxilação para produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel verde e bioquerosene de aviação. [3,4] Esse método ocorre através da catálise redutiva, empregando um catalisador comercialmente disponível e uma fonte de hidrogênio com a utilização de um agente redutor para a síntese desses componentes. Dentre a vasta aplicação possível, a utilização de metais de transição, bem como silanos como fontes de hidrogênio são promissores para o desenvolvimento desse ramo de pesquisa renovável

3 – Objetivos

Desenvolver uma metodologia para a produção de biocombustíveis drop-in empregando ésteres redox-ativos, utilizando sais de cobre como catalisadores e um silano como fonte de hidrogênio.

4 - Material e Métodos

Síntese do éster redox-ativo

Para a síntese do éster redox-ativo derivado do ácido láurico (precursor reacional), foi utilizada uma metodologia adaptada de Qin e colaboradores (2017), bem como Silva e sua equipe (2022) [3,4]

Descarboxilação de éster redox-ativo

Em um tubo de ensaio com tampa e com uma barra magnética foram adicionados os reagentes necessários para a reação (éster redox-ativo, agente redutor, solvente e o padrão interno (hexadecano), em quantidades estequiométricas. Após submeter o meio reacional a agitação e aquecimento (40°C), uma suspensão do catalisador de cobre em DMF foi adicionada, seguida da adição da fonte de hidrogênio. Após isso, o tubo foi fechado e deixado em agitação por 24h, a pressão atmosférica.

Após o término, uma alíquota do meio reacional foi adicionada em Diclorometano HPLC e filtrada em um plug, utilizando uma pipeta pasteur, de sílica-celite para análise de CG/EM e CG/DIC.

5 - Resultados e Discussão

O éster redox-ativo do ácido láurico foi sintetizado, com rendimento de 80%, sendo caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C.

De posse deste reagente, a descarboxilação via catálise redutiva foi feita utilizando um sal de cobre, realizando testes iniciais combinando algumas condições reportadas em outros protocolos. Inicialmente, foi possível produzir o undecano (n-C11) com rendimentos de 3%, sem a detecção do produto de homoacoplamento (n-C22 - docosano). A partir desse resultado, buscamos melhorar o protocolo estudado, otimizando as condições reacionais (solvente, catalisador, agente redutor, fonte de hidrogênio e suas respectivas estequiometrias, bem como a temperatura e tempo reacional). O esquema 1 apresenta a reação de descarboxilação estudada neste trabalho.

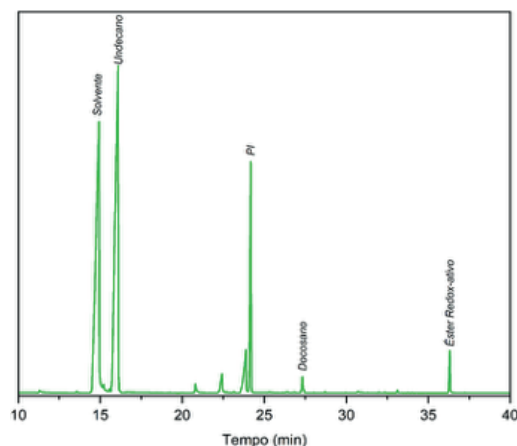
Esquema 1: Descarboxilação redutiva via éster redox-ativo



Partindo desse pressuposto, foram investigados 19 solventes. Aplicando as condições reacionais escolhidas previamente à sequência de solventes, foi possível obter a produção do undecano com 41% de rendimento e 4% do produto de homoacoplamento. Até o prezado momento, esse método apresentou-se bastante promissor para a produção de hidrocarbonetos drop-in, e, até onde se estende nossas pesquisas, não existe um protocolo descarboxilativo reportado na literatura que utilize as condições empregadas neste trabalho.

Com o resultado para o melhor solvente dentro da metodologia, partiu-se para a investigação do efeito do catalisador no processo reacional, no intuito de melhorar, condicionalmente, a produção do hidrocarboneto de interesse. Nessa etapa, foram testados 8 catalisadores comerciais de cobre e, ao reproduzir a reação descarboxilativa conseguimos obter um rendimento de 60% para a produção do hidrocarboneto desejado e 2% do C22. O cromatograma que apresenta o melhor resultado obtido é elucidado na figura 1.

Figura 1: Cromatograma do melhor resultado.



Fonte: Autor (2024)

4 – Conclusões

A partir do exposto, a metodologia de descarboxilação redutiva partindo do uso de ésteres redox-ativos utilizando catalisadores de cobre se mostrou promissora e eficaz para contornar as principais adversidades associadas aos métodos convencionais de desoxigenação, permitindo a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene de aviação e diesel verde com alta seletividade e condições brandas, sem a necessidade do uso de hidrogênio fóssil.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

1. IEA (2023), **Emissions from Oil and Gas Operations in Net Zero Transitions**, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/emissions-from-oil-and-gas-operations-in-net-zero-transitions> , Licença: CC BY 4.0. Acesso em:: 22 de mar. 2024.
2. ZHANG, Yongnan, *et.al*/ Kathirvel; PUGAZHENDHI, Arivalagan; XIA , Changlei. **A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades** v. 347, Fuel p. 128461, 2023.
3. SILVA, M. S. B. *et.al*. **Nickel-catalyzed reductive decarboxylation of fatty acids for drop-in biofuel production** *RSC Advanc.* 2022, 12, 27889-27894.
4. QIN, T. *et.al*. **Nickel-Catalyzed Barton Decarboxylation and Giese Reactions: A Practical Take on Classic Transforms** *Angew. Chem.* 2017, 56, 260-265.

Novas rotas de obtenção de hidrocarbonetos renováveis: tratamento eletroquímico do Óleo de Cártamo na síntese orgânica de QAV

Johnathan Herbert Freire da Silva (UFRN, johnathan.herbert.017@ufrn.edu.br); Elon Fernandes Silva (UFRN, elonfernandes19@gmail.com); Carlos Alberto Martinez-Huitle (UFRN, carlos.alberto.mh@ufrn.br); Livia Nunes Cavalcanti (UFRN, livia.cavalcanti@ufrn.br); Amanda Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Atualmente, grande parte da matriz energética mundial é proveniente de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural. Entretanto, por serem matérias-primas não renováveis, a latente escassez destas fontes em conjunto com o aumento da emissão de gases do efeito estufa na queima destes combustíveis, faz com que a busca por fontes alternativas de energia seja de extrema importância para a sustentabilidade ambiental e econômica mundial. Dentre as possíveis fontes energéticas, o óleo de cártamo vem mostrando propriedades promissoras para a produção de biocombustíveis, entretanto o uso desta matéria-prima necessita de uma etapa de desoxigenação do óleo. Neste contexto, a busca por novos métodos que promovam essa desoxigenação se faz de extrema importância para a viabilidade desta biomassa como biocombustível. Neste trabalho encontra-se uma nova estratégia para a descarboxilação dos respectivos ácidos graxos, provenientes da hidrólise do óleo de cártamo, através da eletroquímica. Sem a utilização de nenhum tipo de catalisador, este método converteu a mistura de ácidos graxos em hidrocarbonetos renováveis na faixa de C12 a C17, comprovados através de análise de CG-EM. Tal metodologia se mostra com grande potencial como sistema complementar aos processos termocatalíticos já consolidados, para a produção de hidrocarbonetos de origem renovável em condições extraordinariamente brandas de reação.

Palavras-chave: Bioqav; Eletrodescarboxilação; Óleo de Cártamo; Desoxigenação; Hidrocarbonetos Renováveis

2 - Introdução

A temática de diversificação da matriz energética nos últimos anos tem fomentado pesquisas sobre combustíveis de origem renovável, visto que fontes alternativas de energia diminuem diretamente o uso de matéria-prima fóssil que possui um alto índice poluidor devido a emissões de CO₂. Com esta prerrogativa, a utilização dos biocombustíveis tem evidenciado uma alternativa palpável que vai além dos benefícios para o meio ambiente, fortalecendo também a agroindústria brasileira e sua economia. Diante disso, pesquisas sobre o uso de matéria-prima derivada de óleos vegetais para produção de hidrocarbonetos renováveis que podem contemplar do querosene de aviação ao diesel verde têm avançado em todo mundo.

O Brasil possui uma alta gama de óleos de oleaginosas, dentre eles, o óleo de cártamo tem se destacado como um bom precursor para produção de combustíveis avançados. Todavia, algumas características intrínsecas destes bio-óleos de origem natural, como densidade, viscosidade e teor de oxigênio, são maiores com relação aos combustíveis fósseis, tornando inviável sua aplicação direta podendo comprometer a vida útil do motor.

Algumas rotas de obtenção de produtos renováveis já são consolidadas, como a pirólise catalítica. Todavia, a utilização de altas temperaturas e pressões, e a síntese prévia de catalisadores específicos fazem com que novas metodologias sejam estudadas para evitar tais condições e obter, de forma branda, produtos de natureza química equivalentes. Enfrentando alguns destes desafios, a conversão eletroquímica de biomassa surge como uma opção promissora para a conversão de biomassas em biocombustíveis. As vantagens da técnica eletroquímica incluem: a substituição do H₂ molecular fóssil por prótons gerados in situ por meio da divisão da água e processos de desprotonação impulsionados por bases/eletrolitos; temperaturas operacionais brandas e

condições de pressão ambiente; e controle sobre reação, taxa e seletividade dos produtos regulado pela variação do potencial, não sendo necessária a inserção de substâncias oxidantes ou redutoras, catalisadores sólidos sintéticos ou quaisquer outros aditivos provenientes de metais ou de origem tóxica

3 – Objetivos

Otimizar a reação de desoxigenação do óleo de cártamo através da descarboxilação eletroquímica de seus ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

Caracterizar os produtos obtidos por CG-EM.

Estudar a influência dos parâmetros reacionais como solventes, bases, eletrodos e potencial na formação dos biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

Todos os reagentes e solventes foram obtidos comercialmente. Para as reações de eletrólise, foram utilizados inicialmente eletrodos de grafite. Os experimentos foram conduzidos empregando uma fonte de alimentação DC de bancada em uma cela eletroquímica; fios conectores; eletrodos fixados a partir de uma peça fabricada em impressora 3D; e agitador magnético.

Inicialmente, em um tubo de vidro, foram adicionados os ácidos graxos obtidos por hidrólise do óleo de cártamo e solvente. A essa mistura, foi adicionada a base em 10 mL de solvente. A reação foi mantida a temperatura ambiente, sob agitação, até completa dissolução do ácido. Em seguida, a fonte foi conectada aos eletrodos e a fonte de corrente contínua foi ajustada a um potencial constante, que foi aplicado à cela eletroquímica por 3 horas a temperatura ambiente.

5 - Resultados e Discussão

Foram estudados mais de 20 solventes e 6 bases, totalizando 58 reações. Alguns solventes alcoólicos promoveram a conversão de 100% dos ácidos graxos; a formação majoritária de hidrocarbonetos foi observada utilizando solventes apróticos de baixa polaridade; e a formação de produtos oxigenados foi constatada ao utilizar solvente prótico de cadeia carbônica maior foi utilizado. Com relação às bases, se observou interferência na conversão da matéria prima, onde as bases fracas, em relação ao pKa, converteram todos os ácidos graxos em hidrocarbonetos renováveis que contemplam a faixa do C12 a C17. Foi observado que os produtos majoritários oxigenados eram alcoois que contemplam a faixa do C9-OH a C16-OH.

Figura 1: Cromatograma com picos correspondentes aos produtos que contemplam a faixa de C12 a C17.

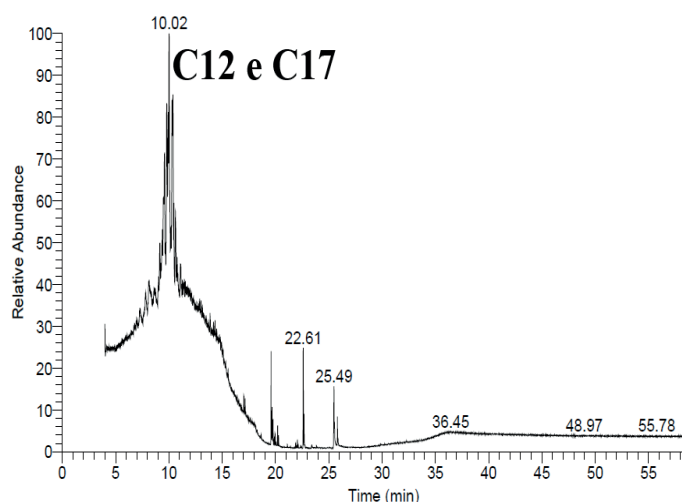
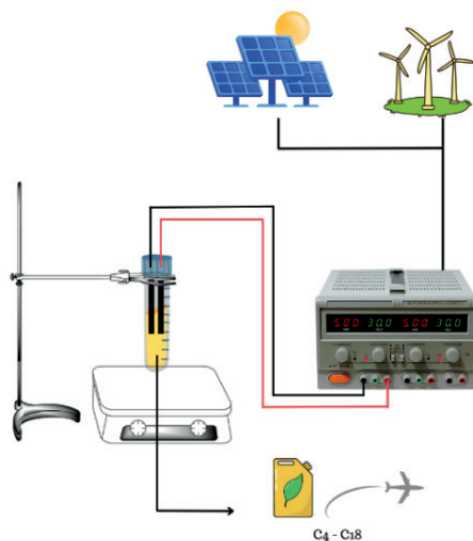


Figura 2: Sistema eletroquímico para produção de biocombustíveis.



6 – Conclusões

A potencialidade da aplicação tecnológica do Óleo de Cártamo se mostra promissora quando processos eletroquímicos são empregados. A facilidade de reprodutibilidade do método, onde envolve aplicação de energia de origem renovável, poucos aditivos e a realização do estudo em bancada favorece seu baixo custo.

Mais estudos devem ser realizadas para otimizar os sistemas ideais para a conversão da matéria prima em hidrocarbonetos renováveis e produtos de valor agregado, essencialmente álcoois.

7 – Agradecimentos

PRH 37.1, IQ/UFRN, LAPSO, LEAA, LABPROBIO, RBQAV, PPGGQ, UFRN.

8 - Bibliografia

STAPLES, M. D.; Malina, R.; Suresh, P; Hileman, J. I. and Barret S. R. H. **Aviation CO2 emissions reductions from the use of alternative jet fuels.** v. 114. Econpapers, 2018 p. 342

Morais. E. K. L. **Estudo do óleo das sementes de *Carthamus tinctorius* L. para produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado, UFRN, 09/2012

Why, E. S. K.; Ong, H. C.; Lee, H. V.; Gang, Y. Y.; Chen,

W.-H.; Chong C. T. *Energy Conversion and Management* 2019, 199, 11, 2015

SCHRÖDER, U.; SANTOS, T. R. dos; HARNISCH, F.; NILGES, P. **Electrochemistry for Biofuel Generation: transformation of fatty acids and triglycerides to diesel-like olefin/ether mixtures and olefins.** v. 8 *ChemSusChem*, 2015, p. 886-893

Descarboxilação fotocatalítica de ácidos graxos para obtenção de biocombustíveis *Drop-in*

Thays Lacerda Lemos (UFRN, thayslacerdalemos@gmail.com); Walber Matheus de Oliveira Domingos (UFRN); Elon Fernandes Silva (UFRN); Pedro Henrique do Nascimento Silva (UFRN); Livia Nunes Cavalcanti (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

A matriz energética mundial é composta, principalmente, por fontes não renováveis, como carvão, petróleo e gás natural. A emissão de gás carbônico e a preocupação com a segurança energética proveniente dos combustíveis fósseis têm despertado o interesse e a atenção em pesquisas nesta área. Nesse cenário, a substituição dos derivados de petróleo por biocombustíveis *drop-in* emerge como uma alternativa para reduzir os gases do efeito estufa e diversificar a matriz energética. Nesse contexto, o enfoque desse estudo é a desoxigenação de ácidos graxos derivatizados a partir da descarboxilação fotocatalítica, no qual diversos parâmetros serão avaliados como solventes, fonte de hidrogênio, aditivos, estequiometria reacional, concentração molar, tempo e fonte de luz. O ácido láurico derivatizado na forma de éster redox-ativo leva à produção de hidrocarbonetos sustentáveis de aviação (SAF), no qual podem ser identificados e quantificados por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) e Detector de Ionização de Chama (CG-DIC). Os testes iniciais realizados a partir de dados encontrados na literatura, foi possível alcançar um rendimento de 31%. Após a otimização dos solventes, o rendimento foi aumentado para 70%.

Palavras-chave: Éster Redox-Ativo; Descarboxilação; Biocombustível; Fotocatálise.

2 - Introdução

A matriz energética mundial é composta, principalmente, por fontes não renováveis, como carvão, petróleo e gás natural [1]. Partindo disso, tem sido amplamente discutido a busca pela descarbonização do setor de transportes, visto que a queima desses combustíveis fósseis causa problemas para a saúde, bem como para o meio ambiente.

Devido a isso, cada vez mais as pesquisas e os investimentos crescem para novos combustíveis que se tornem, gradativamente, substitutos dos derivados do petróleo. Os biocombustíveis *drop-in* são uma alternativa para promover matrizes energéticas mais limpas, seguras e sustentáveis. Além disso, o uso de biocombustíveis permite mitigar as emissões de gases do efeito estufa e outros poluentes atmosféricos que comprometem a saúde e a qualidade do ar.

Uma alternativa para produzir esses combustíveis com menor degradabilidade e propriedades de acordo com os padrões estabelecidos para aplicação são os processos de desoxigenação. Esses processos têm como finalidade a conversão de ácidos graxos livres, triglicerídeos ou ésteres de ácidos graxos em hidrocarbonetos saturados ou insaturados, produzindo misturas com composição e propriedades semelhantes aos combustíveis de origem fóssil [2]. No entanto, o hidroprocessamento, principal estratégia para promover reações de desoxigenação, ainda está associado a algumas limitações técnicas, como elevadas temperaturas e pressões, dependência de reatores específicos e de sistemas de catálise heterogênea, utilizando catalisadores-suportes pré-preparados [3]. Sendo assim, processos alternativos para produzir biocombustíveis de maior qualidade a partir de óleos vegetais continuam sendo importantes matérias de pesquisa.

Nesse contexto, surge a desoxigenação pela via de descarboxilação fotocatalítica de ésteres redox ativos de ácidos graxos. Esse método é mais vantajoso em relação aos demais por fornecer hidrocarbonetos em condição de pressão e temperatura ambiente e sem uso do gás hidrogênio [4].

3 – Objetivos

Desenvolver um novo método de desoxigenação de ácidos graxos derivatizados a partir de descarboxilação fotocatalítica para obter hidrocarbonetos renováveis.

4 - Material e Métodos

Síntese do éster redox-ativo

O procedimento realizado para a obtenção do éster redox-ativo foi adequado a partir da literatura de Qin e colaboradores (2016) [5].

Descarboxilação de éster redox-ativo

Em um frasco de vidro de 10mL com uma barra de agitação magnética, foram adicionados o éster redox-ativo derivado do ácido láurico, um sal, uma fosfina, uma fonte de hidrogênio e o solvente. Esse frasco foi levado para um sistema montado com um agitador magnético e com lâmpada LED azul 7W (~450nm) durante 24 horas.

Para qualificar e quantificar os produtos da reação no parâmetro de rendimento percentual por meio de CG-DIC (calibrado com uma curva para hidrocarbonetos lineares) e CG-EM, uma alíquota de 20µL do meio reacional foi diluída em 2mL de Hexano HPLC. Após isso, houve a filtração com algodão em uma pipeta Pasteur de vidro direto a um vial.

As variáveis solventes, fonte de hidrogênio, aditivos, estequiometria reacional, concentração molar, tempo e fonte de luz serão otimizadas durante o estudo.

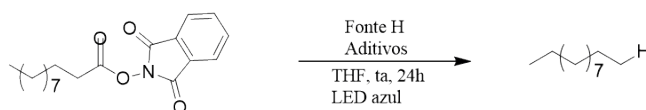
5 - Resultados e Discussão

Os ésteres redox-ativos utilizados neste estudo foram obtidos através do nosso grupo de pesquisa com rendimentos superiores a 80%, caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio(1H) e carbono 13 (13C).

O protocolo inicial vem sendo desenvolvido através dos dados encontrados na literatura [6-8]. Devido a isso, foram realizados testes preliminares para explorar a metodologia.

Inicialmente, a partir dos cromatogramas obtidos por CG-EM e CG-DIC, foi possível observar a formação do undecano, com rendimento percentual de 31%, sendo assim o primeiro passo para a realização da otimização reacional dos solventes.

Posteriormente, foram realizadas 12 reações com cada uma sendo um solvente diferente. Até agora, o resultado mais promissor foi alcançado ao utilizar o tetraidrofurano como solvente, proporcionando a produção seletiva do produto desejado, undecano, com um rendimento de 70%. O esquema reacional está demonstrado abaixo:



4 – Conclusões

A derivatização de ácidos graxos para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis advindos da descarboxilação fotocatalítica mostra-se como uma alternativa promissora para promover matrizes energéticas mais limpas, seguras e sustentáveis.

Para perspectivas futuras do trabalho, é necessário continuar testando e analisando cada parâmetro estabelecido no planejamento experimental para obter a melhor condição e rendimento reacional.

5 – Agradecimentos

CNPq, IQ/UFRN, NUPRRAR/LABPROBIO, UFRN, LAPSO e PPGQ.

6 - Bibliografia

- [1] **MATRIZ Energética e Elétrica**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#ENERGETICA>. Acesso em: 27 de março de 2023.
- [2] ONG, H. C. *et al.* **Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: challenges and perspective**. *Energy Conversion and Management*, v.199, p. 112015, 2019.
- [3] VÁSQUEZ, Maria Cecilia; SILVA, Electo Eduardo; CASTILLO, Edgar Fernando. **Hydrotreatment of vegetable oils: a review of the technologies and its developments for jet biofuel production**. *Biomass and Bioenergy*, v. 105, p. 197- 206, 2017.
- [4] GRIFFIN, J. D.; ZELLER, M. A.; NICEWICZ, D. A. **Hydrodecarboxylation of Carboxylic and Malonic Acid Derivatives via Organic Photoredox Catalysis: Substrate Scope and Mechanistic Insight**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 35, p. 11340–11348, 2015.
- [5] Cornella J., Edwards J. T., Qin T., Kawamura S., Wang J., Pan C. M., Gianatassio R., Schmidt M., Eastgate M. D., and Baran P. S., **Practical Ni-catalyzed aryl-alkyl cross-coupling of secondary redox-active esters**. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2174–2177 (2016).
- [6] Ming-Chen Fu *et al.*, **Photocatalytic decarboxylative alkylations mediated by triphenylphosphine and sodium iodide**. *Science* 363, 14291434(2019). DOI:10.1126/science.aav3200
- [7] WADEKAR, Ketan; ASWALE, Suraj; YATHAM, Veera Reddy. **PPh3/Nal driven photocatalytic decarboxylative radical cascade alkylarylation reaction of 2-isocyanobiaryls**. *Royal Society of Chemistry, [S. l.]*, p. 16510-16514, 25 abr. 2020.
- [8] WANG, Hong-Yu; ZHONG, Long-Jin; LV, Gui-Fen; LI, Yang; LI, Jin-Heng. **Photocatalytic dual decarboxylative alkenylation mediated by triphenylphosphine and sodium iodide**. *Royal Society of Chemistry, [S. l.]*, p. 5589-5593, 8 jul. 2020.

Avaliação do efeito da pressão sobre o desempenho catalítico na reforma a seco do biogás para a produção de syngas

Guilherme Emanuel de Queiros Souza (PPGETA, LABMATER); Rodolfo de Andrade Schaffner (PPGETA, LABMATER); Cleuciane Tillvitz do Nascimento (PPGETA, LABMATER); Carla Maria Beraldi Gomes (PPGETA, LABMATER); Lúgia Gomes Oliveira (PPGETA, LABMATER); Alessandra Freddo (CIBIOGÁS); Daiana Gotardo Martinez (CIBIOGÁS), Helton José Alves (PPGETA, LABMATER)

Área 02: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Neste estudo, foi investigada a influência da variação da pressão no leito reacional para produção de gás de síntese (syngas) utilizando catalisador Ni-Si-MCM-41. Para este estudo foi utilizado um reator de leito fixo para as reações de reforma a seco do biogás sintético. As condições experimentais aplicadas foram: temperatura reacional de 800 °C por 4 h, vazão de 6,0 mL s⁻¹, massa de catalisador de 3,0 g, faixa de tamanho média dos grânulos e razão molar CH₄/CO₂ 1:1. Foram investigadas três pressões reacionais, sendo pressão atmosférica, 1 bar e 2 bar. A partir dos resultados de reforma a seco foi possível determinar que a pressão atmosférica apresentou os melhores resultados de conversão de CH₄ (99,14%) e CO₂ (97,48%), além disso, nestas condições foi possível encontrar uma razão H₂/CO próxima a 1, a qual é adequada para aplicação em reação de Fischer-Tropsch buscando a produção biosyncrude, que pode ser utilizado como precursor para produção de combustível de aviação sustentável (SAF).

Palavras-chave: Energia Renovável; Reforma Catalítica; Biogás; Syngas; Baixo Carbono.

2 - Introdução

A produção de syngas (mistura de H₂ e CO) a partir da reforma a seco do biogás (RS) representa uma importante tecnologia para obtenção de gases com alto potencial de aplicação energética, como o H₂ e CO, buscando especialmente a maximização da produção de H₂. O syngas é fundamental para a síntese de Fischer-Tropsch (FT), responsável pela produção de biosyncrude – substituto sintético do petróleo bruto, gerando hidrocarbonetos com diversos números de carbonos (C₁ – C₇₀), que podem ser convertidos em diversos combustíveis, dentre eles, o combustível de aviação sustentável (SAF) (Bube *et al.*, 2024). A eficiência na obtenção de syngas é dependente do tipo de catalisador utilizado. Catalisadores a base de níquel, tal como Ni-Si-MCM-41, tem demonstrado bons resultados na conversão de biogás em syngas (Oliveira, 2022).

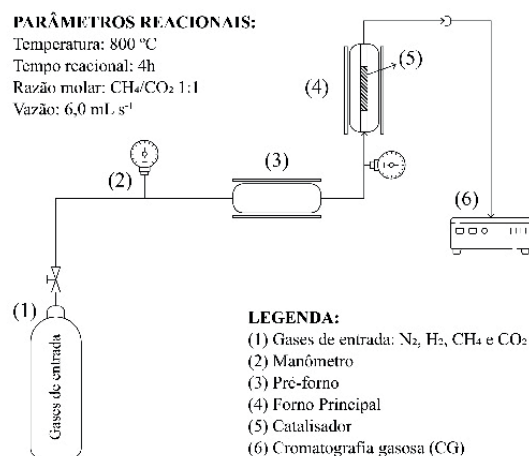
3 – Objetivos

O seguinte trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da variação da pressão no leito reacional sobre o desempenho de um catalisador a base de níquel (Ni-Si-MCM-41) para geração de syngas.

4 - Material e Métodos

Catalisadores com 20% (m/m) de Ni foram preparados pelo método de impregnação úmida. Foram utilizados 3,0 g do catalisador Ni-Si-MCM-41, com faixa de tamanho média dos grânulos, para avaliar o efeito de diferentes pressões reacionais no processo de RS. Foram investigadas três pressões: pressão atmosférica, 1 bar e 2 bar. Os ensaios reacionais foram conduzidos em unidade experimental Figura 1.

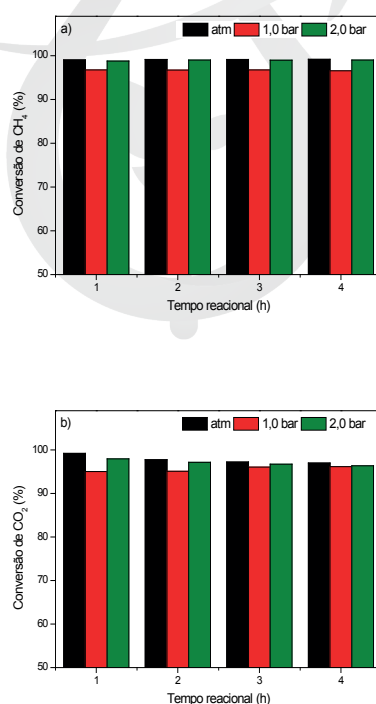
Figura 1 – Ilustração esquemática do processo de RS.



5 - Resultados e Discussão

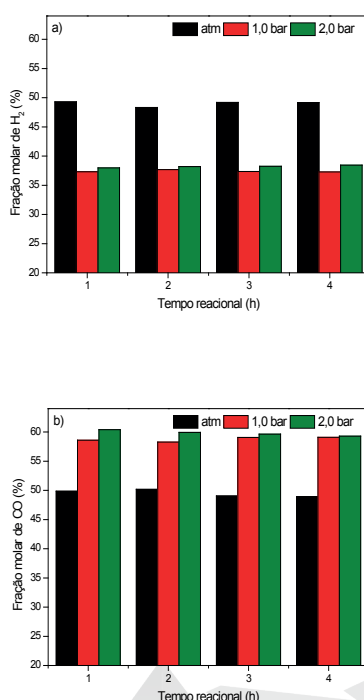
O experimento realizado à pressão atmosférica demonstrou os melhores valores de conversão média de CH₄ e CO₂, com 99,14% e 97,48%, respectivamente, como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Valores de conversão de a) CH₄ e b) CO₂, variando a pressão no leito reacional.



Os níveis de pressão avaliados apresentaram fração molar de H₂ acima de 37%, com destaque para a pressão atmosférica, que apresentou um valor médio de 49,18%. Os valores das frações molares de H₂ e CO podem ser visualizados na Figura 3.

Figura 3 – Valores de fração molar de a) H_2 e b) CO, variando a pressão no leito reacional.



A razão H_2 /CO foi menor (0,63 e 0,64) nas pressões de 1 e 2 bar, devido à maior produção de CO em relação ao H_2 , possivelmente devido à termodinâmica da reação, que favorece a formação de outros produtos, principalmente a produção de carbono (coque) que pode bloquear os sítios ativos do catalisador, reduzindo sua eficiência. O controle da pressão no leito catalítico em processos de RS é fundamental, pois influencia a cinética e o equilíbrio das reações químicas (Liu *et al.*, 2023).

4 – Conclusões

O catalisador a base de níquel (Ni-Si-MCM-41) produzido apresentou resultados satisfatórios para a produção de syngas, mesmo quando submetido a diferentes pressões reacionais. Dentre as pressões avaliadas, destaca-se a pressão atmosférica, que apresentou uma razão H_2 /CO de 0,98, a qual mais se aproxima da estequiometria desejada (cerca de 1).

5 – Agradecimentos

Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBIOGAS/ITAIPU); Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ); e Fundação Araucária.

6 – Bibliografia

- BUBE, S., BULLERDIEK, N., Voß, S., & KALTSCHMITT, M. Kerosene production from power-based syngas – A technical comparison of the Fischer-Tropsch and methanol pathway. *Fuel*, 366, 2024.
- LIU, Q., LIU, Y., ZHOU, N., ZHANG, P., LIU, Z., VOVK, E. I., ZHU, Y. A., YANG, Y., & ZHU, K. Realization of high-pressure dry methane reforming by suppressing coke deposition with Co-Rh intermetallic clusters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 339, 2023.
- OLIVEIRA, L. G., MACHADO, B., SOUZA, L. P., CORRÊA, G. C. G., POLINARSKI, M. A., TREVISAN, S. V. C., BORBA, C. E., BRACKMANN, R., & ALVES, H. J. Dry reforming of biogas in a pilot unit: Scale-up of catalyst synthesis and green hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(84), 2022.

Catalisadores bimetálicos para reações de hidrogenação direta de CO₂ a hidrocarbonetos visando a produção de combustível de aviação sustentável (SAF)

Hugo C. Reis (UFRJ, hugo.reis@eq.ufrj.br); Aryane A. Marciniak (UFRJ); Odivaldo C. Alves (UFF); Claudio J. A. Mota (UFRJ)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

Catalisadores baseados em Fe e Co suportados em CeO₂, contendo promotores de Na ou K, foram sintetizados e testados na hidrogenação direta, em uma única etapa, do CO₂ para hidrocarbonetos, sobretudo na faixa do combustível de aviação (C₅+). Além do CeO₂ comum, foi empregado, também, como suporte dos catalisadores o CeO₂ nanoestruturado. Os catalisadores foram caracterizados quanto à área superficial, a redução à temperatura programada (H₂-TPR), difração de raios X (DRX) e espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR). A avaliação do desempenho ocorreu em um reator de leito fixo a 350 °C e 40 bar, com os produtos sendo analisados em linha por cromatografia com fase gasosa. Além de CO e metano, foram identificados hidrocarbonetos maiores, como C₂, C₃, C₄ e C₅+. Observou-se uma maior seletividade para hidrocarbonetos C₅+ nos catalisadores de Fe promovidos com sódio em CeO₂ comum, que também foi o menos seletivo a CO e metano.

Palavras-chave: co₂; Hidrogenação; ceo₂; Hidrocarbonetos

2 - Introdução

O CO₂ é um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa, associado às mudanças climáticas e ao aumento da temperatura global. Sua presença na atmosfera aumentou em mais de 40% desde o início da era industrial e utilização de combustíveis fósseis. Diante desse cenário, a captura e conversão do CO₂ tem recebido crescente atenção como forma de mitigar o impacto ambiental das emissões atmosféricas desse gás [1]. Nesse contexto, os processos de hidrogenação do CO₂ despontam como promissores.

A hidrogenação do CO₂ para a formação de hidrocarbonetos pode ocorrer em duas etapas sequenciais: a reação reversa do gás de água (RWGS) e a síntese de Fischer-Tropsch (FT). Enquanto a primeira reação é endotérmica e favorecida em altas temperaturas, a segunda é exotérmica e normalmente conduzida em temperaturas na faixa de até 300 °C, aproximadamente. No entanto, estudos sobre a hidrogenação direta do CO₂, que englobam catalisadores capazes de realizar ambas as reações sob as mesmas condições, têm ganhado destaque recentemente [2].

Neste estudo, apresentamos uma investigação sobre a hidrogenação direta do CO₂ para hidrocarbonetos, visando aumentar a seletividade para hidrocarbonetos na faixa C₅+, que podem ser usados como combustível de aviação sustentável. Os catalisadores se baseiam em Fe e Co suportados em CeO₂ comum e nanoestruturado. O efeito de promotores, como o sódio e potássio, também foi estudado.

3 – Objetivos

Objetivo Geral:

- Estudar a atividade de diferentes catalisadores metálicos suportados em CeO₂ na hidrogenação direta de CO₂ a hidrocarbonetos, visando maximizar a seletividade para faixa C₅+, os quais podem ser posteriormente empregados como combustível de aviação sustentável (SAF - *Sustainable Aviation Fuel*).

Objetivos específicos:

- Sintetizar o CeO₂ comum e o CeO₂ nanoestruturado para uso como suporte dos catalisadores metálicos;
- Impregnar metais como Fe e Co aos suportes de CeO₂ previamente preparados;
- Estudar a influência de promotores alcalinos como Na e K na conversão e seletividade;
- Caracterizar os catalisadores obtidos através de diferentes técnicas;
- Investigar a atividade catalítica na hidrogenação direta de CO₂ a hidrocarbonetos.

4 - Material e Métodos

O CeO₂ comum foi sintetizado a partir do precursor [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆], por meio de precipitação com solução de NH₄OH. Já no preparo do CeO₂ nanoestruturado, denominado CeO₂-n, o precursor foi tratado inicialmente com NaOH 6 M e submetido a tratamento hidrotérmico a 180 °C por 24 horas em autoclave [3]. O sólido obtido foi lavado até pH neutro, seco em estufa a 100 °C e calcinado a 500 °C por 4 horas (10 °C min⁻¹). Os catalisadores suportados foram preparados via impregnação úmida com teor de 15% Fe ou Co; uma combinação dos dois metais (7,5% de cada) além de 2% de Na ou K como promotores, também foram preparados a partir dos respectivos nitratos.

Os materiais foram caracterizados quanto à área superficial (método BET) via adsorção de N₂ a -196 °C, em equipamento ASAP-2020 da Micromeritics. A redução à temperatura programada (H₂-TPR) foi realizada sob fluxo de 2,5 % de H₂ em Ar (30 mL min⁻¹), da temperatura ambiente até 900 °C (10 °C min⁻¹). A quantidade de H₂ consumida foi medida por um detector de condutividade térmica (TCD). Para identificar a presença e a natureza das espécies paramagnéticas, como vacâncias de oxigênio, utilizou-se a espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR). A difração de raios X (DRX) foi realizada em equipamento Empyrean Panalytical, equipado com um iCore/dCore optics e radiação CuK α , operando a 50 kV e 45 mA, na faixa de 20 a 80°/ 0,02°.

Os testes catalíticos foram conduzidos em unidade PID de fluxo contínuo com leito fixo. Os catalisadores foram reduzidos a 400 °C por 900 minutos com 10% de H₂ em N₂ (40 mL/min-1). As reações foram realizadas com mistura de H₂/CO₂ (3:1 molar) a 350 °C e 40 bar. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha, sendo a conversão de CO₂ e a seletividade para CO obtidas através de um detector de condutividade térmica, enquanto a distribuição de hidrocarbonetos foi determinada a partir de dados de um detector de ionização de chama.

5 - Resultados e Discussão

A Figura 1 exibe os resultados do desempenho catalítico, bem como a área superficial (ABET) dos catalisadores desenvolvidos neste estudo. Como esperado, a impregnação dos metais nos poros do suporte resultou em uma redução da área, que foi de 61 m²/g para o suporte de CeO₂ comum e 93 m²/g para o CeO₂ nanoestruturado.

Tabela 1. Área superficial e desempenho catalítico de catalisadores suportados em CeO₂.

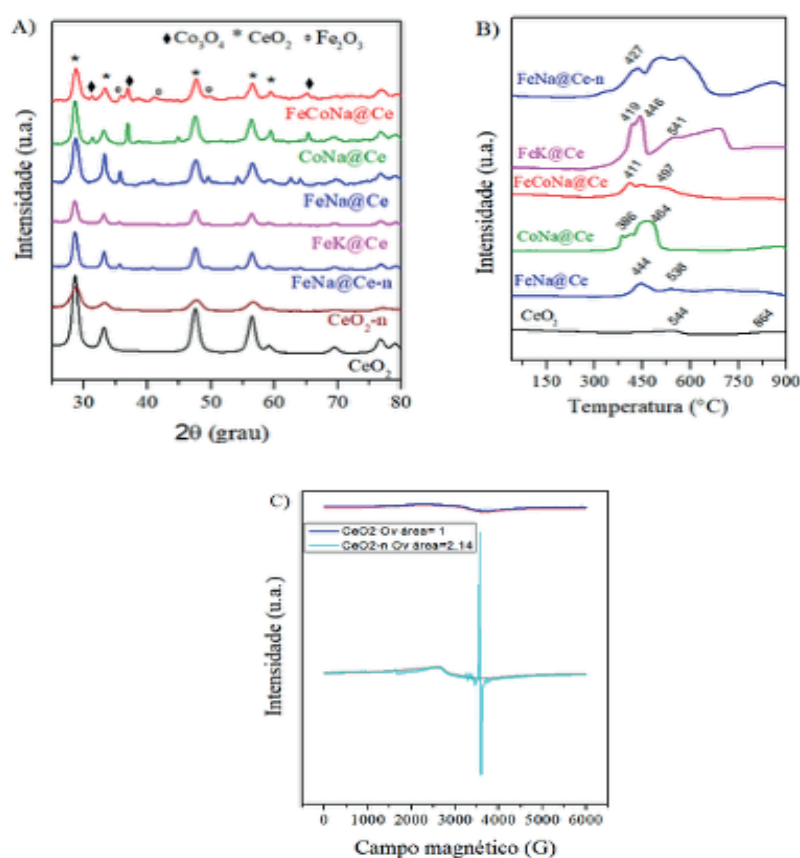
Catalisador	ABET (m ² /g)	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a HC (%)	Distribuição (%)			
					CH ₄	C ₂ -C ₃	C ₄	C ₅ +
FeCoNa@Ce	14	8	33	67	47	30	6	17
FeNa@Ce	24	10	34	66	22	50	6	22
FeK@Ce	26	10	40	60	54	25	0	6
CoNa@Ce	14	5	17	83	80	16	6	3
FeNa@Ce-n	29	11	38	62	70	28	1	1

Os resultados de DRX (Fig. 1A) mostraram picos relacionados à presença de óxidos metálicos impregnados no suporte, além de uma leve diminuição na intensidade da céria comum em comparação com a céria nano,

sugerindo uma possível perda de cristalinidade. O catalisador FeNa@Ce, sem cobalto e impregnado no suporte de céria comum, apresentou a maior conversão de CO₂ e boa seletividade para hidrocarbonetos, especialmente C₅+, além de gerar menos metano. Os catalisadores contendo cobalto mostraram baixa seletividade para CO na reação RWGS. Embora tenham exibido maior seletividade para hidrocarbonetos, a seletividade a metano foi também muito mais alta que nos catalisadores de Fe, o que pode ser explicado pelos resultados da análise H₂-TPR (Fig. 1B).

Apesar do CeO₂ nanoestruturado apresentar maior área superficial e maior concentração de vacâncias de oxigênio, como indicado pelo perfil de EPR na Fig. 1C, os catalisadores metálicos com este suporte apresentaram baixa seletividade para hidrocarbonetos de cadeia mais longa, apesar de terem conversão de CO₂ similar em comparação com os catalisadores suportados em CeO₂ comum. Estudos estão sendo feitos para aumentar a proporção final de hidrocarbonetos na faixa do SAF, acoplando um segundo catalisador à jusante do primeiro, que converteria os gases leves (C₂ a C₄) em hidrocarbonetos de maior cadeia.

Figura 1. Perfis de A) DRX; B) H₂-TPR e C) EPR dos catalisadores suportados em CeO₂.



6 – Conclusões

O estudo abordou a hidrogenação direta de CO₂ para hidrocarbonetos utilizando catalisadores suportados em CeO₂ comum e nanoestruturado. O catalisador FeNa@Ce mostrou a melhor conversão de CO₂ e boa seletividade para hidrocarbonetos C₅+. Apesar do CeO₂ nanoestruturado ter maior área superficial, a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa foi menor com esse suporte. Os catalisadores com Co não foram muito seletivos a hidrocarbonetos C₅+.

5 – Agradecimentos

FINEP, FAPERJ, CNPq e CBPF

6 - Bibliografia

- [1] S. Nagireddi, J.R. Agarwal, D. Vedapuri, *ACS Engineering*, 4 (2024) 22.
- [2] I. A. da Silva, C. J. A. Mota. *Frontiers Energy Res.* 7 (2019) 49.
- [3] A. Marciniak, F. Henrique, A. Lima, O. Alves, C. Moreira, L. Appel, C. J. A. Mota, *Molec. Catal.* 493 (2020) 111053.



HIDROCARBONETOS AVANÇADOS A PARTIR DA ROTA ALCOHOL-TO-JET COM EMPREGO DA ZEÓLITA ZSM-5

Jessica Nicole Barros de Sousa (UFRN; jessica.sousa.621@ufrn.edu.br); Karoline de Sousa Castro (UFRN, karolinesousacastro081@gmail.com); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN, aruzza.araujo@ufrn.br); Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 1: Insumos: matérias-primas e critérios de sustentabilidade

1 - Resumo

A rota Alcohol-To-Jet (ATJ), permite a produção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene para aviação a partir dos álcoois, por intermédio de três etapas catalíticas - desidratação, oligomerização e hidrogenação. O álcool é convertido através de catalisadores ácidos, sendo as zeólitas protonadas um dos catalisadores utilizados. Neste sentido, o foco deste trabalho é a obtenção de hidrocarbonetos parafínicos na faixa do SAF (Sustainable Aviation Fuels) (C8-C16) a partir do álcool isobutílico (fonte de energia limpa e sustentável). Os testes catalíticos foram realizados com o intuito de variar o percentual de massa catalítica, e foi possível observar que um maior percentual dessa massa promoveu uma maior conversão à olefinas C8-C16, apresentando uma seletividade para compostos aromáticos. Em contrapartida, o teste realizado com uma menor massa catalítica apresentou um rendimento considerável para compostos oxigenados.

Palavras-chave: Oligomerização; Álcool Para Aviação; Olefinas; h-zsm-5; Hidrogenação; saf.

2 - Introdução

O álcool isobutílico, derivado de biomassa por fermentação, é uma alternativa promissora para produzir hidrocarbonetos avançados na aviação. O isobutanol tem vantagens sobre o etanol devido à formação de moléculas ramificadas, conferindo propriedades a frio adequadas e maior eficiência energética ao combustível final. O processo Alcohol-To-Jet, utilizando H-ZSM-5 envolve desidratação de álcoois, oligomerização de olefinas e a hidrogenação [1].

3 – Objetivos

Obter hidrocarbonetos avançados por meio das conversões catalíticas: desidratação, oligomerização e hidrogenação do álcool isobutílico.

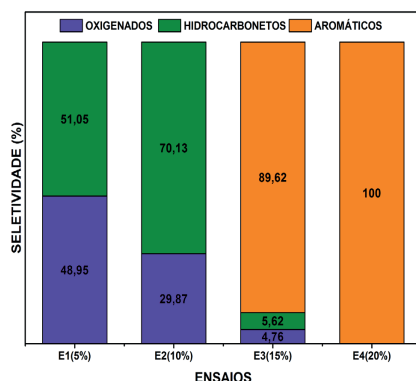
4 - Material e Métodos

Os experimentos catalíticos de desidratação e oligomerização foram conduzidos utilizando álcool isobutílico (98,5%, Merck) para conversão em um reator PVT de alta pressão. No procedimento reacional, a variação da massa do catalisador zeolítico H-ZSM-5 foi utilizada como parâmetro. A temperatura de reação foi mantida dentro da faixa de 200 a 300 °C sob pressão autógena durante toda a reação. A hidrogenação foi realizada a partir do ensaio que apresentou maior rendimento de olefinas alifáticas, nesta etapa, utilizou-se um catalisador de Pd/C. A leitura das amostras foi realizada por meio da Cromatografia Gasosa (GC-MS) em um cromatográfico a gás GC-2010 Plus modelo espectrômetro de massas QP2020.

5 - Resultados e Discussão

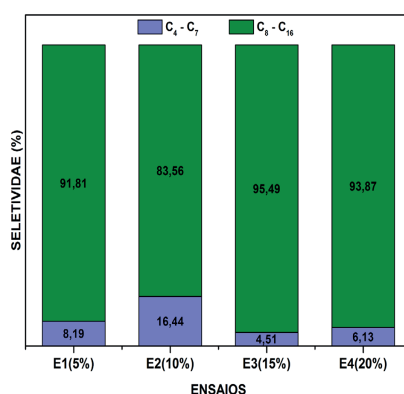
Nos ensaios E1 (5%), E2 (10%), E3 (15%) e E4 (20%), observou-se a formação de compostos ramificados, pertencentes à classe dos oxigenados, olefinas na faixa da gasolina (C4-C7) e, de forma mais expressiva, do querosene para aviação (C8-C16). Figura 1.

Figura 1 - Classificação dos produtos obtidos para os ensaios realizados.



Nos experimentos E1 e E2, houve maior seletividade para oxigenados, decorrente da formação do éter intermediário que obstruiu a superfície do catalisador, dificultando conversões subsequentes de desidratação e oligomerização [2]. Por outro lado, nos ensaios E3 e E4, com maior concentração de catalisador, houve desidratação mais eficaz, simultaneamente, a oligomerização foi seletiva para compostos aromáticos; restrição encontrada na seletividade molecular da zeólita H-ZSM-5 [3]. À medida que a eficiência da desidratação aumenta e os rendimentos de olefinas se elevam, também é observado uma seletividade para a formação de compostos aromáticos, como evidenciado nos ensaios E3 e E4 (89,62% e 100%) (Fig. 1). Isso é atribuído ao efeito sinérgico presente na zeólita H-ZSM-5, no qual o perfil poroso combinado com a presença de sítios de Brønsted favorece reações de craqueamento e aromatização [4](Figura 2).

Figura 2 - Seletividade dos hidrocarbonetos obtidos.



Todos os ensaios foram seletivos para a faixa de querosene de aviação (C8-C16). Os ensaios E1 e E2 apresentaram seletividades de 51,05% e 70,13% para olefinas (Fig. 2), quando esses valores foram normalizados para 100%, a seletividades foi de 91,81% e 83,53% para olefinas na faixa do querosene para aviação (C8-C16). Esses valores estão alinhados com o comportamento da zeólita utilizada (estrutura MFI). Sua acidez, seletividade e condições de temperatura levam à formação de hidrocarbonetos de faixa média [4,5]. Por outro lado, os ensaios E3 e E4, quando normalizados para 100%, apresentaram uma seletividade para olefinas acíclicas e aromáticas na faixa de C8-C16 de 95,49% e 93,87%, respectivamente.

Na reação de hidrogenação com o produto obtido no ensaio E2, maior porcentagem de olefinas alifáticas na faixa do BioQAV, observa-se a formação de compostos parafínicos, indicando desoxigenação. Antes do processo de hidrogenação, o produto do ensaio E2 continha uma concentração de 29,87% de compostos oxigenados, após hidrogenação, essa classe de compostos não foi detectada pela GC-MS. Simultaneamente, observou-se uma expressiva conversão para compostos parafínicos, alcançando concentração de 97,1%.

A seletividade foi direcionada para hidrocarbonetos saturados com carbonos na faixa de C8-C16, indicando o efeito seletivo do paládio para parafinas SAF (Sustainable Aviation Fuels).

4 – Conclusões

A concentração catalítica foi crucial, afetando a formação de hidrocarbonetos, maior concentração de catalisador favorece a formação de aromáticos C8-C16. O ensaio com 10% de catalisador é o mais indicado para olefinas ramificadas, com potencial para produzir parafinas na faixa de aviação. A hidrogenação mostrou resultados satisfatórios, com desoxigenação total e seletividade acima de 97% para parafinas C8-C16, principalmente cicloalcanos e alifáticos ramificados.

5 – Agradecimentos

IQ/UFRN, UFRN, RBQAV, PRH-37.1/ANP-FINEP, NUPPRAR-LABPROBIO.

6 - Bibliografia

1. GELEYNSE, S.; BRANDT, K.; GARCIA-PEREZ, M.; WOLCOTT, M.; & ZHANG, X. The alcohol-to-jet conversion pathway for drop-in biofuels: Techno-economic evaluation. **ChemSusChem**, v. 11, n. 21, p. 3728–3741, 2018.
2. VAN DER BORGHT, K.; BATCHU, R.; GALVITA, V.; ALEXOPOULOS, K.; REYNIERS, M.; THYBAUT, J.; MARIN, G. B. Insights into the reaction mechanism of ethanol conversion into hydrocarbons on H-ZSM-5. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 55, n. 41, p. 12817–12821, 2016.
3. SAAVEDRA, L.; DAGLE, J.; DAGLE, V.; SMITH, C.; ALBRECHT, K. Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: catalyst and process considerations. *Catalysis science & technology*, v. 9, n. 5, p. 1117–1131, 2019.
4. DÍAZ, M.; EPELDE, E.; VALECILLOS, J.; IZADDOUST, S.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 291, p. 120076, ago. 2021.
5. DÍAZ, M.; EPELDE, E.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Low-pressure oligomerization of 1-butene to liquid fuels on HZSM-5 zeolite catalysts: Effect of operating conditions. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 87, p. 234–241, 2020.

Secondary porosity of ill-crystallized or desilicated ZSM-5 zeolites and its performance in suppression of coke in the conversion of methanol to olefins and aromatics

Laura L. Silva (Unesp); Bianca R. Florindo; Gabriel L. Catuzo; Iago W. Zapelini; João V. S. Cardoso; F. Murilo T. Luna; Célio L. Cavalcante Jr.; Leandro Martins (leandro.martins@unesp.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Abstract

The use of zeolites depends on their physical and chemical properties tuned by synthesis modification. Among the various possibilities, three stand out: (1) the embryonic zeolites, (2) partially formed or ill-crystallized structures, and (3) the desilication of consolidated zeolites by consuming part of the zeolitic structure in an alkaline solution. The modifications of zeolites aim to obtain materials with secondary porosity, mainly for improved applications as catalysts in reactions that form deactivating coke, as usually seen in the conversion of methanol to hydrocarbons (MTH). Herein, amorphous, partially crystallized, and fully-grown ZSM-5 zeolites were prepared and later characterized to establish the synthesis-property function in MTH. Finally, the completely crystallized ZSM-5 zeolite was desilicated, and acid leached to create different structural and morphological properties. These modifications aimed to evaluate the various porosities and correlate them with the accessibility to catalytic sites and their effect on catalyst deactivation. The Zero-Length Column (ZLC) method was used to evaluate the diffusional behavior of methanol in all fresh synthesized samples. After the MTH, external and internal coke within the spent catalyst samples were extracted and analyzed by GC-MS. The size distribution of occluded carbonaceous molecules was associated with the porosity of the catalysts. Besides the typical polyaromatic compounds, oxygen-containing cycloalkenes were also formed inside the zeolitic pores. On the other hand, bulky linear oxygenates and paraffin were predominant on the outer surface. The hierarchical zeolites were more resilient to deactivation by coke, even after 28 h of reaction, keeping selectivity to light and heavy hydrocarbons longer than the purely microporous catalysts. As a result, a more outstanding production of aromatic compounds is directly related to increased material pore volume.

Keywords: Methanol-to-Hydrocarbons; Benzene-Toluene-Xylenes; Hierarchical Zeolites

2 - Introduction and aims

Concerning the catalytic production of hydrocarbons from methanol, also known as the methanol-to-hydrocarbons reaction (MTH), this is a promising route to obtain olefins (mainly ethene and propene) and aromatics in the fuels range, such as benzene-toluene-xylenes. It also stands as a sustainable alternative to the current petrochemical route due to the possible use of methanol from processing renewable sources such as biomass, carbon dioxide, and shale gas [1]. A few zeolite structures were studied as catalysts in the MTH reaction, such as CHA, MOR, and MFI [2]. The structural aspects of these catalysts, such as the size of pores and cavities, are essential for catalytic performance, primarily to determine the higher selectivity to olefins and/or aromatics. For example, the ZSM-5 zeolite of the MFI structure possesses pentasil units that are linked to each other through oxygen bridges forming 10-ring openings constituting straight (0.53 nm x 0.56 nm) and zigzag pores (0.51 nm x 0.55 nm). In addition, the pores of the MFI structure are larger than those of the CHA structure, allowing a faster diffusion of molecules with larger kinetic diameters and carbon chains, such as the products obtained in the MTH reaction.

The proposed mechanism for the MTH reaction relies on forming an active hydrocarbon pool, a reservoir of coke occluded in the zeolite pores. It consists of polyaromatic compounds of different kinetic diameters and sizes

raised than the zeolite pores. In the reaction, hydrocarbons arise through the alkylation of the bulky aromatic rings, then eliminating the products through side-chain cracking. One drawback of MTH is that a large amount of coke is formed within the pores and on the outer surface of the catalysts, preventing the reactants from accessing the active sites.

Despite the advances in the MTH reaction on zeolites, there is still a deficiency of knowledge on the influence of confinement effects and mesoporosity on the catalysts performance. This study aimed to explore the catalytic properties of ZSM-5 zeolites using ill-crystallized, fully-crystallized, and hierarchical forms in the reaction of methanol-to-hydrocarbons (MTH). It explores confinement effects, accessibility of active sites, and resistance to deactivation due to coke evolution.

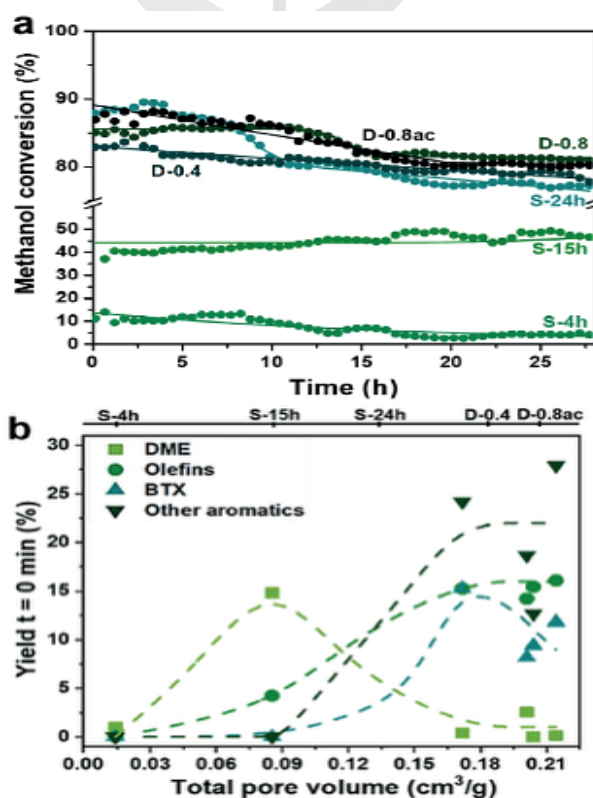
3 - Materials and methods

MTH reactions of H-form zeolites were carried out in the vapor phase in an automated Microactivity Reactor, at atmospheric pressure and 400 °C, for 28 h. 0.100 g of catalyst was used, and a flow of 0.1 mL/min of liquid methanol was fed through a high-pressure liquid chromatography HPLC pump. Previously, H-form samples were pretreated under nitrogen flow (10 mL/min) at 400 °C for 30 min. The tubes and main valves were kept at 180 °C to ensure evaporation of methanol and avoid condensation of liquids. The vapors outflowing the reactor were analyzed on-line using a Shimadzu GC-2014 chromatograph equipped with a flame ionization detector and a capillary column. The analysis consisted of keeping the column at 70 °C for 8 min, then heating it to 140 °C at a rate of 10 °C/min, and holding it at this temperature for 15 min. The total analysis time was 30 min. The detector was calibrated with authentic chemicals, and the calibration factors were used to calculate conversion, selectivity, and carbon balance during the reaction.

4 - Results and discussion

The samples with different crystallinity degrees and porosity S-4h, S-15h, and S-24h, and hierarchical zeolites (D-0.4, D-0.8, and D-0.8ac), were assessed in the MTH reaction at 400 °C (Fig. 1).

Fig. 1 - (a) Methanol conversion in the MTH reaction over 28 h and (b) correlation between pore volume and yield at $t = 0$ min over zeolites S-4h; S-15h; S-24h; D-0.4, D-0.8, and D-0.8ac.



The initial conversions of methanol increased as the structure was formed, going from 13 % to 44 % and 89% for S-4h, S-15h, and S-24h, respectively. For the S-24h and the hierarchical samples, at time zero, the reaction had iso-conversion (Fig. 1a). The deactivation after 28 h was more significant for the purely microporous zeolite (12 %) due to the blocking of entering channels with the reaction evolution. The mesoporous catalysts had different selectivities for olefins, alkanes, and aromatics. The S-24h and desilicated samples presented three main stages during the reaction. In the first, there was a high selectivity for olefins, alkanes (C4 and C5), and aromatics. In the second stage, a decrease in selectivity to olefins, BTX, and other aromatics was observed as DME selectivity increased. Lastly, methanol was mainly converted into DME. The yields at time zero for aromatics, BTX, and olefins are shown in Fig. 1b, as a function of total pore volume for ill-crystallized, fully microporous, and hierarchical zeolites. A more outstanding production of aromatic compounds is directly related to the pore volumes of the samples, presenting an exponential profile. Ethene and propene production grew as the pore volume increased even without exponential evolution. In opposition, the DME yield at $t = 0$ min was higher for the ill-crystallized zeolite (S-15h, low pore volume), for which the amount of olefin and aromatics are minimal due to a lower confinement effect.

5 - Conclusions

ZSM-5 catalyst samples, synthesized at different times of hydrothermal treatment, showed an increase in the conversion and selectivity of olefins with increasing micropore volume and degree of crystallinity. In the MTH reaction, the determining factor for higher conversions was

the presence of a consolidated microporous structure, that is, the confinement effect is essential for forming reactive intermediate species. The catalytic results of the partially formed samples (S-4h and S-15h) showed that despite the considerable Brønsted acidity and accessibility to the sites, they did not present olefin and aromatics formation. The desilication procedures did not significantly modify the diffusional behavior of methanol in the catalyst samples evaluated using the ZLC method at 80 °C. However, the desilicated samples showed higher adsorption equilibrium constants than the original synthesized samples. The increase of ZSM-5 pore size is reflected directly in the selectivity of

BTX and other aromatics.

The desilicated zeolites were resistant to deactivation even after 28 h of reaction and could maintain the selectivity for light and heavy hydrocarbons for longer than the purely microporous catalysts. From amorphous to crystalline S-24h zeolite, the coke content increased as the porosity gradually increased, but it remained almost unchanged upon alkaline treatment. The GC-MS analysis of the coke extracted from the zeolites found that the number of aromatic rings increased with the creation of mesopores since larger pores allowed a more significant growth of the carbonaceous molecules. The coke completely obstructed the micropores in the process, but part of the mesopores remained to keep the activity longer. Beyond typical aromatic compounds, some cyclic oxygen-containing molecules, such as ketonic, aldehydic, phenolic, and furan compounds, were also identified.

6 - Acknowledgments

FAPESP, grant #2018/01258-5, and CNPq.

7 - References

- [1] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and poresize controls product selectivity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5810–5831.
- [2] M. Stocker, Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior, *Microporous Mesoporous Mater* 29 (1999) 3–48.

Produção de SAF a partir da Hidrodesoxigenação da Blenda de Óleo de Babaçu/Alfa-pineno

Henrique dos S. Oliveira (UFMG, oliveira.hds.82@gmail.com)); Leonardo G. Abreu (UFMG); Denner S. Carvalho (UFMG); Leandro D. Almeida (KAUST); Patrícia A. Robles-Azocar (UFMG)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Este estudo explora o hidroprocessamento do óleo de babaçu, proveniente de uma palmeira peculiar e abundante no Norte e Nordeste do Brasil, para a produção de bioquerosene *drop-in*. Catalisadores mono e bimetálicos de rutênio foram preparados e testados na hidrodesoxigenação (HDO) de óleo de babaçu para obtenção de uma mistura de alcanos na faixa do bioquerosene. Nossos resultados indicam que ambos os catalisadores demonstraram excelente atividade de desoxigenação a 350 °C e 30 atm de hidrogênio, com o catalisador monometálico produzindo alcanos predominantemente lineares (98%). Este SAF revelou um elevado rendimento de biohidrocarbonetos (98%) com um aumento considerável nos ramificados, essenciais para melhorar as propriedades de fluxo a frio. No geral, este estudo destaca o potencial do óleo de babaçu como matéria-prima viável para a produção sustentável de combustível de aviação e apresenta uma estratégia promissora para melhorar as suas propriedades de fluxo a frio através do coprocessamento com α -pineno.

Palavras-chave: saf; Hidrodesoxigenação; Rutênio

2 - Introdução

O óleo de babaçu (*Attalea speciosa*) parece ser um óleo vegetal interessante para a produção de combustível sustentável para aviação. O óleo vem do mesocarpo do fruto da palmeira, muito comum na região Norte e no Cerrado do Brasil.

A distribuição do número de átomos de carbono nas cadeias de alcanos lineares do óleo de babaçu está dentro da faixa do bioquerosene de aviação, tornando seu uso atrativo em termos de sustentabilidade. Entretanto suas cadeias carbônicas lineares fornecem propriedades ruins em baixas temperaturas, como alto ponto de congelamento do bioquerosene [1] e uma opção sustentável é a adição de terpenos como forma de corrigir essa propriedade devido à estrutura molecular. Os exemplos representativos de terpenos são α -pineno, β -pineno, limoneno e farneseno que podem ser obtidos a partir da casca e folha de pinheiro e resíduos de frutas cítricas. O melhor do nosso trabalho, é demonstrado através do hidroprocessamento da blenda de óleo de babaçu e alfa-pineno para obtenção de SAF em substituição ao tradicional de base fóssil. Para isso, foi estudado catalisadores heterogêneos contendo rutênio-estanho

3 – Objetivos

Estudar a conversão da blenda entre óleo de babaçu e alfa-pineno a partir de reação de hidrodesoxigenação utilizando catalisador contendo rutênio-estanho.

4 - Material e Métodos

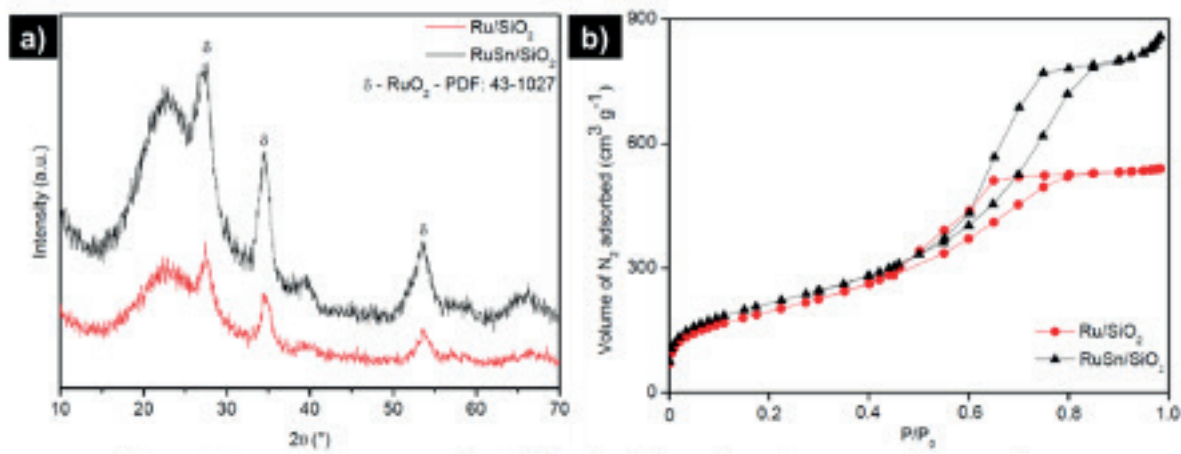
Foi utilizado o óleo de babaçu, gentilmente doado pela Francol (Brasil), os demais como: ortossilicato de tetraetila (TEOS) 99%, RuCl_3 hidratado 99,98%, SnCl_4 pentahidratado 98%, α -pineno 99,98%, etanol 99,5% foram obtidos da Sigma-Aldrich. HCl 37% VETEC e HF 40% da Quimex. O gás hidrogênio (H_2) 99,999% foi obtido da Air

Products. A composição de ácidos graxos do óleo de babaçu foi determinada por cromatografia gasosa em equipamento Shimadzu GC-2010 equipado com detector de ionização de chama (GC-FID) utilizando coluna SP2340 (60 m x 0,25 mm). Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), adsorção/dessorção de N₂ (BET). A reação de coprocessamento foi realizada a 350 °C, PH₂ = 30 bar, por 2,5 horas, utilizando o reator carregado com 3,0 g de óleo de babaçu, e 3,0 g de α -pineno e 0,3 g do catalisador.

5 - Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra os padrões de XRD dos catalisadores calcinados. É possível observar uma ampla reflexão em torno de 23° para ambos os materiais, que está tipicamente associada à fase de sílica amorfa e atribuída ao método de preparação sol-gel. Além disso, para catalisadores mono e bimetalicos, foi obtido o padrão de difração relacionado ao RuO₂ (JCPDS 43-1027). Estas amplas reflexões sugerem um pequeno tamanho de cristalito para as partículas de rutênio. Além disso, nenhum padrão de difração para estanho ou ligas de estanho/rutênio pôde ser visto no DRX. Isto pode ser atribuído ao baixo teor molar de estanho (1 mol%). A Figura 1b exibe as isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Os formatos das isotermas são característicos das isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC. Este perfil de isoterma é conhecido por apresentar mesoporos dentro da faixa de 2-50 nm de diâmetro, consistente com a distribuição de tamanho de poros das medidas BJH de 3-7,5 e 3-10 nm para os materiais mono e bimetalicos, respectivamente. Notavelmente, a área superficial específica BET para os catalisadores mono e bimetalicos apresentou valores elevados de 706 e 778 m² g⁻¹, desejáveis para aplicação como catalisador heterogêneo.

Figura 1. a) Padrões de XRD de catalisadores de rutênio. Fonte: Cu (30 kV, 30 mA, $\lambda=0,154$ nm); b) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

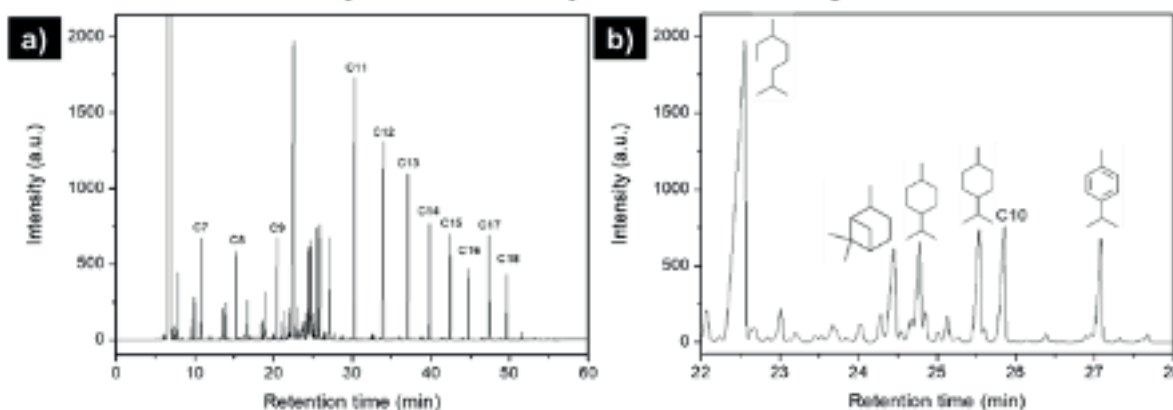


Para elucidar o efeito do estanho nas reações catalíticas, analisamos quantitativamente o produto líquido gerado ao final das reações utilizando catalisadores RuSn1 e Ru4, empregando GC-FID. A análise quantitativa de GC-FID conduzida nos produtos líquidos do experimento com catalisador bimetalico RuSn1 (350 °C, 30 bar, 3,5 h) e catalisador monometalico Ru4 (350 °C, 30 bar, 2,5 h) revelou uma seletividade de 65% para alcanos, 31% para alcenos e 4% para moléculas oxigenadas da amostra RuSn1. Por outro lado, utilizando o catalisador monometalico, amostra Ru4, demonstrou notável seletividade, com 98% do produto constituído por alcanos e 2% por moléculas oxigenadas. Embora fosse esperado melhora nas propriedades oxofílicas do rutênio na presença de estanho [2], o catalisador monometalico se manteve mais eficaz na reação de HDO do óleo de babaçu.

Um dos principais desafios na obtenção de combustível de aviação adequado a partir de matérias-primas renováveis é alcançar propriedades adequadas de fluxo a frio. Para superar esta limitação, o α -pineno, uma matéria-prima biorrenovável abundante e de carbonos ramificados foi misturado ao óleo de babaçu na proporção de 1:1 (1:1 m/m) e submetido às reações HDO da blenda. O perfil GC-FID para o coprocessamento de óleo de babaçu e α -pineno (Fig. 2) apresenta seletividade de 99% para hidrocarbonetos, o que é altamente desejável. Notavelmente, 38% destes hidrocarbonetos são ramificados, 57% são lineares e 4% são aromáticos. Vale ressaltar que o componente majoritário é o 2,6-dimetiloctano (24%), que possui uma cadeia ramificada de hidrocarbonetos com dois grupos metila (CH₃) ligados aos átomos de carbono 2 e 6 da cadeia principal. A presença deste

produto ramificado contribui para a melhoria das propriedades a frio do produto líquido, o que contribui para a prevenção da formação de cristais de parafina, melhorando as propriedades a frio do combustível, tornando-o mais resistente ao congelamento.

Figura 2. Cromatograma referente ao coprocessamento do óleo de babaçu com α -pineno (a) e (b) região amplificada do cromatograma.



4 – Conclusões

A hidrodesoxigenação do óleo de babaçu como matéria-prima foi realizada utilizando catalisadores heterogêneos mono e bimetalicos à base de rutênio para obtenção de biocombustível de aviação. Ambos os catalisadores demonstraram excelente atividade de desoxigenação a 350°C e 30 bar de hidrogênio. Nas condições reacionais otimizadas, o monometálico permitiu a produção de uma mistura de alcanos lineares com excelente rendimento (98%), além de reduzir para 2% de moléculas oxigenadas residual. O coprocessamento do óleo de babaçu com α -pineno em uma única etapa possibilitou a produção de uma mistura de alcanos com as propriedades a frio necessárias para atender todos os parâmetros de um bioquerosene de aviação com rendimento de 99%.

5 – Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Ao Departamento de Química/UFMG e ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC/UFMG).

6 - Bibliografia

- [1] L.H. Duong, I.K. Reksowardojo, T.H. Soerawidjaja, O. Fujita, G.F. Neonufa, T.T.G. Nguyen, T. Prakoso, Soap-derived biokerosene as an aviation alternative fuel: Production, composition, and properties of various blends with jet fuel, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 153 (2020) 107980.
- [2] P.A. Zharova, A.V. Chistyakov, S.S. Shapovalov, A.A. Pasynskii, M.V. Tsodikov, Original Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst for selective hydrodeoxygenation of vegetable oils, *Energy* 172 (2019) 18–25.

High yield of monoaromatics through catalyst pyrolysis with mechanochemistry activated ZSM-5

Pedro Filipe Alves Chaves de Queiroz (UFRN, pfilipeacq@gmail.com); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN); Valter José Fernandes Júnior (UFRN, valter.ufrn@gmail.com); Antonio Souza de Araújo (UFRN, antonio.araujo@ufrn.br)

Área 2: *Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores*

1 - Abstract

Due to the worldwide necessity of developing sustainable aviation fuels we study an additional porosity in ZSM-5 with ball milling for production of sustainable fuels via catalytic pyrolysis of polypropylene (PP). The activation consists in a solvent-free grinding with co-templates: hexadecyltrimethylammonium bromide (CTMABr) and tetrapropylammonium bromide (TPABr). We characterized the modified catalyst by Scanning electron microscopes (SEM). The results showed modification inside the micropores after grind without amorphizing the material. The mechanochemistry activated ZSM-5 (MA-ZSM-5) has been applied in the fixed-bed reactor pyrolysis and exhibit a improve in the liquid yield 31% to 40% due to decrease in the gasses 62% to 52% and was more selective to BTEX's compounds (benzene, toluene, xylene and ethylbenzene) with 94% yield also minimize the polyaromatic formation. The innovative catalyst presented in this work has a small time of synthesis and the modification inside the pore allows it to be more effective in the pyrolysis processes providing new interaction pathways between the pyrolysis vapors and the catalyst.

Palavras-chave: Catalytic Pyrolysis; Aromatics; Hierarchical zsm-5; Mechanochemistry Activation.

2 - Introduction

The persistent overconsumption of energy has resulted in fossil fuel reserves, particularly in the aviation fuel sector. Thus, the development of novel and sustainable energy sources is imperative (1).

The amount of plastic garbage produced worldwide each year is around 381 million tonnes, (2). Polypropylene and polyethylene are the most used ones. Those materials are a scourge of fuel once they contain hydrocarbon polymeric chains that can be converted into fuels through pyrolysis. (3), which consists in heating the feedstock without oxygen. (4).

Microporous ZSM-5 leads to high selective aromatics, during pyrolysis, essential to aviation fuels but the coke formation deactivated the catalyst due to the difficulty in diffusion. Utilizing mesoporous materials increases the diffusion path, leading to high formation of oil but less selective to fuels (5). Hierarchical zeolite combines both to increase the diffusion path of ZSM-5 while maintaining the same characteristic resulting in a high yield and selective pyrolysis oil. (6).

3 – Objective

The aim of this work is to improve the aromatic yield and reduce coke in a fix-bed *in situ* catalyst pyrolysis of polypropylene with the introduction of meso-macroporous in the commercial zeolite ZSM-5 thought ball milling and co-templating while maintaining the characteristic of the microporosity crystal.

4 - Experimental Section

The commercial zeolite NH₄ZSM-5 with a Si/Al ratio of 23, purchased from Zeolyst. The dispersion ball milling: IKA Instruments model Ultra Turrax Tube Drive (UTTD) was employed, and for every gram of NH₄ZSM-5, 10% wt

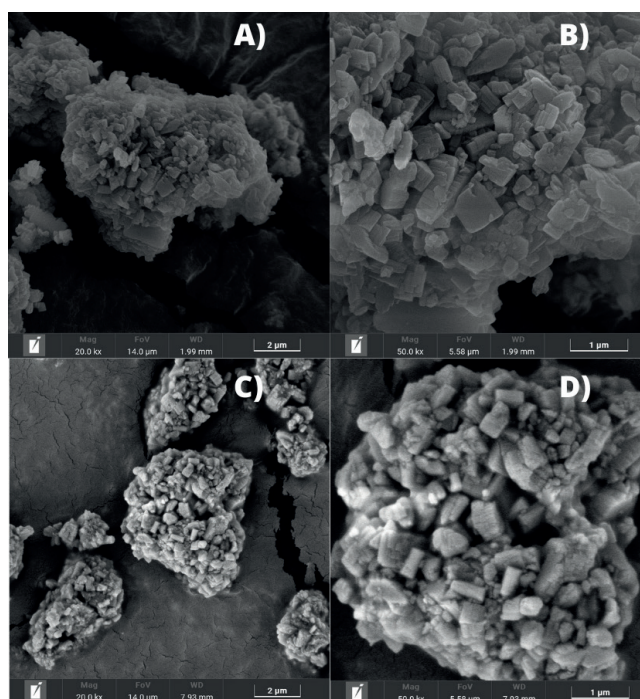
of CTMABr and TPABr templates (both acquired from Sigma-Aldrich) were introduced. Six steel balls of 6mm diameter were used at a scale of 5 (equivalent to 3000 RPM). Further those materials underwent calcination at 600°C, with a heating rate of 10°C/min under N₂ gas for 1 hour and 4 hours under synthetic gas. The resulting materials were denoted as MA-ZSM-5, while the initial commercial catalyst was referred to as C-ZSM-5.

Scanning Electron Microscope (SEM) images were taken on the TESCAN MIRA 4 equipment, using an in-Beam SE secondary detector with energy of 10KeV. The pyrolysis processes were carried out with 10 g of PP (Industry of Thermoplastic materials), using N₂ as capture gas at a flow rate of 100 mL/min. For pyrolysis, 10% by weight of the catalyst was used. Thermal and thermocatalytic pyrolysis of PP were carried out in the bench reactor model FT-1200, with a heating rate of 30°C/min up to a temperature of 475°C for 30 minutes. Oil samples were analyzed using a Thermo Scientific ISQ Gas Chromatograph-Mass Spectrometer.

5 - Results and Discussions

Figure 1 shown the SEM images of (A) the commercial zeolite ZSM-5 exhibits the conventional MFI morphology, which is distinctive of the ZSM-5 structure and is characterized by well-defined regular square ridges with a flat surface extending across the entirety of the crystal (7).

Figure 1: SEM images A) and B) commercial ZSM-5 and C), D) mechanochemical activated ZSM-5



Both catalysts exhibit an arrangement of aggregated and disordered nanocrystals. These elementary particles consist of nano-scale aggregated crystals. Figure 1. (C and D) Ball milling reduced the crystal size of MA-ZSM-5 to small rectangular crystals with disordered spaces, closely resembling a combination of meso-macroporous structures in the form of non-uniform straight channels with non-systematically ordered macropores, potentially arising from controlled combustion during calcination and the removal of organic templates (8).

Figure 2: GC images A) Yield and B) major products C) major compounds in the catalytic pyrolysis, D) hydrocarbon range

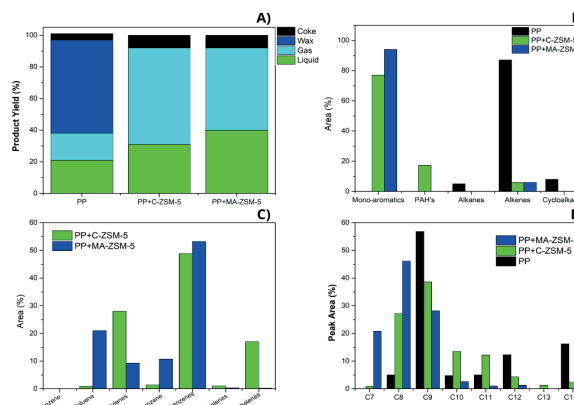


Figure.2 A. The yield for PP pyrolysis was 59% wax, 20% oil, 17% gas, and 4% coke. PP+C-ZSM-5 and PP+MA-ZSM-5 there is no wax with an increase in the oil to 30% in commercial material and 40% with the modified. Figure B indicates the major products showing that MA-ZSM-5 are superior then commercial and without catalysts because of the elimination of polyaromatics while increasing the monoaromatics content. Figure C represents the individual component of BTEX and Figure D the hydrocarbon range (9).

4 – Conclusions

The catalyst pyrolysis of polypropylene with mechanochemistry activated ZSM-5 presented high selectivity to BTEX's compounds, improving 77% to 94% compared with commercial, also upgrading the yield of 10% in the pyrolysis oil. All polyaromatics content was reduced, producing a liquid that can be performed as a sustainable additive to aviation kerosene fuel, essential to maintain the pressure in high altitudes. The MA-ZSM-5 showed the highest accessible active sites and the better pores configuration that influence the pyrolysis of plastic.

5 – Acknowledgment

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, LABPEMOL, PRH/ANP 37.1. LABPROBIO. RBQAV.

6 - References

- Eldahshory, A.I. *et al.* Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using low-cost natural catalysts. *Sci Rep* 13, 11766, 2023.
- HARUSSANI, M.M *et al* Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. *Science of the Total Environment*. 803,149911, 2022.
- Park, K. Jeong, Y Kim, J. Activator-assisted pyrolysis of polypropylene, *Applied Energy*, 253,2019,113558, 2019.
- Bow, Y. & Rusdianasari, R. & Pujiastuti, L. Pyrolysis of Polypropylene Plastic Waste into Liquid Fuel. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 347. 012128. 2019.
- Ratnasari, D.K. Nahil, M.A. Williams P.T., Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 631-637. 2017.
- Kadja GTM *et al.* Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*. 308.11050. ISSN 1387-1811, 2020.
- SOUZA, M.R.O. Kinetic study of distillation and cracking of heavy oil on bimodal meso–macroporous materials of silica and aluminosilicate by thermogravimetry. *J Therm Anal Calorim* 147, 3647–3658, 2022.
- Jia, X. *et al.*, Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies, *Advanced Powder Technology*, 30, Issue 3, 467-484,0921-8831, 2019.
- Pyo, S. *et al.*, Catalytic pyrolysis of polypropylene over Ga loaded HZSM-5, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103, 136-141 2021.

Processo livre de H₂ para a produção de SAF e diesel verde a partir de óleos de palma

Fabiana Pereira de Sousa; Vânia M. Duarte Pasa (UFMG, fabisousa2009@gmail.com)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

O desenvolvimento de rotas de conversão para produção de SAF (Sustainable Aviation Fuels) tem estimulado estudos em todo o mundo, sendo essa uma das áreas mais desafiadoras da atualidade no setor de biocombustíveis. Neste trabalho, foram obtidos biohidrocarbonetos em uma única etapa a partir dos óleos de palma na faixa do diesel e do querosene de aviação usando o Nb₂O₅ como catalisador sem a presença de metais suportados. As reações de desoxigenação dos materiais graxos ocorreram a 350°C, 5-12h, sob atmosfera de N₂ com eficiência de desoxigenação de até 89%. Foram produzidos cerca de 67 % de SAF e 79% de diesel verde ao usar a oleína de palma como matéria-prima. Ao usar o palmiste como material de partida, pode-se produzir até 64% e 92% de hidrocarbonetos nas faixas do querosene e do diesel, respectivamente. Os produtos foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Os resultados obtidos mostram que o processo desenvolvido é promissor para uso em escala industrial.

Palavras-chave: Diesel Verde; saf; Desoxigenação; nb₂o₅

2 - Introdução

O setor aeronáutico busca reduzir pela metade as emissões de CO₂ até 2050, em relação aos níveis de 2005 (UNICAMP *et al.*, 2013), e os biocombustíveis são uma peça fundamental nesse desafio. O SAF deve apresentar elevado poder calorífico, alta estabilidade térmica e baixo ponto de congelamento, requerendo hidrocarbonetos similares aos encontrados no querosene fóssil em sua composição (ASTM-D7566 - 2022A, 2022), o que torna este combustível especialmente desafiador do ponto de vista técnico.

Nesse contexto, os biocombustíveis “drop-in” surgem como uma solução promissora, tanto para a aviação quanto para o transporte terrestre, o que contribuiria para a diminuir do uso da gasolina, do querosene e do diesel de origem fóssil.

A hidrodesoxigenação de materiais graxos (HEFA) tem sido a rota mais usada industrialmente e requer o uso de elevadas pressões de hidrogênio (50 a 200 bar) e altas temperaturas (250 a 450 °C), além do uso de catalisadores caros, o que exige grandes investimentos em equipamentos (CAPEX) e altos custos operacionais (OPEX) quando comparados às produções de biodiesel e o etanol.

Os compostos de níbio apresentam propriedades ácidas promissoras para a desoxigenação de óleos e gorduras na produção de biohidrocarbonetos. Embora estudos iniciais com Nb₂O₅ tenham apresentado baixas conversões (até 32,4% em hidrocarbonetos) (REGUERA *et al.*, 2004), o potencial deste óxido para a produção de biocombustíveis “drop-in” é significativo e requer pesquisa e desenvolvimento aprofundados.

3 – Objetivos

O objetivo deste estudo é promover a desoxigenação do palmiste e da oleína de palma, utilizando o Nb₂O₅ como catalisador sem a presença de H₂.

4 - Material e Métodos

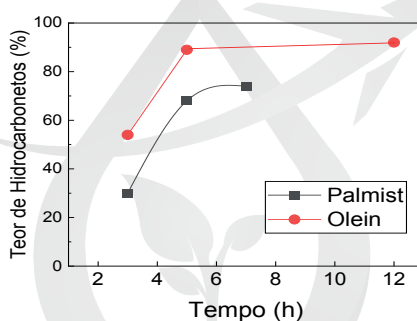
Foram usados a gordura da amêndoa (palmiste) e da polpa da palma (oleína) como matérias-primas para as reações de desoxigenação.

O catalisador Nb2O5, foi previamente tratado termicamente a 550 °C por 3h. As reações de desoxigenação dos óleos de palma ocorreram em reator Parr 4348, com 5% do catalisador Nb2O5. A mistura foi aquecida até 350 °C, sob pressão de 10 bar de N2, agitação de 700 rpm, e tempos que variaram de 3 a 12h. A conversão foi estimada utilizando-se espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), baseando-se na norma europeia EN 14078. A composição dos produtos foi avaliada via GC-MS Shimadzu, QP5050, conforme Sousa *et al* (DE SOUSA; DOS REIS; PASA, 2023).

5 - Resultados e Discussão

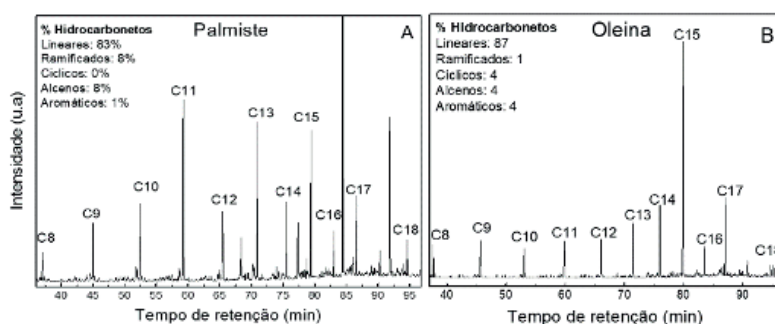
O percentual de produtos líquidos obtidos após a desoxigenação dos materiais graxos da palma variou de 60 a 95%. Ao alterar o tempo de reação de 5 para 12 horas, o teor de hidrocarbonetos não aumentou significativamente, indicando que após o período de 5h o equilíbrio químico foi alcançado, não havendo mais variação no teor de hidrocarbonetos (Fig.1).

Fig. 1. Teor de hidrocarbonetos presentes na fase líquida dos produtos em função do tempo de reação a 350°C, sob 5% de Nb2O5 usando palmiste ou oleína como matérias-primas.



A análise da Fig. 2 revela que os produtos obtidos a partir do palmiste e da oleína apresentaram uma predominância de hidrocarbonetos lineares, com 83% e 87%, respectivamente. A formação desses compostos está relacionada a mecanismos de descarboxilação, descarbonilação e desidratação dos ácidos graxos presentes nas matérias-primas. No caso da oleína (Fig. 2B), observa-se também a presença significativa de compostos leves, com número de carbono igual ou inferior a 12, o que indica a ocorrência de reações de craqueamento durante o processo. A presença de compostos ramificados, cíclicos e aromáticos nos produtos de ambas as matérias-primas é um indício de que reações de isomerização, ciclização e aromatização ocorreram paralelamente à desoxigenação. (DE SOUSA; DOS REIS; PASA, 2023).

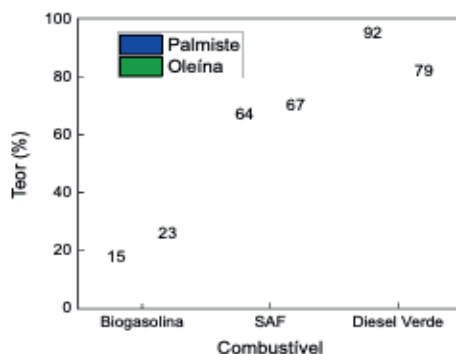
Fig. 2. Cromatogramas dos melhores produtos oriundos do palmiste e da oleína, desoxigenados a 350 °C, 10 bar de N2 por 5h, com os respectivos teores de hidrocarbonetos, lineares, ramificados, cíclicos, alcenos e aromáticos.



Os biocombustíveis passíveis de serem obtidos a partir da desoxigenação dos óleos de palma estão apresentados na Fig.3. Apesar do palmiste possuir cadeias menores em sua composição, seu produto apresentou maior

teor de hidrocarbonetos na faixa de destilação do diesel. O maior teor de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e do querosene no produto de desoxigenação da oleína pode ser explicado pelo maior número de insaturações dos ácidos graxos presentes na matéria-prima (52%), que são importantes sítios de craqueamento e isomerização.

Fig. 3. Percentual teórico de biogasolina, SAF e diesel verde passíveis de serem obtidos através da destilação dos produtos de desoxigenação dos óleos de palma usando o catalisador Nb2O5.



4 – Conclusões

A desoxigenação dos materiais graxos de palma catalisados pelo Nb2O5 se mostrou eficiente para sintetizar biohidrocarbonetos com conversões de até 89%, utilizando N2, a 350 °C, 5 h de reação e 5% de catalisador e 10 bares de N2. Houve também isomerização simultânea parcial, em pequena escala, com formação de compostos ramificados, cíclicos e aromáticos, o que pode beneficiar o ponto de congelamento e minimizar problemas de vedação de componentes elastoméricos. O processo desenvolvido apresentou resultados promissores para a produção de SAF (64%) e diesel verde (92%) utilizando palmiste como matéria-prima. Com oleína, as conversões podem chegar a 67% para SAF e 79% para diesel verde.

Os resultados demonstram o grande potencial deste processo para aplicação industrial, com redução significativa de custos em comparação aos métodos existentes na literatura. Além disso, o processo oferece benefícios ambientais, com a produção de biocombustíveis de alta performance, com viabilidades técnica e econômica.

5 – Agradecimentos



6 - Bibliografia

ASTM-D7566 - 2022A. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. . [S.l: s.n.], 4 nov. 2022

DE SOUSA, Fabiana P.; DOS REIS, Gustavo P.; PASA, Vânia M.D. Catalytic Pyrolysis of Vegetable Oils over NbOPO4 for SAF and Green Diesel Production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 106314, dez. 2023.

REGUERA, Frank Martin *et al.* The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production 343. Materials Research. [S.l: s.n.], 2004.

UNICAMP *et al.* Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação. v. 1, p. 60, 2013.

Estudo energético de BioQAV Fischer-Tropsch e HEFA utilizando hidrogênio verde no oeste do Paraná e impacto tecnológico nas cadeias produtivas locais

Ricardo Morel Hartmann (UNILA, ricardo.hartmann@unila.edu.br); Maria Eudarda Pinto Bisinella (UNILA/UNIFEI, mariapbisinella@gmail.com); Luis E. Garcia-Acevedo (luis.acevedo@unila.edu.br); Douglas Roesler (UNIOESTE, douglasroesler@gmail.com)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Um dos principais fatores para escolha de rotas tecnológicas para produção de bioquerosene é o desempenho energético. Neste trabalho foi realizada a comparação de desempenho energético de duas rotas para produção de Bioquerosene, a rota Fischer-Tropsch (FT) e a rota HEFA (*Hydroprocessed Ester Fatty Acid*). Foi realizado também um levantamento bibliográfico sobre as melhores rotas para produção de hidrogênio verde no Oeste do Paraná, comparando a eletrólise da água no contexto da usina de Itaipu Binacional e a utilização de biogás produzido na agroindústria e em aterros sanitários em algumas cidades do oeste do Paraná. Os resultados mostraram que a produção de hidrogênio verde utilizando biogás compete com a aplicação de biometano em motores a combustão no setor de transporte, e que a rota HEFA para produção de BioQAV apresentou maior eficiência em torno de 66,4 % contra uma média de 35 % para o FT. Observou-se também que mesmo que o processo HEFA tenha maior custo este é mais viável tecnologicamente considerando o setor metal-mecânico do oeste do Paraná e o potencial de PD&I da região. Ao final, os resultados quantitativos e qualitativos da cadeia tecnológica indicaram que a rota conjunta utilizando eletrólise da água da usina de Itaipu Binacional para produção de hidrogênio verde junto a rota HEFA alimentada com óleos vegetais e gorduras animais da agroindústria do oeste do Paraná apresenta o melhor potencial tecnológica, de inovação e de rendimento energético e produção de BioQAV no Oeste do Paraná.

Palavras-chave: Bioqav; Hefa; Fischer Tropsch; Análise Energética; Inovação Tecnológica.

2 - Introdução

As mudanças tecnológicas no setor de aviação civil causadas principalmente pela pressão social com base no movimento ambientalista fazem com que as máquinas e os combustíveis de aviação tenham que se adaptar a esta nova realidade. Este é um processo semelhante ao que ocorreu com a introdução do etanol como combustível alternativo à gasolina para motores do ciclo Otto e com a introdução do biodiesel como combustível alternativo para motores do ciclo Diesel. Há possibilidade técnica de se utilizar o biodiesel como um candidato a BioQAV, mas a presença da molécula de oxigênio no biodiesel faz com que as aeronaves carreguem um componente que não tem poder calorífico, o que inviabiliza operacionalmente o biodiesel como BioQAV. Atualmente as duas principais rotas para produção de BioQAV com escala industrial são a rota FT e a rota HEFA. As duas rotas são processos catalíticos de modo que o estudo de reatores heterogêneos e engenharia de materiais para desenvolvimento de catalisadores efetivos são desafios para as duas rotas. É importante dizer também que a concepção de processos das duas rotas tem diferenças fundamentais: a rota FT utiliza pequenas moléculas, com um dois átomos de carbono, e as adiciona para formar moléculas com média de 12 átomos de carbono que estão na faixa da composição do querosene de aviação. Já o processo HEFA utiliza macromoléculas de gorduras e óleo vegetais promovendo a cisão, a quebra das moléculas. O presente trabalho apresenta então uma comparação energética e tecnológica dos dois processos no contexto da agroindústria, setor tecnológico e cadeias produtivas industriais do oeste do Paraná.

3 – Objetivos

O objetivo principal do trabalho é comparar as rotas FT e HEFA para produção de BioQAV, considerando os aspectos de desempenho energético, cadeia de matéria-prima, agroindústria e arranjos produtivos industriais e tecnológicos da região.

Como objetivos específicos,

- Analisar as possíveis rotas para produção de hidrogênio verde como insumo para BioQAV no Oeste do Paraná, como foco no biogás e eletrólise da água;
- Analisar a utilização de biogás proveniente de agroindústria e/ou aterros sanitários para produção de BioQAV utilizando a rota FT;
- Comparar o desempenho energético das rotas FT e HEFA para produção de BioQAV;
- Analisar os resultados produtivos e desempenhos em termos de potencial de inovação industrial e cadeias produtivas no oeste do Paraná.

4 - Material e Métodos

O presente trabalho foi realizado aplicando o método de análise teórica com base em pesquisas bibliográficas com artigos técnicos nas respectivas áreas de interesse do projeto.

5 - Resultados e Discussão

Iniciando-se pela análise comparativa dos processos FT e HEFA, verificou-se que o processo HEFA utiliza basicamente catalisadores a base de níquel, ferro e cobalto. Já o processo HEFA utiliza catalisadores de terras raras como níonio acrescido de platina e paládio. O processo HEFA é então mais caro, requer maiores níveis de temperatura e pressão (em torno de 400° C e 50 bar) mas apresenta rendimento energético superior, em torno de 60 % contra 30 % em média do processo FT (Atsonios *et al.*, 2023; Diederichs *et al.*, 2016; Klein *et al.*, 2018). Outro ponto importante é que é o processo HEFA consome uma grande quantidade de hidrogênio, em torno de 10:1 (H₂ / óleo vegetal) em base molar para a reação teórica e em torno de 100:1 em termo operacionais (Hartmann, 2016). Por isso o fornecimento de hidrogênio é crucial para o processo HEFA e neste trabalho verificou-se que mesmo que o potencial de produção de hidrogênio verde utilizando biogás seja maior devido ao volume gerado em aterros e na agroindústria, o processo de eletrólise da água é mais eficiente, em torno de 50 %. Já para a produção de BioQAV pela rota FT utilizando biogás como insumo, verificou-se que a utilização de biometano para ônibus e automóveis é mais simples do que a produção de BioQAV, o que resulta em menor atratividade econômica em aplicar biogás para produzir combustíveis de aviação em comparação com a utilização como combustível do ciclo Otto para carros e ônibus. Ao final, verificou-se que a existência de uma indústria metal mecânica bem consolidada no oeste do Paraná tem a vantagem de poder induzir toda uma cadeia produtiva e de desenvolvimento tecnológico com reatores e biorrefinarias otimizadas para produzir BioQAV HEFA utilizando de óleos e gorduras animais produzidas na região Oeste do Paraná, produção de eletrolisadores para produção de hidrogênio verde e produção industrial dos reatores e componentes do processo HEFA

4 – Conclusões

Com base então na análise energética comparativas dos processos FT e HEFA, na produção de hidrogênio verde através da eletrólise da água e gaseificação de biogás de aterros sanitários e produção agroindustrial, comparação da utilização de biogás para aplicação em motores do ciclo Otto, análise do potencial das cadeias produtivas tecnológicas e industriais na região oeste do Paraná, concluiu-se que a melhor solução para a produção de BioQAV na região oeste do Paraná é o processo HEFA, utilizando óleos e gorduras animais produzidas na agroindústria da região e hidrogênio verde oriundo da eletrólise da água.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação Araucária pelo auxílio com o pagamento de bolsas de iniciação científica e desenvolvimento tecnológico..

6 - Bibliografia

ATSONIOS, Konstantinos *et al.* **Process analysis and comparative assessment of advanced thermochemical pathways for e-kerosene production**. University of Strathclyde, Glasgow, 2023;

DIEDERICHS, Gabriel *et al.* **Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice**. University of Stellenbosch, Sul da África, 2016.

HARTMANN, R. *et al.* **Estudo do potencial da utilização de biogás do aterro sanitário em Marechal Cândido Rondon: aspectos energéticos e de inovação tecnológica para coleta seletiva**. Foz do Iguaçu, Paraná, 2023;

HARTMANN., R. **Estudo experimental da ignição, inflamabilidade e propagação de chama de querosene de aviação sob condições laminar e turbulenta**. Florianópolis, 2016;

KLEIN, Bruno *et al.* **Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries**. Campinas, São Paulo, Brasil, 2018.



Produção de querosene de aviação a partir do craqueamento de resíduos plásticos com catalisador a base de rejeito de mineração de ferro de Brumadinho (MG) e hidrogenação com catalisador a base de nióbio

Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG); Lucas Ferrão Marinho (UFG); Guilherme Botelho Meireles de Souza (UFG); Christian Gonçalves Alonso (UFG); Rafael Pavão das Chagas (UFG); Vinicius Kalil Tomazett (UFG); Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

Os resíduos plásticos causam um série de malefícios para o meio ambiente e para a saúde humana. Assim, busca pela conversão desses materiais em combustíveis tem se intensificado na última década. O craqueamento catalítico é a principal rota para a obtenção de combustíveis a partir de resíduos plásticos. Esse estudo propõe uma rota baseado no craqueamento catalítico empregando catalisador a base de rejeito de mineração, seguido da hidrogenação e destilação de óleos derivados de resíduos plásticos para a obtenção de um combustível similar ao JET A-1. O Jet Fuel a partir de resíduos plásticos (PJET FUEL) apresentou-se incolor e límpido, com cadeia entre oito e dezesseis átomos de carbono correspondendo a n-parafínicos, iso-parafínicos, naftênicos, aromáticos e isento de enxofre. O ponto de congelamento foi inferior $-62,4^{\circ}\text{C}$, atendendo aos requisitos internacionais, no entanto a massa específica foi de $746,3 \text{ kg/m}^3$, inferior ao estabelecidos para o JETA/A-1. Assim, o combustível obtido pode ser uma ferramenta para mitigação da poluição plástica, além de ser uma excelente alternativa para os combustíveis de aviação.

Palavras-chave: jet Fuel; Plásticos; Rejeito de Mineração

2 - Introdução

Os plásticos são materiais versáteis e de baixo custo, e são amplamente utilizados na sociedade moderna desde a década de 1950. Estima-se que a produção de plásticos deva atingir 500 milhões de toneladas em 2050. Assim, apenas em 2019 foram geradas cerca de 350 milhões de toneladas de resíduos plásticos.

Diante desse cenário, as pesquisas estão concentradas em propor rotas de valorização destes resíduos, principalmente pela conversão dele em combustíveis. Entre tais tecnologias, destaca-se o craqueamento, o qual é considerado eficiente, versátil, e de custo relativamente baixo.

O craqueamento catalítico tem sido utilizado então para a obtenção principalmente em gasolina e diesel. No entanto, as pesquisas sobre conversão de resíduos plásticos em querosene de aviação são pouco relatadas.

A Associação Internacional de Transporte Aéreo (AITA), já apontou um aumento na demanda por combustíveis de aviação nos próximos anos.

Buscando tornar o craqueamento catalítico de plásticos mais atrativos para a indústria, tem sido estudada a redução de custos do processo, empregando para isso catalisadores alternativos, de reuso ou oriundos de rejeitos.

3 – Objetivos

Assim, o objetivo desse estudo é propor uma rota de conversão de resíduos plásticos em combustível de aviação que apresente composição química e propriedades semelhantes ao Jet A-1.

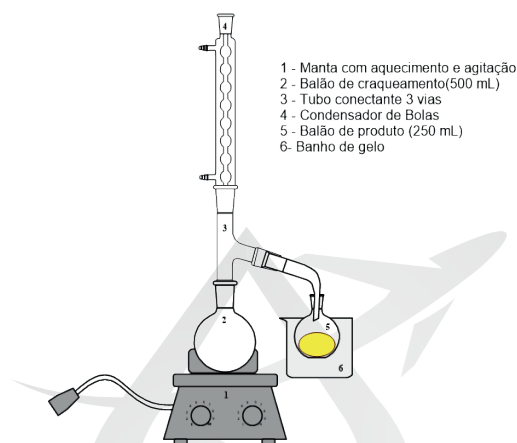
4 - Material e Métodos

Resíduos plásticos a base de polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS). Resíduos oriundos do rompimento da barragem de brumadinho (Mariana – MG) e pentóxido de nióbio (Nb2O5)

O esquema de craqueamento é apresentado na Figura 1. O tempo de craqueamento foi de 90 minutos, a temperatura constante de 350°C, 10% em massa de catalisador a base de rejeito. O paládio foi impregnado no Nb2O5 utilizando o método de impregnação por via úmida conforme metodologia descrita por Souza (2020), obtendo-se o Pd/Nb2O5 que foi utilizado como catalisador do processo de hidrogenação.

Os óleos obtidos de PE, PP e PS foram submetidos a etapa de hidrogenação, utilizando 870 psi de pressão de hidrogênio e 200°C de temperatura. Por fim, as amostras de PE e PP hidrogenadas foram destilada, utilizando um esquema de destilação convencional a temperatura de 220°C.

Figura 1. Esquema de craqueamento



5 - Resultados e Discussão

Os óleos derivados do craqueamento catalítico do PE e PP apresentaram elevados teores de compostos olefínicos. Já no óleo bruto derivado do PS, destaca-se a presença majoritária de estireno seguido de α -metilestireno, ambos apresentando em sua estrutura instaurações nas suas ramificações.

A presença de instaurações nos óleos brutos faz com que os mesmos não fossem adequados para compor o Jet Fuel, pois tornariam o combustível susceptível a oxidação. No entanto, a hidrogenação utilizando o Pd/Nb2O5 como catalisador demonstrou alta seletividade para a conversão desses compostos, em compostos saturados ou com ramificações saturadas. Os óleos hidrogenados apresentaram uma ampla gama de hidrocarbonetos saturados, entre C7-C32, indicando assim o potencial de aplicações desses óleos para a obtenção de combustíveis.

O óleo destilado do PE é composto por 71,4% de n-parafinas e 18% de compostos naftênicos. Foram encontrados hidrocarbonetos entre C7-C13, ou seja, com o processo de destilação simples utilizado não foi possível recuperar os hidrocarbonetos entre C13 - C16.

O óleo destilado do PP apresentou 86,8% de iso-parafinas e 10,7 % de naftênicos. A destilação do PP se demonstrou eficiente visto que foi obtido a faixa de interesse de hidrocarbonetos, entre C7-C16. O 4-metilheptano (C8) foi o composto majoritário no óleo hidrogenado quanto na Fração PP. O óleo hidrogenado do PS apresenta 78,2% de compostos monoaromáticos e 19% de diaromáticos. Como no óleo hidrogenado não foram detectadas a presença de compostos superiores a C16, a destilação não foi necessária.

A mistura proposta como querosene da aviação derivado de resíduos plásticos foi preparada utilizando, os seguintes percentuais volumétricos; 70% de fração do PE, 20% em volume da fração do PP e 10% da fração do PS. Os resultados referentes a qualidade do PJET FUEL são apresentados na Tabela 1. Nota-se que todos os parâmetros avaliados, o produto foi aprovado, com exceção do ensaio de massa específica que o valor foi a abaixo do especificado.

Tabela 1. Ensaios de qualidade do PJET FUEL

Ensaio	Resultado	Especificação
Hidrocarbonetos Aromáticos via HPLC - ASTM D6379 (% Volume)	9,29	Máx. 26,5
Massa Específica Automática a 20°C - ASTM D4052 (kg/m ³)	746,3	Min. 771,3 Máx. 836,6
Ponto de Congelamento Manual - ASTM D2386 (°C)	< -62,4	JET A Máx. -40 JET A 1 Máx. -47
Naftalenos - ASTM D1840 (%volume)	0,02	Máx. 3,00
Enxofre Total – ASTM (%massa)	0,00	Máx. 0,30

4 – Conclusões

O PJET FUEL se destacou durante a avaliação do ponto de congelamento, que é uma das características fundamentais para a avaliação da performance dos Jet Fuels. Enquanto a especificação ASTM para Jet Fuels comerciais estabelece um limite de -40 °C para Jet-A e -47°C para Jet-A1, o PJET FUEL apresentou ponto de congelamento inferior a -62,4°C.

5 – Agradecimentos

LAMES, CAPES, FUNAPE, LEC UFMG, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

DE SOUZA, G. B. M. *et al.* Nb2O5 supported catalysts for cross-coupling reactions. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 73, n. 10, p. 1516–1529, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons. *Applied Energy*, v. 251, n. 05, p. 128-337, 2019.

Produção de querosene de aviação a partir do craqueamento termocatalítico de misturas de resíduos plásticos de polietileno, polipropileno e poliestireno utilizando rejeito de barragem como catalisador

Lucas Ferrão Marinho (UFG); Maríthiza Gonçalves Vieira (UFG); Ana Luiza Reis Rodrigues da Cunha (UFG); Nelson Roberto Antoniosi Filho (UFG)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores .

1 - Resumo

A poluição plástica vem aumentando cada vez mais, causando uma série de malefícios, como a degradação de habitats, contaminação da água e do solo. Uma das formas de remediar a poluição plástica é o craqueamento, muito utilizada na indústria petrolífera. Com o aumento do setor de aviação, a demanda por combustíveis alternativos para ele também vem crescendo, o craqueamento é a principal forma de tratamento desses resíduos plásticos para a conversão em produtos de valor agregado. A rota para a produção de querosene de aviação inclui craqueamento, destilação e hidrogenação. Este estudo busca otimizar a rota de craqueamento para a produção do querosene de aviação. Utilizando um modelo simplex lattice para o planejamento experimental das misturas dos craqueamentos de polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), combinados com rejeito de barragem oriundos da barragem de Brumadinho (MG), ricos em óxido ferro e alumínio como catalisador para as reações, tendo em vista ser um catalisador de baixo custo. Os óleos obtidos apresentaram olefinas, parafinas, iso-parafinas e aromáticos. As misturas além de aumentarem os rendimentos líquidos dos óleos, ainda limitam a formação de hidrocarbonetos de cadeia grande, o que ocasiona numa economia de energia na etapa de destilação para o produto.

Palavras-chave: Craqueamento; Querosene de Aviação; Resíduos Plásticos; .

2 - Introdução

O plástico, graças a sua facilidade de ser manejado, mediante temperatura e pressão, pode ser utilizado para a produção de uma infinidade de itens, sendo o substituto de produtos que estavam a ser escassos na natureza. Porém com a grande produção, como consequência a poluição plástica se tornou uma das piores no planeta terra. Estima-se que até 2050, haverá mais plástico do que peixes no oceano, e estudos recentes mostram que já foram encontrados microplásticos na corrente Sanguínea de seres humanos.

Em 2019, uma barragem contendo rejeitos de mineração se rompeu, na cidade de Brumadinho-Mg, conhecido como o pior acidente de trabalho do Brasil e um dos piores do ponto de vista ambiental, já que a lama da barragem estava contaminada com metais como ferro, alumínio, chumbo e cádmio.

Tendo em vista essas situações, estudos estão com o foco, para a valorização desses resíduos e uma das formas encontradas foi o craqueamento, conhecido também como pirólise, podendo ser utilizado junto a um catalisador. Muito utilizado na indústria petrolífera, para a obtenção de combustíveis, essa técnica também pode ser empregada para os resíduos plásticos, tendo em vista a produção de querosene de aviação alternativo. Utilizando um catalisador de baixo custo.

3 – Objetivos

Assim, este trabalho tem como objetivo, otimizar a rota de craqueamento catalítico de plásticos para a produção de querosene de aviação, com a utilização de um catalisador com valor acessível.

4 - Material e Métodos

Foram utilizados os resíduos plásticos de Polietileno (PE), Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS), e tendo como catalisador, rejeito de barragem de Brumadinho-Mg, que é composto majoritariamente de óxido de ferro e alumínio. O rejeito foi peneirado separando a fração mais pulverizada para as reações e a umidade foi retirada colocando-o para secar a uma temperatura de 100 °C em uma estufa durante o período de 12 horas. O tempo da reação de craqueamento foi de 90 minutos para todas as reações, a uma temperatura constante de 360°C e 600 RPM, com 20% de catalisador a partir da massa de plástico utilizada. A partir de um modelo simplex lattice, foi realizado um planejamento experimental de mistura, em que cada reação de craqueamento era utilizado somente um ou dois plásticos diferentes. A imagem 1 apresenta o fluxo de análise experimental. Em que os óleos obtidos das reações, foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas utilizando um cromatógrafo GC 2010 Plus – MS QP2010 Shimadzu com autoinjeter AOC 5000. A coluna utilizada foi uma DB-5-MS nas dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

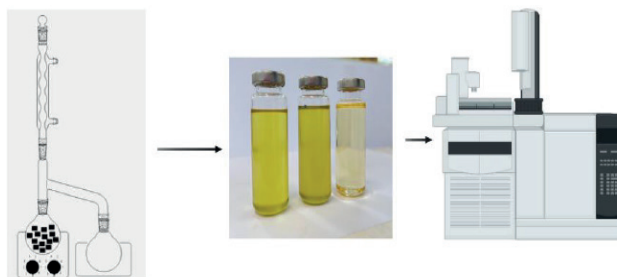


Figura 1: Fluxo de análise experimental

5 - Resultados e Discussão

Os óleos obtidos a partir do craqueamento de PE, foram encontrados olefinas e parafinas, com a cadeia variando entre 6 e 27 carbonos com um rendimento líquido de 63%. Para o PP, o óleo era majoritariamente compostos por isso-parafinas, com a cadeia variando entre 7 e 24 carbonos, com um rendimento líquido de 74%, e a partir do craqueamento do PS, foram encontrados hidrocarbonetos aromáticos, com um rendimento de 85%.

Quando se parte para as misturas, desses plásticos, eles mantiveram os hidrocarbonetos oriundos de cada plástico, além de favorecer a formação de cicloalcanos, e aumentar o rendimento líquido.

Quando analisadas, as misturas apresentavam uma limitação na formação da cadeia de hidrocarbonetos, variando entre cadeias de 6 e 20 carbonos.

Quando misturados, os rendimentos líquidos dos plásticos se apresentaram maiores, do que quando comparados individualmente.

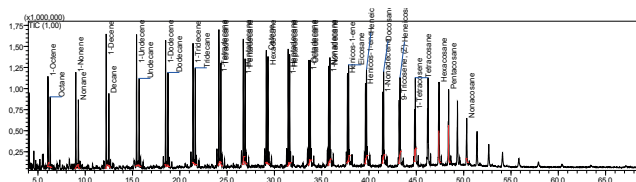


Figura 2: Cromatograma do óleo obtido a partir do craqueamento de Polietileno (PE)

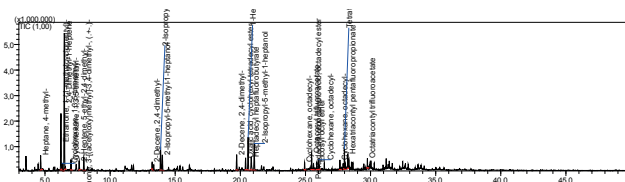


Figura 3: Cromatograma do óleo obtido a partir do craqueamento de Polipropileno (PP)

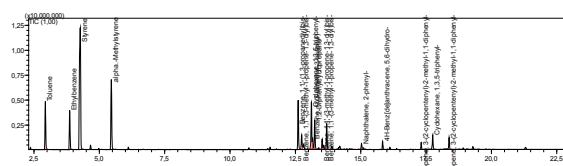


Figura 4: Cromatograma do óleo obtido a partir do craqueamento de Poliestireno (PS)

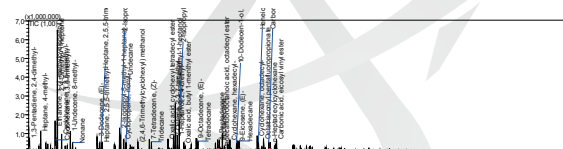


Figura 5: Cromatograma do óleo obtido a partir do craqueamento da mistura de polietileno e polipropileno (PE-PS)

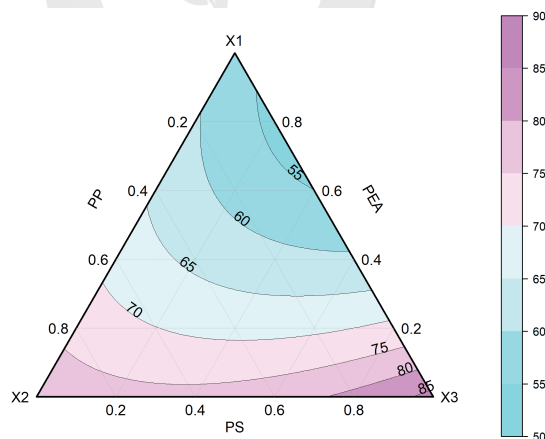


Figura 6: Gráfico gerado para os rendimentos das reações a partir do modelo de planejamento experimental.

4 – Conclusões

Apesar de precisar de etapas de melhoramento como destilação e hidrogenação, os produtos formados mostram grande potencial para formas alternativas de produção de Jet Fuels. As misturas se mostraram promissoras, pois além de preservar os produtos individuais de cada plástico, elas aumentam o rendimento da reação, além de limitar a formação de hidrocarbonetos de cadeia grande.

5 – Agradecimentos

LAMES, FUNAP, RBQAV

6 - Bibliografia

ZHANG, Y. *et al.* Jet fuel production from waste plastics via catalytic pyrolysis with activated carbons. *Applied Energy*, v. 251, n. 05, p. 128-337, 2019

KARTIK, S. *et al.* Valorization of plastic wastes for production of fuels and value-added chemicals through pyrolysis – A review. *Thermal science and engineering progress*, v. 32, n.



Síntese e avaliação de catalisadores *yolk-shell* na hidrodesoxigenação do guaiacol como composto modelo do bio-óleo da pirólise de biomassa

Icaro V. S. Juvenal (UFPE); Juan F G ALBA (UFPE); Santiago A. Henao (UFPE); José Geraldo A. P. FILHO (UFPE); Jean H. L. SANTOS (UFPE, jean.lsanatos@ufpe.br); Celmy M. B. M. BARBOSA (UFPE)

Área 02: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

A hidrodesoxigenação (HDO) é um tratamento aplicado no bio-óleo com o objetivo de reduzir seu teor de oxigênio na presença de hidrogênio. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores do tipo *yolk-shell* de Ni e NiW na reação de HDO do guaiacol. A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método da microemulsão reversa e foram caracterizados por diversas técnicas. Os resultados da caracterização dos catalisadores permitiram observar a presença do suporte de sílica, dos óxidos dos metais utilizados, com boa impregnação da fase metálica no suporte catalítico. A avaliação catalítica foi realizada em um reator Parr, pressurizado à 260°C, pressão de 25bar de H₂ durante 6h, sendo os produtos analisados por CG/MS. O catalisador de Ni apresentou conversão 10% maior em comparação ao NiW e as reações apresentaram seletividade para ciclohexanol, metoxiciclohexanol e ciclohexanodiol, com saturação do guaiacol na etapa de hidrogenação.

Palavras-chave: Biocombustíveis; bio-Óleo; Níquel; Tungstênio.

2 - Introdução

Dentre os processos utilizado para conversão de biomassa em biocombustíveis a pirólise tem recebido especial atenção. O bio-óleo da pirólise é o produto de interesse deste trabalho, mas um gargalo que contempla todos os bio-óleos é o seu alto teor de oxigênio. Este fato, influencia propriedades físico-químicas que os impedem de serem utilizados diretamente como biocombustíveis, fazendo-se necessário um tratamento preliminar. A reação de hidrodesoxigenação (HDO) com uso de catalisadores mostrou-se efetiva para contornar o problema das propriedades indesejadas dos óleos de biomassa.

Catalisadores de metais nobres são muito atrativos para o procedimento, por apresentarem bom desempenho catalítico, mas seu alto custo cria uma demanda por alternativas, como o uso de metais de transição. Diversos tipos de catalisadores têm sido pesquisados e desenvolvidos a fim de minimizar o coqueamento dos sítios ativos e dentre dessas pesquisas as estruturas *yolk/core shell* têm se mostrado eficazes em suas aplicações.

3 – Objetivos

Síntese de catalisadores do tipo *yolk-shell* à base de metais de transição Ni e W a ser utilizado na HDO catalítica do guaiacol como composto modelo do bio-óleo de pirólise lignocelulósica.

4 - Material e Métodos

Os catalisadores tipo *yolk-shell* foram sintetizados pelo método de microemulsão reversa adaptado de Kim *et al.* (2019) mais co-precipitação. As soluções contendo 0,2 mol.L⁻¹ dos sais de Ni e W foram adicionada em um balão de fundo redondo contendo 240 mL de ciclohexano e 60 mL de butanol em agitação de 250 rpm por 1 h. A microemulsão foi aquecida até 70°C e adicionada 10 mL de sulfato de hidrazina (0,02 mol.L⁻¹) e 15 mL de NaOH (0,05 mol.L⁻¹) em agitação por 40 min, e foi resfriada à 30°C por 2 h. Em seguida, foi adicionado 15 mL de ortossilicato de tetraetila (TEOS), gota a gota, e mantido em agitação por 1 h, adicionando 15 mL de NH₄OH

(0,05 mol.L⁻¹) por 40 min. A microemulsão ficou 48 h em repouso, para formação da casca de SiO₂ por meio da hidrólise do TEOS, resultando em NiO@SiO₂ e NiWO@SiO₂. O material foi lavado com etanol, centrifugado e seco à 100°C/24 h, calcinada em mufla 550°C e 750°C por 4 h a 5°C.min⁻¹. A redução dos catalisadores foi realizada com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ até 500°C (NiO@SiO₂) e 850°C (NiWO@SiO₂) sob fluxo de N₂/H₂ a 80 mL.min⁻¹, permanecendo por mais 3 h sob fluxo de H₂ a 80 mL.min⁻¹.

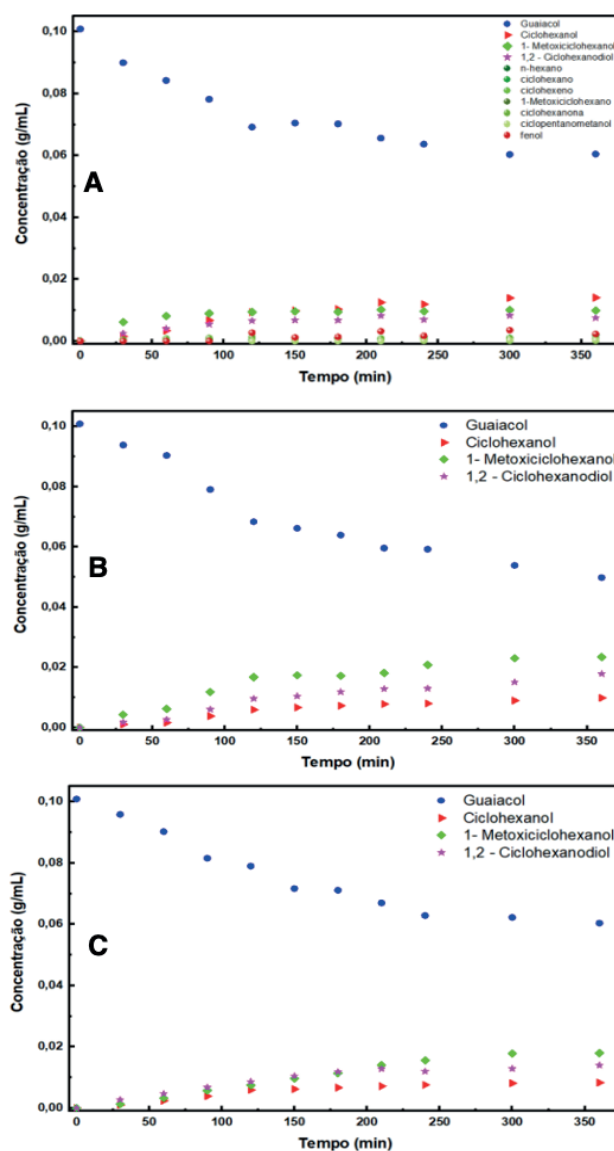
As técnicas de caracterização utilizadas foram: DRX, FTIR e adsorção/dessorção de N₂.

A avaliação catalítica da HDO do guaiacol foi realizada por 6 h em reator parr de 300 mL, contendo 150 mg de catalisador, 15 mL de guaiacol e 150 mL de n-dodecano. Pressão de H₂ de 25 bar, temperatura de 260°C e 600 rpm. As amostras líquidas coletadas e analisadas em um cromatógrafo GC/MS. Foi realizado uma HDO sem catalisador de forma a verificar a performance dos catalisadores sintetizados.

5 - Resultados e Discussão

Os resultados dos difratogramas de DRX indicaram à formação da estrutura núcleo/casca, e nos espectros de FTIR as bandas observadas sugerem a formação do *yolk-shell*. Corroborando com os resultados obtidos por Rahimabady *et al.* (2022). Os resultados da HDO sem e com a presença dos catalisadores estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1. Reação de HDO. A) sem catalisador; B) Ni@SiO₂ e C) NiW@SiO₂



Pode ser observado na **Figura 1** que a rota de HDO que ocorre para todos os ensaios é a hidrogenação/hidrogenólise, portanto ocorre primeiro a saturação do anel aromático e seguida da ruptura da ligação oxigênio carbono gerando álcoois alicíclicos, o que está de acordo com Viljava *et al.* (2000).

Tabela 1. Conversão e seletividade na HDO do Guaiacol

Catalisador	X_{guaiacol} (%)	S_{metoxiciclohexanol} (%)	S_{ciclohexanol} (%)	S_{ciclohexanodiol} (%)
Sem catalisador	40,1	25,8	36,6	19,6
Ni@SiO ₂	50,7	45,8	19,2	34,9
Ni/W@SiO ₂	40,2	44,6	20,6	34,7

X = Conversão | S = Seletividade

Observa-se na Tabela 1 que o Ni@SiO₂ aumentou a conversão do guaiacol em 10,6%, enquanto o NiW@SiO₂ não mostrou aumento considerável da conversão. Entretanto, as reações com ambos os catalisadores modificaram a seletividade da HDO, restringindo a 3 produtos. Os quais também foram obtidos por Hellinger *et al.* (2015).

O níquel como sítio ativo dos catalisadores sintetizados está atuando como agente promotor da hidrogenação no sistema reativo, resultando na saturação do anel aromático do guaiacol. E observada no sistema sem os catalisadores, porém, para as reações na presença dos catalisadores ocorre o aumento do rendimento do metoxiciclohexanol e o ciclohexanodiol.

4 – Conclusões

A casca de SiO₂ foi formada, indicando um yolk-shell a partir do TEOS como indicou o FTIR e o DRX.

Os catalisadores sintetizados apresentaram seletividade a metoxiciclohexanol, ciclohexano e ciclohexanodiol, evidenciando que a reação de HDO do guaiacol é parcial, e ocorre pela rota de hidrogenação-hidrogenólise.

5 – Agradecimentos

Programa de Recursos Humanos (PRH) da ANP, especialmente ao PRH30.1, pelo suporte financeiro desta pesquisa. Labrefino-LaTecLim/iLITPEG.

6 - Bibliografia

- AFRAZ, M., MUHAMMAD, F.; NISAR, J. A, SHAH, A., MUNIR, S., ALI, G., AHMAD, A. Production of value-added products from biomass waste by pyrolysis: An updated review. *Waste Manag. Bulletin*, v. 1, 4, 30–40, **2024**.
- KIM S., CRANDALL B. S., LANCE M. L., CORDONNIER N., LAUTERBACH J., SASMAZ E., Activity and stability of NiCe@SiO₂ multi-yolk-shell nanotube catalyst for tri-reforming of methane. *Appl. Catal. B: Environ*, v. 259 118037, **2019**.
- RAHIMABADY Z, BAGHERI-MOHAGHEGHI M. M., SHIRPAY A. SiO₂@NiO core/ shell nanoparticles as high-performance anode materials: Synthesis and characterizations of structural, optical and magnetic properties. *Surf. Interfaces*, 29, 101801, **2022**.
- HELLINGER M., CARVALHO H. W. P, BAIER S., WANG D., KLEIST W., GRUNWALDT J. D., Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. *Appl. Catal. A: Gen*, v. 490, p. 181-192, **2015**.
- VILJAVA T.-R., KOMULAINEN R. S., KRAUSE A. O. I. Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation. *Catal. Today*, v. 60, 83-92, **2000**.

Uso da redmud como catalisador seletivo na obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação a partir do craqueamento térmico do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*)

Helvia Nancy Fuzer Lira (UTFPR, helvialira@utfpr.edu.br); Roberto Freire da Silva (UTFPR, betofreire@gmail.com); Sandro Luiz Barbosa da Silva (UFVJM, sandro.barbosa@ufvjm.edu.br); Foster A. Agblevor (UTAH-USA, foster.agblevor@usu.edu); Pedro Augusto (UEM, Arroyopaarroyo@uem.br)

1 - Resumo

A redmud é um resíduo gerado no processo de extração de alumínio da bauxita. É composto majoritariamente por óxidos de ferro e alumínio, que apresentam bons rendimentos em reações de catálise heterogênea, e por esse motivo tornou-se aplicável na catálise heterogênea da reação de craqueamento do óleo de Cumaru (*Dipteryx odorata*), uma oleaginosa abundante na região amazônica, especificamente na região Norte do Brasil. Essa reação foi seletiva para a formação de hidrocarbonetos que variam de C9 a C15, na mesma faixa do querosene de aviação. A análise elementar da redmud foi realizada por fluorescência de raios X (XRF), que, dentre outros metais, mostrou quantidades de ferro (66%), alumínio (14%) e silício (10,8%). Para fornecer dados comparativos e o efeito da redmud como catalisador seletivo sobre as reações de pirólise, realizamos também a reação não catalisada do óleo de Cumaru. A caracterização do óleo de Cumaru e dos produtos foi determinada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

Palavras-chave: Redmud; Querosene de Aviação; Biocombustíveis; Pirólise; Óleo de Cumaru

2 - Introdução

O óleo de Cumaru (*Dipteryx odorata*), provém de uma oleaginosa abundante em países sul-americanos como Brasil e Peru, o óleo da semente é normalmente utilizado em formulações de cremes hidratantes e produtos farmacêuticos, devido à presença de cumarina (Damian, 2020), mas a cumarina apresenta certa toxicidade e em alguns países o uso dessa substância não é permitido para esse fim, o que justifica a investigação de uma rota energética para o uso deste óleo, neste caso, para produzir bioquerosene. A escolha do catalisador se baseou em estudos promissores já realizados, em que a redmud suportada em metais como o níquel, mostrou bons rendimentos para reações de hidroxidação (HDO) de biomassa e reações de pirólise (Foster, 2018). Sendo assim, geramos dados comparativos dos estudos feitos acerca da reação de pirólise catalisada pela uso da redmud e da reação não catalisada.

3 – Objetivos

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é apresentar dados comparativos das reações de craqueamento térmico, catalisada pelo uso da redmud e da reação não catalisada, e com a análise dos produtos das reações, via CGMS, destacar a seletividade da redmud em formar hidrocarbonetos que variam de C9 a C15, se assemelhando a composição do querosene de aviação.

4 - Material e Métodos

A pirólise foi realizada em balão de três bocas acoplado a um condensador e dois termômetros, um medindo a temperatura do vapor e o outro da amostra (Lira, 2018). Foram pesados 250 g de óleo de Cumaru para as duas reações, e para a reação catalisada, adicionado redmud na proporção de 0,5 % em massa. Coletamos as alíquotas condensadas em intervalos de 5 minutos, as reações duraram cerca de 70 minutos. A análise elementar

da redmud foi determinada usando um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), equipamento Marlvern Panalytical, com tubo de raios X com ânodo de prata, janela fina e 50 kV, a identificação foi realizada usando o software Epsilon 1. A caracterização do óleo de Cumaru puro e das alíquotas condensadas das reações foi determinada por cromatografia gasosa (GC-MS), equipamento da Shimadzu modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida RTX-5ms (30 m 0,25 mm x 0,25 um).

5 - Resultados e Discussão

A caracterização da redmud feita por FRX, mostrou que ele é composto por 66,9 % de Ferro, 16,8 % de Alumínio, 10,9 % de Silício e demais metais listados na Tabela 1. A análise do óleo base, por GCMS, mostra que ele é composto por ésteres de ácidos graxos com cadeias carbônicas variando de C8 a C18, sendo os picos de maior intensidade compostos por C18 (metil éster de ácido 7-octadecenóico) e C16 (metil ester de ácido 2-hexadecínico), conforme identificados na Figura 1. Ao comparar as reações de pirólise catalisada (RM) e não catalisada (SC), podemos destacar as alíquotas de maior interesse, sendo das Amostras 9 SC e 9 RM, que foram coletadas, após 40 minutos de reação, entre as temperaturas de vapor variando de 200 °C e 270 °C e entre as temperaturas da amostra variando de 280 °C e 360 °C do óleo. O CGMS mostrado na Figura 2, refere-se à alíquota condensada 9 SC, composta apenas por compostos oxigenados. Já a Figura 3, da amostra 9 RM, apresenta apenas hidrocarbonetos variando os picos mais intensos de C9 a C15, demonstrando a seletividade da redmud.

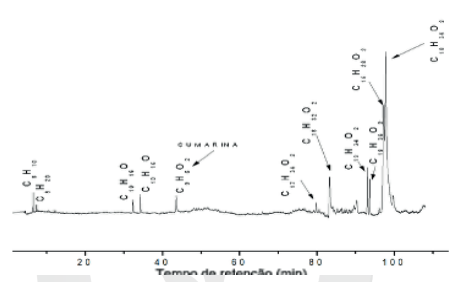


Figura 1 – CGMS óleo de cumaru puro

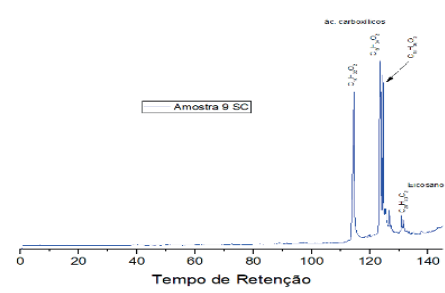


Figura 2 – CGMS Pirólise do óleo de cumaru não catalisada

Composição	%	Composição	%	Composição	%
Al	14.849	Ti	5.891	Zr	0.405
Si	10.904	V	0.202	Yb	0.081
P	0.299	Cr	0.092	Hf	0.029
S	0.115	Fe	66.929	Re	0.002
Cl	0.338	Ga	0.025	Pb	0.009
Ca	1.425	Y	0.010	Bi	0.006

Tabela 1 – FRX da redmud

4 – Conclusões

Sendo assim, dentre os resultados alcançados, é possível prever que o uso da redmud aplicada à pirólise do óleo de Cumaru, disponibiliza uma rota de obtenção de hidrocarbonetos através da biomassa, e neste caso, como

um possível sucedâneo do querosene de aviação. Os produtos da reação não catalisada, também são úteis, pois os ácidos graxos encontrados, podem ser aplicados como dispersantes na formulação de graxas lubrificantes, o que viabiliza o uso deste processo também para formação de novos materiais. O fato de conseguirmos produzir hidrocarbonetos com cadeias que variam de C9 a C15, usando a redmud, um material residual, sem o processo de hidrotratamento é extremamente importante, pois além de propor o aproveitamento deste resíduo ainda disponibiliza uma rota economicamente viável pois sua aplicação reduziria uma etapa do processo de obtenção de bioquerosene de aviação, que seria justamente o hidrotratamento (HDT). No entanto, para as reações com e sem catalisador, ainda temos a perspectiva de desenvolver a reação de HDT e comparar efetivamente os processos e seus efeitos em parâmetros físico-químicos .

5 – Agradecimentos

A Universidade Estadual de Maringá, A Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao LAMAP pelo apoio, incentivo e pelas parcerias e ao NAPI-Hidrocarbonetos Renováveis, Fundação Araucária.

6 - Bibliografia

Damian L. Fetzer, Fabiane Hamerski, Massimiliano Errico, Marcos L. Corazza, Extraction of cumaru seed oil using compressed propane as solvent, The Journal of Supercritical Fluids, Volume 169, 2021. ISSN 0896-8446, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105123>.

Foster A. Agblevor, Hossein Jahromi, Hydrotreating of guaiacol: A comparative study of Red mud-supported nickel and commercial Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts, Applied Catalysis A: General, Volume 558, 2018, Pages 109-121, ISSN 0926-860X, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.016>.

Lira, H. N. F.; Rangel, E. T.; Suarez, P. A. Z. . Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste. Waste and Biomass Valorization, v. 9, p. 2459-2470, 2018.

Desoxigenação termocatalítica do óleo residual de fritura sob o catalisador Mo/H-Beta

Mayara Lopes Gundim de Macêdo (UFRN, mayaragundim76@gmail.com); Gabriella Sousa de Melo Queiroz (UFRN); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

A necessidade de descarbonização do setor de transportes de grande porte, como aviação e marítimos, que são responsáveis por uma parcela significativa das emissões de gases de efeito estufa, é prioridade para mitigar os impactos ambientais e atender aos compromissos internacionais de redução de emissões. Dessa forma, utiliza-se processos que transformam biomassas, em sua maioria de origens renováveis e que estão disponíveis em abundância, em processos que a converte em produtos com valores agregados, como biocombustíveis. O comportamento do óleo de fritura, na ausência e com o catalisador Mo/H-Beta foi observado por TGA-FTIR e em seguida, foram submetidos a pirólise rápida em um pirolisador Py-CG/MS, e os produtos foram avaliados quanto à porcentagem e fração de hidrocarbonetos obtidos. Por meio da TGA-FTIR, foi observado a desoxigenação do óleo de fritura com a utilização do catalisador e os resultados foram comprovados através da pirólise termocatalítica no Py-CG/MS, com 76,6% de desoxigenação do óleo de fritura.

Palavras-chave: Pirólise; Zeólita; Gases não Condensáveis; tga-Ftir.

2 - Introdução

A alta demanda de combustíveis fósseis está relacionada principalmente com transportes de grande porte, como aviões, transportes que possuem motores a diesel e marítimos, além de ser os maiores emissores de gases poluentes como CO₂, nitrogênio e enxofre, dessa forma, a biomassa tem sido considerada a fonte de energia renovável mais adequada para a produção de biocombustíveis que podem se agregar aos combustíveis fósseis com mais facilidade (KUMAR e STREZOV, 2021). A principal matéria-prima utilizada é a biomassa proveniente de plantas oleaginosas, já que possuem em sua composição ácidos graxos C8-C24 (OOI *et al.*, 2019), compostos que são convertidos em biocombustíveis por várias rotas tecnológicas, incluindo a pirólise.

Há também a procura por catalisadores, utilizados no upgrade da biomassa, para que os combustíveis sejam classificados como drop-in, ou seja, combustíveis de origem renovável que possuem composição e funcionalidade equivalentes aos combustíveis fósseis (SANTNER *et al.*, 2023).

3 – Objetivos

Produzir hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise termocatalítica do óleo residual de fritura sob catalisador H-Beta.

4 - Material e Métodos

O catalisador H-Beta foi obtido comercialmente e impregnado com molibdênio. E o óleo de fritura foi coletado de restaurantes.

O ensaio de TGA/FTIR foi conduzido com cerca de 5 mg de amostra de óleo de fritura e da mistura Mo/H-Beta : óleo na proporção de 0,1:1 %m/m. No experimento termogravimétrico (TGA), as amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C, já os espectros foram coletados no intervalo de varredura de 4400 a 650 cm⁻¹.

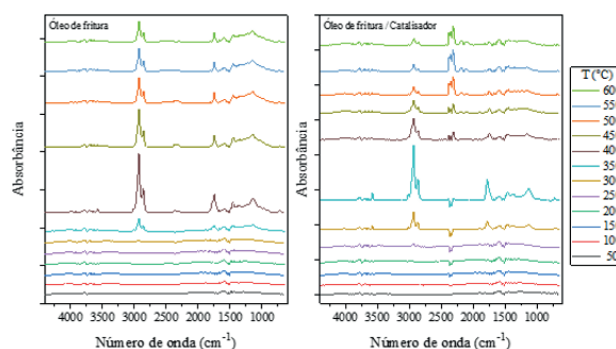
A pirólise térmica do óleo e catalítica foram realizadas em um pirolisador modelo PY-2020iS Control da Frontier LAB acoplado a um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massa (GC/MS) modelo QP 2010 da Shimadzu.

5 - Resultados e Discussão

Nos espectros de infravermelho da Figura 1, nota-se que as intensidades relativas dos picos começam a aumentar em temperaturas diferentes. Na amostra do óleo de fritura e Mo/H-Beta, a volatilização dos triglicerídeos possui os picos mais intensos na temperatura equivalente a 350 °C, que é praticamente quando começa a surgir os picos na análise realizada somente com o óleo, que possui os picos mais intensos em 400 °C. A redução da temperatura de volatilização e consequentemente, do tempo de reação pode ser explicada devido à ação do catalisador na cinética da reação, exigindo menor energia de ativação e, portanto, menos tempo para o processo (ARAÚJO *et al.*, 2017).

Na análise, algumas absorções mostradas no espectro somente de óleo se repetem para a análise catalítica e além destas, encontram-se também reflexões referentes aos componentes gasosos não condensáveis de baixo peso molecular como CO (2100-2180 cm⁻¹), CO₂ (2310-2370 cm⁻¹) e H₂O (3577 cm⁻¹) (CARVALHO *et al.*, 2020).

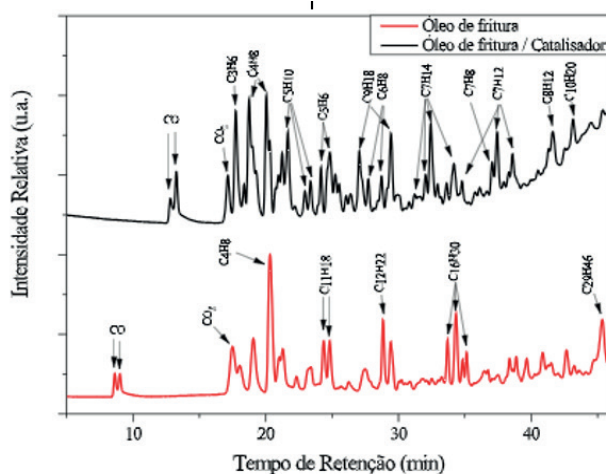
Figura 1: Espectros das amostras submetidos à variação de temperatura de 50 a 550 °C.



A presença de CO₂, CO e H₂O nos espectros de TGA-FTIR sugere que a decomposição do óleo ocorreu por meio de reações de descarboxilação e descarbonilação, já que nos resultados há evidências da formação de ambos componentes.

Os pirogramas obtidos nas pirólises térmica e catalítica situam-se na Figura 2, podendo-se identificar os principais produtos de hidrocarbonetos obtidos em cada pirólise.

Figura 2: Pirogramas da pirólise térmica com óleo de fritura e catalítica obtidos através da pirólise rápida.



A relação entre a massa molar dos produtos e o tempo de retenção é diretamente proporcional, com isso e a partir da análise da intensidade dos picos, pode-se afirmar que a pirólise termocatalítica foi mais eficiente na

obtenção de produtos com massa molar intermediária, se tratando de hidrocarbonetos na faixa de produção de combustíveis com alto valor agregado. Já a pirólise térmica teve picos totalmente distribuídos durante o processo, indicando que os produtos formados possuem massas molares mais variáveis, ou seja, são produzidos combustíveis com todas as faixas de hidrocarbonetos, mas em pequenas quantidades.

Os resultados de produtos desoxigenados obtidos nas pirólises são de 55,5% para o óleo de fritura e 76,6% para a pirólise catalítica. Com esses dados, pode-se observar e confirmar o indicativo de eficiência do catalisador na desoxigenação dos produtos da pirólise, corroborando com os resultados apresentados pelos espectros de TG-FTIR. Com a presença de catalisador, o percentual de oxigenados diminuiu pela metade quando comparado aos dados da pirólise termocatalítica. Que pode estar relacionado à presença dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis encontrados na zeólita (ARAÚJO *et al.*, 2018), como também a impregnação do molibdênio, fatores estes, que contribuem para a desoxigenação do óleo.

4 – Conclusões

As pirólises térmica e catalítica se mostraram de acordo com a proposta de desoxigenação através da interação do óleo de fritura com o catalisador Mo/H-Beta, na qual o comportamento do óleo puro e em conjunto com o catalisador foram analisados pela técnica de TGA-FTIR, comprovando-se a desoxigenação pela presença de picos referentes aos produtos gasosos de CO₂ e CO.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, NUPPRAR/LABPROBIO, UFRN, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

- ARAÚJO, A. M. DE M. *et al.* Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41. *Renewable Energy*, v. 101, p. 900–906, 2017.
- ARAÚJO, A. M. M. *et al.* Fast pyrolysis of sunflower oil in the presence of microporous and mesoporous materials for production of bio-oil. *Catalysts*, v. 8, n. 7, 2018.
- CARVALHO, G.C. *et al.* Influence of the atmosphere on the decomposition of vegetable oils: study of the profiles of FTIR spectra and evolution of gaseous products. *J Therm Anal Calorim*, v. 140, p. 2247–2258, 2020.
- KUMAR, R.; STREZOV, V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110152, 2021.
- OOI, X. Y. *et al.* Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 112, p. 834–852, 2019.
- SANTNER, P. *et al.* Biocatalytic conversion of fatty acids into drop-in biofuels: Towards sustainable energy sources. *EFB Bioeconomy Journal*, v. 3, p. 100049, 2023.

Produção de hidrocarbonetos renováveis via descarboxilação direta de ácidos graxos

Rauan Douglas da Cunha Barros (UFRN, rauandouglas@gmail.com); Elon Fernandes Silva (UFRN); Jhonatan Ferreira Câmara (UFRN); Monique Elizabeth Silva de Aguiar Furtado (UFRN); Pedro Henrique do Nascimento Silva (UFRN); Laryssa Wellyda Lino Santos (UFRN); Thays Lacerda Lemos (UFRN); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Lívia Nunes Cavalcanti (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Em meio ao contexto global atual das emissões de carbono, o uso de biocombustíveis advindos de biomassa líquida, em foco os óleos vegetais, está se tornando cada vez mais importante para diversificar a matriz energética mundial. Dentre esses, os combustíveis intitulados “drop-in” ganham destaque por serem equivalentes aos derivados de petróleo. No entanto, as técnicas existentes e protocoladas para produção de hidrocarbonetos renováveis, na maioria das vezes, demandam condições drásticas e robustas para desoxigenar a matéria-prima. Portanto, o presente trabalho é dedicado à síntese de biocombustíveis *drop-in*, a partir de uma metodologia simples e que utiliza condições brandas, sem a necessidade de altas pressões, preparação de catalisadores metálicos, uso de hidrogênio de origem fóssil e sistemas fotocatalíticos. No estudo, foi escolhido o ácido láurico como substrato modelo para o desenvolvimento do protocolo descarboxilativo. Os produtos foram caracterizados via cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC) e cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa (CG-EM). Desse modo, as análises revelaram a obtenção de biohidrocarbonetos com alta seletividade na faixa do BioQAV.

Palavras-chave: Ácidos Graxos; Descarboxilação; Hidrocarbonetos; Biocombustíveis *Drop-in*.

2 - Introdução

No intuito de promover a descarbonização, buscando mitigar as emissões de CO₂, o uso de biocombustíveis, como derivados de biomassa líquida, tem ganhado destaque na comunidade científica [1]. Nessa conjuntura, a utilização desses combustíveis torna-se bastante viável. Todavia, as metodologias convencionais de desoxigenação de biomassas, tais como: hidroprocessamento, oligomerização de álcoois e o processo de Fischer-Tropsch, protocoladas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), exigem condições específicas de temperatura e pressão, além do uso de hidrogênio, usualmente de origem fóssil, que fomentam a necessidade de se buscar novos protocolos que utilizem de condições alternativas e amenas para produção de combustíveis renováveis [2,3].

Nesse contexto, os biocombustíveis *drop-in*, hidrocarbonetos quimicamente equivalentes aos de origem fóssil, se adequam às exigências e podem ser adquiridos a partir de processos de descarboxilação da biomassa [4]. Portanto, no presente trabalho, é abordado um protocolo descarboxilativo que utiliza condições brandas e acessíveis, valendo-se de ácidos graxos provenientes de biomassa no intuito de produzir hidrocarbonetos renováveis, na faixa do BioQAV, passíveis de serem utilizados como combustíveis, sem a necessidade de metais, sistemas foto irradiadores ou hidrogênio de origem fóssil.

3 - Objetivos

Desenvolver uma nova metodologia para a produção de biocombustíveis *drop-in*, utilizando um agente oxidante e uma base para promover a descarboxilação redutiva de ácidos graxos [5,6].

4 - Material e Métodos

Em um tubo reacional equipado com uma barra magnética, foram adicionados o ácido láurico, um agente oxidante, uma base, solvente e hexadecano como padrão interno. A reação foi conduzida sob condições suaves, com aquecimento (60 °C) e agitação por 2 horas. Após a conclusão, o meio reacional foi devidamente processado para análise, através de filtração em plug de sílica gel e celite, utilizando hexano HPLC como solvente.

Os produtos resultantes foram qualificados e quantificados por meio de análise via CG-DIC (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama), calibrado com uma curva de hidrocarbonetos lineares, e CG-EM (cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa).

5 - Resultados e Discussão

Os testes iniciais foram conduzidos conforme a metodologia reportada por McLean e seus colaboradores (2022) [6].

Nossas investigações foram iniciadas utilizando o ácido láurico como precursor modelo, sendo este encontrado, predominantemente, nos triglicerídeos presentes em uma ampla variedade de óleos vegetais. No mais, o produto de hidrodescarboxilação de tal espécie se apresenta na faixa do bioquerosene de aviação.

A aplicação direta da metodologia desenvolvida pelo grupo mencionado anteriormente resultou na produção de undecano (C11), produto de descarboxilação do ácido láurico, com rendimento percentual de 14% e alta seletividade, conforme observado na figura 1 e 2. Sendo assim, estão sendo representados n-C11 como o produto de interesse e PI o padrão interno.

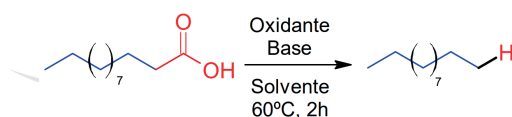


Figura 1. Esquema relacional utilizando o ácido láurico como ácido

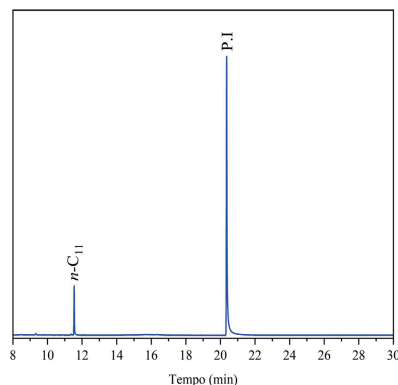


Figura 2. Cromatograma obtido por CG-EM da reação de descarboxilação utilizando um oxidante, a base e solvente, verificando-se a formação do undecano.

Com base nos cromatogramas obtidos, foi observado que o método estudado se mostrou eficaz, uma vez que observou-se a formação do undecano.

Apesar do resultado ser devidamente promissor, foram alcançados apenas rendimentos modestos. Portanto, considerando o potencial da metodologia, assim como a pronta formação do produto de interesse, visando aprimorar as condições reacionais, um processo de otimização se faz necessário na busca por melhores condições reacionais que venham a favorecer a formação do undecano.

Parâmetros como solvente, agente oxidante, base, temperatura, tempo, estequiometria dos reagentes e aditivos devem ser investigados para se alcançar tal propósito.

4 – Conclusões

O presente trabalho investiga uma metodologia promissora para produção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do BioQAv, com potencial aplicação como biocombustíveis drop-in.

No mais, o método empregado elimina a necessidade de se utilizar metais e sistemas fotocatalíticos, comumente reportados em trabalhos na literatura para se obter a formação da ligação C-H.

Portanto, essa abordagem pode representar um avanço significativo no que diz respeito à produção de hidrocarbonetos renováveis. Como expectativas futuras, almeja-se otimizar o protocolo desenvolvido, visando encontrar o ponto ideal da reação. Uma vez alcançado, a metodologia será aplicada na descarboxilação do óleo de fritura residual, por meio de um processo de hidrólise, objetivando a obtenção dos devidos ácidos graxos.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, LABPROBIO, LAPSO, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, RBQAV.

6 - Bibliografia

1. Staples, Mark D., et al. **Reduções de emissões de CO2 da aviação devido ao uso de combustíveis alternativos para aviação.** *Política Energética* 114 (2018): 342-354.
2. Wei, Hongjian, et al. **Produção de biocombustível renovável para aviação: uma revisão.** *Combustível* 254 (2019): 115599.
3. Gutiérrez-Antonio, Claudia, et al. **Uma revisão sobre os processos de produção de combustível renovável para aviação.** *Avaliações de Energia Renovável e Sustentável* 79 (2017): 709-729.
4. Da Silva, Maria do SB, et al. **Nickel-catalyzed reductive decarboxylation of fatty acids for drop-in biofuel production.** *RSC advances* 12.43 (2022): 27889-27894.
5. Karatzos, Sergios, et al. **Drop-in biofuel production via conventional (lipid/fatty acid) and advanced (biomass) routes. Part I.** *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 11.2 (2017): 344-362.
6. McLean, Euan B., et al. **Hidrodescarboxilação direta de ácidos carboxílicos alifáticos: isentos de metal e luz.** *Cartas orgânicas* 24.2 (2022): 686-691.

Processamento de óleo de soja via micropirólise rápida catalítica com óxidos mistos NiAl e NiZnAl para obtenção de hidrocarbonetos

Juan Felipe González (UFPE, juan.felipe@ufpe.br); Santiago Arias; Vithor Gabriel Ramos; Roger Frèty; Luiz Stragevitch; Florival Rodrigues de Carvalho; Celmy M.B.M. Barbosa; Jose Geraldo A. Pacheco

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

Os óleos vegetais representam uma fonte sustentável na indústria dos biocombustíveis. Sua conversão em hidrocarbonetos destaca-se por ser uma solução ecológica, eficiente e renovável, alinhada com as metas globais de redução da pegada de carbono. Assim, neste trabalho, foi avaliado o potencial do **óleo de soja** como matéria-prima para a produção de biocombustíveis através da micropirólise rápida. Foram utilizados catalisadores do tipo **óxido misto (NiAl e NiZnAl)** e seu desempenho foi avaliado através da seletividade dos produtos da reação. Os resultados demonstraram que ambos os catalisadores têm uma capacidade de craqueamento notável do óleo de soja, o que é crucial para a eficiência da conversão de óleo em hidrocarbonetos. Além disso, foi observado que, tanto para a pirólise térmica como para a termo-catalítica, os alcenos **são os principais hidrocarbonetos**. Também foi observado um incremento na produção de compostos aromáticos com o uso dos catalisadores. Os resultados obtidos demonstraram o potencial da rota estudada para o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas e sustentáveis para produção de biocombustíveis desoxigenados.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Desoxigenação; Catalisadores Bifuncionais.

2 - Introdução

Diante do atual cenário de mudanças climáticas a redução das emissões de gases de efeito estufa emergiu como uma prioridade global. Neste panorama, o bioquerosene de aviação ganha destaque pelo seu potencial em diminuir a pegada de carbono do transporte aéreo. Entre as várias matérias-primas disponíveis para a produção de biocombustíveis, o óleo de soja destaca-se devido a sua abundância e composição favorável, o que o torna um candidato promissor para a geração de bioquerosene [1]. Além disso, tecnologias inovadoras como a pirólise rápida estão sendo desenvolvidas para a produção eficiente de biocombustíveis líquidos, incluindo o bioquerosene [2]. Para aprimorar a qualidade do mesmo, processos como a desoxigenação com catalisadores específicos são amplamente estudados, visando melhorar a estabilidade térmica e o aumento da densidade energética do biocombustível [3].

3 – Objetivos

Avaliar a pirólise térmica e catalítica com catalisadores do tipo óxido misto NiAl e NiAlZn de um óleo de soja comercial (SBO) para a produção de hidrocarbonetos.

4 - Material e Métodos

Foram sintetizados dois hidróxidos duplos lamelares: NiAl e NiAlZn (relação molar Ni:Al 0.2:0.8 e Ni:Al:Zn 0.2:0.6:0.2 respectivamente), seguindo o método de coprecipitação a pH controlado. O catalisador foi obtido através da calcinação do precursor a 600 °C a 10°C.min⁻¹ durante 3 horas. O óleo de soja comercial (SBO) foi impregnado nos óxidos mantendo a relação mássica de 5:1 óxido:SBO. Os testes de pirólise rápida do SBO,

seja puro ou adsorvido nos óxidos NiAl e NiZnAl, foram realizados a 600 °C por 18 segundos em um μ -Reactor Frontier Tandem modelo Rx-3050TR acoplado a um CG/MS Shimadzu QP2020 utilizando aproximadamente 200 μ g para o SBO puro e 1200 μ g para a mistura SBO/óxido. Foi utilizada uma coluna SH-Rtx-5 de 60m $\times$ 0,25mm $\times$ 0,25 μ m e o modo de varredura na faixa de 40–400 m/z. A identificação de compostos foi realizada por comparação com a base de dados NIST, com similaridade $\geq$ 85% [4]. Todos os testes de pirólise foram realizados em duplicata. Os catalisadores foram caracterizados quanto a sua composição química via EDX (Rigaku NEX DE), análise estrutural via DRX (Rigaku Smartlab SE), redução por temperatura programada (Micromeritics Chemisorb 2720) e análise textural por adsorção/dessorção de N₂ (ASAP 2020).

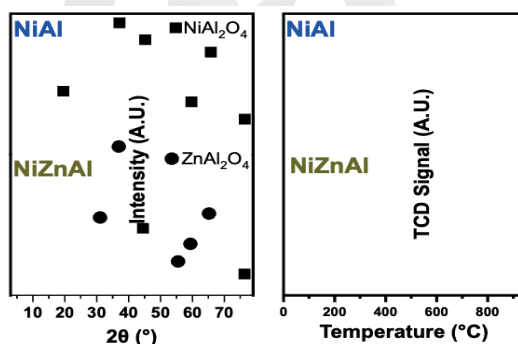
5 - Resultados e Discussão

Pelas técnicas de caracterização foi confirmado que os óxidos mistos NiAl e NiAlZn apresentaram por difração de raios-X fases de tipo espinélio NiAl₂O₄ e ZnAl₂O₄, em que a adição de zinco promoveu uma interação diferente do níquel como pode ser observado no perfil do TPR (Figura 1). Por adsorção/dessorção de N₂ foi confirmado que NiAl e NiZnAl são materiais mesoporosos com áreas superficiais de 254 e 194 m²g⁻¹, áreas consideradas altas para os teores metálicos elevados de Ni, Zn e Al, constatados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição elementar dos catalisadores por EDX.

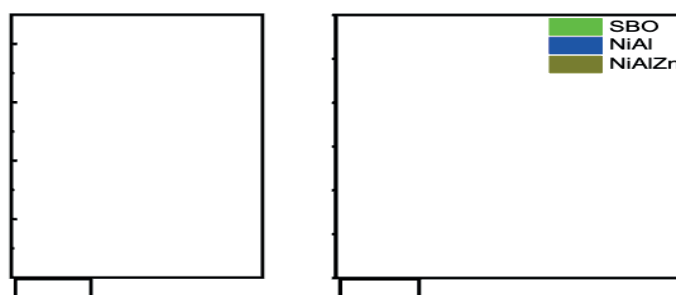
Fração metálica molar	Catalisador	
	NiAl	NiZnAl
Al	0,72	0,44
Ni	0,28	0,29
Zn	0,00	0,27

Figura 1. Difração de Raios X e TPR para NiAl e NiZnAl



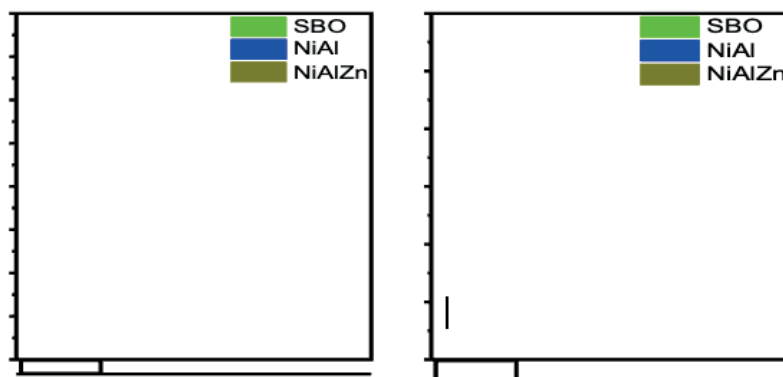
Os resultados dos testes de micropirólise mostraram o efeito dos catalisadores em relação ao craqueamento térmico do SBO, medido pelo rendimento ajustado. Foi observado um aumento do rendimento com o uso dos catalisadores sendo o rendimento dos produtos quase três vezes maior usando NiZnAl em vez da pirólise térmica. Entretanto, este maior rendimento não resultou em uma redução do teor de compostos oxigenados. (Figura 2).

Figura 2. Rendimento ajustado e distribuição geral dos produtos da pirólise rápida. HC=hidrocarbonetos, OXY=oxigenados, UN=não identificados (Similarid. < 85%)



Em relação à distribuição de produtos identificados como hidrocarbonetos, os principais produtos foram alcenos, compostos provenientes do craqueamento e posterior descarboxilação dos ácidos graxos. Outra diferença a ser destacada entre as pirólises foi em relação ao incremento das parafinas e dos aromáticos com o emprego dos catalisadores, mostrando que NiAl e NiZnAl podem promover reações de aromatização. Em relação à distribuição de hidrocarbonetos, quando comparadas com a pirólise térmica, os catalisadores apresentaram comportamento diferente: NiAl favoreceu as faixas de C3-C4 (gás) e C5-C9 (gasolina), já NiZnAl favoreceu as faixas de C10-C15 (querosene) e C16-C17 (diesel), e NiZnAl também mostrou menor seletividade pelos hidrocarbonetos leves (Figura 3).

Figura 3. Distribuição de hidrocarbonetos



6 – Conclusões

Os catalisadores testados na micropirólise catalítica de óleo de soja aumentaram o rendimento dos produtos ao promover reações de craqueamento, influenciando também a distribuição de produtos, especialmente parafinas e aromáticos, sendo que NiAl foi o catalisador que apresentou diminuição de oxigenados.

7 – Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Projeto N°408063/2022-0, pelos recursos financeiros.

8 - Bibliografia

- [1] HÁJEK, M. *et al.* The catalyzed transformation of vegetable oils or animal fats to biofuel and bio-lubricants: A review. *Catalysts*, **2021**, v. 11, p. 1118.
- [2] TANZIL, A.H. *et al.* Production of sustainable aviation fuel in petroleum refineries: evaluation of new bio-refinery concepts. *Frontiers in Energy Research*, **2021**, v. 9.
- [3] GOUSI, M. *et al.* Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc. *Catalysis today*, **2020**, v. 355, p. 903-909.
- [4] ARIAS, S. *et al.* Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. *Molecular Catalysis*, **2022**, v. 529, p. 112554.

Síntese, caracterização e sulfatação do KIT-6 para conversão de bio-óleo

Marília G. A. Pereira (UFRPE, marilia-gap@hotmail.com); Jefferson L. T. G. Filho (UERN, jeffersonlhankaster@alu.uern.br); Daniele S. Oliveira (UERN/UFRN, danielaquimica@hotmail.com); Anne G. D. Santos (UERN, annegabriella@uern.br); Vinicius P. da S. Caldeira (UERN, viniciuscaldeira@uern.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Neste estudo, foram examinados os impactos da temperatura e da atividade catalítica na decomposição do ácido oleico, resultando na produção de bio-óleo através do processo de destilação fracionada. Foi desenvolvido o catalisador do tipo KIT-6 ancorado em sua estrutura uma molécula orgânica (3-MPTS) afim de oferecer a estrutura do material um aumento de suas propriedades ácidas, potencializando o mesmo. Eles foram aplicados ao processo de craqueamento térmico e destilação catalítica para obter frações menos ácidas. A partir das análises realizadas (DRX, FRX, FTIR), foi constatado que a adição do grupo 3-MPTS ao KIT-6 não destrói sua estrutura e resulta em uma incorporação média de 6,5 a 8% do grupo orgânico, originando assim um material híbrido. De fato, os testes realizados pela análise termogravimétrica sugerem trajetórias distintas conforme a fonte de matéria-prima utilizada e que o uso do catalisador influencia significativamente as reações.

Palavras-chave: Catalisador Mesoporoso; 3-Mpts; bio-Óleo; Destilação.

2 - Introdução

O processo de craqueamento por destilação é uma das rotas no qual a matéria prima é submetida a altas temperaturas para quebra das moléculas e obtenção de bio óleo. Essa técnica pode ainda ser melhorada com uma segunda destilação das frações obtidas, ou seja, um segundo craqueamento, que pode ser uma forma econômica de melhorar a qualidade dos produtos obtidos (Gurevich *et al.* 2015). O uso de catalisador pode acelerar as reações, proporcionar um aumento no rendimento e variação da seletividade. O KIT-6 tem grande destaque pois possui diâmetro de poro entre 4 e 12 nm e elevada área específica, juntamente com sua estrutura 3D, microporos e rede bi-continua de canais (Boulaoued *et al.* 2012). No entanto, ele tem sua rede de canais composta apenas por ligações Si-O-Si o que fornece à estrutura baixa acidez, sendo necessário uma funcionalização que proporcione um aumento de sítios ácidos. O 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) é particularmente desejável na área da catálise heterogênea, pois possuem sistema interconectado de poros grandes, sítios ácidos inseridos e uma superfície hidrofóbica sendo ideal para a preparação de bio-oleos (Kureshy *et al.* 2010; Kulkarni *et al.* 2006). Este estudo investiga o impacto da inserção do 3-MPTS na rede do KIT-6 e sua aplicação na destilação termocatalítica do ácido oleico.

3 – Objetivos

Sintetizar o KIT-6 e funcionaliza-lo com 3-MPTS para obtenção de bio-óleo.

4 - Material e Métodos

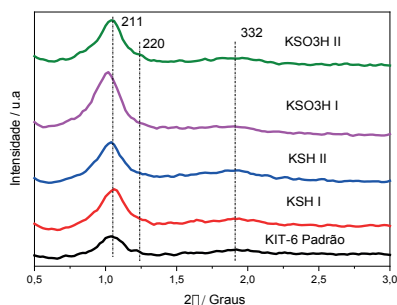
A amostra de KIT-6 foi sintetizada seguindo a técnica tradicional como descrito por Kleitz *et al.* (Kulkarni *et al.* 2006). A inserção dos grupos sulfônicos na estrutura do catalisador sintetizado foi adaptada pelos procedimentos de Kureshy *et al.* (2009), e Estevez, R., *et al.* (2017). Os materiais foram caracterizados por DRX, FRX, FTIR e TGA. Os materiais foram aplicados ao craqueamento via termogravimetria com ácido oleico e uma

destilação térmica foi realizada para obtenção de frações menos ácidas. Foi realizado índice de acidez e TGA para caracterização dos resultados.

5 - Resultados e Discussão

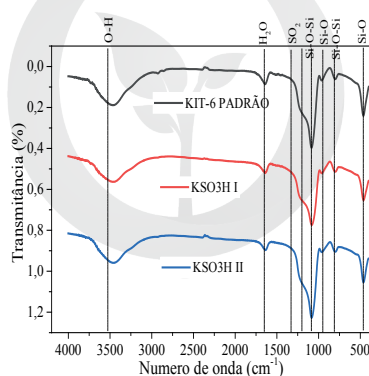
Pode-se confirmar na Figura 1 que o KIT-6 é sintetizado com êxito e que os catalisadores funcionalizados mantiveram as estruturas e reflexões referentes aos índices de Miller (Estevez *et al* 2017). O que indica que mesmo após o processo de ancoragem sendo o 3-MPTS uma molécula orgânica relativamente grande, a estrutura mesoporosa foi mantida.

Figura 1. DRX das amostras de KIT-6 padrão e funcionalizados.



A análise de FRX revela o percentual de S de 5,5% para KSH e 6,4% para KSO3H em ambas as amostras incorporado na estrutura, comprovando o sucesso da funcionalização.

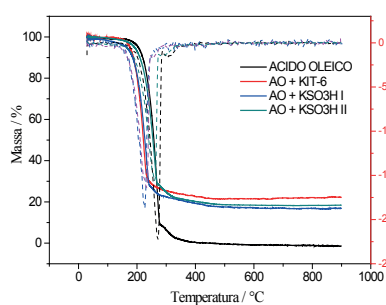
Figura 2. Espectros de FTIR KIT-6 e amostras KSO3H I / II.



Na Figura 2 pode-se observar as bandas na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Essas bandas trazem os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos O-H, Si-OH, Si-O-Si, Si-O tanto para a amostra padrão como para funcionalizada, com relação as bandas contendo SO₂ e C-S, é verificado estiramentos em 1350 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , porém, essas bandas relacionadas ao S não foram encontradas na amostra amostras KSO3H e podem ter sido mascaradas pela maior presença das ligações Si-O-Si em 1075 cm^{-1} e 1227 cm^{-1} .

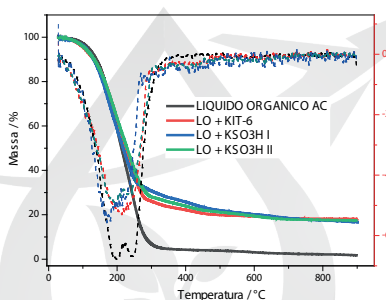
A Figura 3 exibe os resultados dos catalisadores e demonstra a atividade distinta que eles apresentaram. Para o KSO3H I é visto menor faixa de temperatura, que pode estar relacionado a sua seletividade para compostos de menor massa molecular (MM). O KIT-6 apresenta apenas uma única perda de massa enquanto que os KSO3H I/II apresentam duas que pode estar relacionada com o processo prévio de craqueamento bem como a descarboxilação e descarboxilação na primeira perda e a segunda pode ocorrer amplificação do processo de descarboxilação.

Figura 3. Craqueamento via TGA/DTG para Ácido Oleico térmico (AO) e AO + KIT-6 sulfatado.



Com a destilação do ácido oleico foi observado a obtenção de duas frações líquidas, com índices de acidez de 144,09 mg NaOH.g⁻¹ (1ª fração) e 64,63 (2ª fração) com a acidez menor, a segunda fração do líquido orgânico foi escolhida para dar continuidade aos testes com os catalisadores e aplicá-lo ao teste de craqueamento via TGA. A Figura 4 exibe o craqueamento do líquido orgânico (LO) térmico e termocatalítico (oriundos do processo de destilação térmica).

Figura 4. Craqueamento via TGA/DTG do Líquido Orgânico e LO + KIT-6 sulfatado



A análise demonstra duas perdas de massa, uma na faixa de 39 a 362 °C e a segunda entre 362 a 502 °C, sendo faixas diferentes do LO, isso pode indicar mecanismos e atividades diferente e possivelmente formação de diferentes produtos.

6 – Conclusões

A síntese do KIT-6 e KSO₃H I/II é alcançada com êxito, demonstrando propriedades estrutural e textural de acordo com a literatura. É provável que os produtos do craqueamento mudem de acordo com o catalisador utilizado, pois diferentes curvas termogravimétricas são vistas a partir do material de partida. Isso pode ser indício das diferentes atividades do catalisador nas reações e suas atividades.

7 – Agradecimentos

CNPq, Capes, UERN, LACAM, PPGCN.

8 - Bibliografia

- Gurevich Messina, L. I., *et al.* **Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 113, 508–517 2015.
- Boulaoued, A. *et al.* **Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo-Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP.** Microporous and Mesoporous Materials, 155, 131–142, 2012.

Kureshy, R. *et al.* **Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 as an efficient and recyclable catalyst for the synthesis of chromenes from chromanols** Catalysis Communications, 5, 572-575, 2010.

Kulkarni, M. *et al.* **Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification** Green Chemistry, 12, 1056- 1062, 2006.

Estevez, R., *et al.* **Sulfonic acid functionalization of different zeolites and their use as catalysts in the microwave-assisted etherification of glycerol with tert-butyl alcohol.** Molecules, v. 22, n. 12, 2017



Avaliação da zeólita USY com diferentes razões Si/Al para produção de biocombustíveis a partir do óleo de *Moringa oleífera* Lam.

Manoel B. L. Neto (UERN, limaneto1516@gmail.com); Ana B. S. Girão (UERN, beatrizgirao@alu.uern.br); Amanda D. Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com); Daniele S. Oliveira (UERN/UFRN, danieliquimica@hotmail.com); Anne G. D. Santos (annegabriella@uern.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

O uso excessivo de combustíveis fósseis tem gerado problemas ambientais globais, como o aumento dos gases de efeito estufa. Para enfrentar esse desafio, é fundamental buscar alternativas sustentáveis, como os biocombustíveis. O craqueamento termocatalítico do óleo da *Moringa oleífera* Lam. é uma opção viável devido ao alto rendimento de óleo das suas sementes e ao crescimento rápido da planta, sem exigir cuidados especiais no cultivo. Neste estudo, foram avaliadas zeólitas USY comerciais com diferentes razões de Silício/Alumínio no craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa oleífera* Lam., visando a produção de biocombustíveis. O craqueamento do óleo mostrou um evento principal de perda de massa, relacionada à decomposição e volatilização da mistura de óleos saturados e insaturados presentes em sua composição. A USY com razão molar Silício/Alumínio 15 destacou-se, reduzindo a temperatura máxima do processo em cerca de 30 °C. Esses resultados ressaltam a importância do catalisador na eficiência do craqueamento termocatalítico para a produção sustentável de biocombustíveis.

Palavras-chave: Catalisadores Heterogêneos; Oleaginosa; Craqueamento Termocatalítico.

2 - Introdução

O uso generalizado de combustíveis fósseis tem acarretado problemas ambientais significativos, como o aumento dos gases de efeito estufa (GEE) e do dióxido de carbono (CO₂), gerando preocupações em nível global. A crescente conscientização sobre esses impactos impulsiona a necessidade premente de explorar novas alternativas para a produção de biocombustíveis (AQUINO *et al.*, 2022; VEGA *et al.*, 2024).

Dentre os diversos processos disponíveis para essa finalidade, o craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa Oleífera* Lam. se destaca como uma opção promissora. A *Moringa* é uma planta que apresenta rápido crescimento, adapta-se bem a solos de baixa fertilidade, requer poucos cuidados no cultivo e possui um alto rendimento de óleo, atingindo cerca de 40% (NEBOLISA *et al.*, 2023).

Contudo, a escolha do catalisador é uma etapa crucial nesse processo, especialmente em relação à seletividade do produto e à não formação de coque, o que pode afetar negativamente o desempenho e a eficiência do processo de produção de biocombustíveis. Nesse sentido, é fundamental selecionar um catalisador adequado que possa promover a reação de craqueamento de forma eficaz e seletiva. Assim, as zeólitas USY comerciais (conhecidas também pelo código CBV) surgem como uma opção promissora devido às suas propriedades catalíticas e estruturais.

3 - Objetivos

Avaliar a zeólita USY comercial com diferentes razões Silício/Alumínio no craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa oleífera* Lam., visando a produção de biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

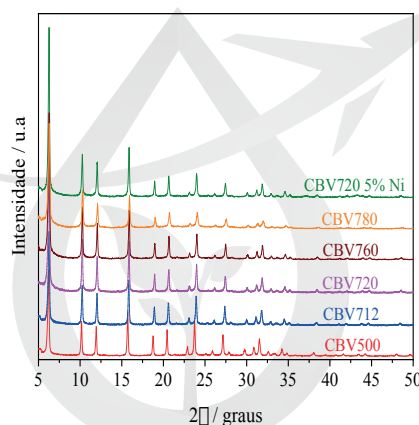
As zeólitas USY (conhecida pelo código CBV) usadas neste trabalho foi da Zeolyst International com diferentes razões molares de Silício/Alumínio, sendo CBV500= 2,6; CBV712= 6; CBV720= 15; CBV760= 30 e CBV780= 40. Foi realizado a inserção do óxido de níquel (NiO) na zeólita CBV720, aplicando o método de excesso de solvente, utilizando o nitrato níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como sal precursor. A porcentagem de óxido inserido foi de 5% em relação a massa da zeólita.

O craqueamento termocatalítico do óleo foi realizado em um equipamento de análise térmica da NETZSCH modelo STA 449, sob fluxo de nitrogênio, faixa de temperatura entre 30 °C e 800 °C e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando 10% de zeólita em relação à massa do óleo.

5 - Resultados e Discussão

Para comprovar a estrutura cristalina das zeólitas, fez-se uso do banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Na Figura pode-se observar que as zeólitas apresentaram fases cristalinas referente a estrutura USY, de acordo com as posição das reflexões comparados ao padrão da IZA.

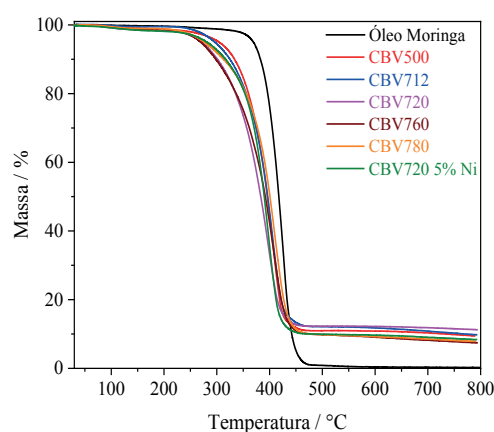
Figura 1. Difratogramas das zeólitas.



Na Figura 2 pode-se observar que todas as zeólitas comerciais USY foram eficientes para o craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa oleífera Lam., diminuindo a temperatura inicial e final de degradação do óleo, bem como reduzindo a temperatura máxima do processo. Especificamente, ao utilizar a zeólita CBV720, houve uma redução de 135 °C na temperatura inicial e de 30 °C na temperatura máxima. A diferença na razão molar Si/Al dessas zeólitas resulta em modificações na acidez, onde uma menor razão implica em uma maior acidez e vice-versa. Além disso, essas zeólitas também apresentam certa mesoporosidade, sendo mais pronunciada nas zeólitas com maior razão molar Si/Al. Essa característica é resultado do tratamento utilizado para aumentar a estabilidade dessas zeólitas. Por exemplo, a CBV500 possui mais sítios ácidos do que a CBV780, porém a CBV780 possui mais mesoporos devido ao tratamento ácido que remove o Al da estrutura zeolítica, modificando a acidez e gerando mesoporos. É possível que a eficácia da CBV720 no craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa seja atribuída à sua razão molar Si/Al intermediária, que proporciona uma combinação mais otimizada de sítios ácidos. Entretanto, para confirmar essas variações na acidez e mesoporosidade, é fundamental realizar mais caracterizações, tais como análises de acidez e estudos de adsorção/dessorção de N₂.

Ainda na Figura 2, é possível observar que a inserção do óxido níquel não resultou em uma melhoria significativa no craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa. Apesar disso, os valores se mantiveram próximos aos obtidos com a zeólita CBV720. Entretanto, é importante ressaltar que a inclusão desse óxido pode significativamente melhorar o desempenho catalítico em alcançar maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa do querosene alternativo de aviação. Esse óxido é capaz de promover reações de hidrogenação/desidrogenação, facilitando a desoxigenação e, conseqüentemente, aumentando o rendimento de hidrocarbonetos de alta qualidade.

Figura 2. Curvas de TG do óleo de Moringa com as zeólitas.



4 – Conclusões

As zeólitas comerciais USY apresentaram atividade catalítica no craqueamento termocatalítico do óleo de Moringa, resultando na redução da temperatura máxima necessária para o processo. A zeólita USY, com uma razão molar Silício/Alumínio 15, mostrou-se particularmente eficiente, sendo capaz de reduzir aproximadamente 30 °C da temperatura máxima exigida pelo processo. Esses materiais zeolíticos apresentam grande potencial para serem aplicados na produção de biocombustíveis por meio do craqueamento termocatalítico. No entanto, é necessário realizar mais caracterizações detalhadas para melhor compreender os resultados obtidos até o momento.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, LACAM, LABPROBIO, UERN, PPGCN, UFRN, RBQAV.

6 - Bibliografia

AQUINO, A. S. *et al.* Mapping of Alternative Oilseeds from the Brazilian Caatinga and Assessment of Catalytic Pathways toward Biofuels Production. *Energies*, v. 15, p. 6531, **2022**.

International Zeolite Association – IZA. Database of Zeolite Structures, (2024). Disponível em: <www.iza-structure.org>. Acesso em: 1 fev. **2024**.

NEBOLISA, N. M. *et al.* Profiling the effects of microwave-assisted and soxhlet extraction techniques on the physicochemical attributes of Moringa oleifera seed oil and proteins. *Oil Crop Science*, v. 8, p. 16-26, **2023**.

VEGA, L. P. *et al.* Biofuel production in Latin America: A review for Argentina, Brazil, Mexico, Chile, Costa Rica and Colombia. *Energy Reports*, v. 11, p. 28-38, **2024**.

Desempenho catalítico da zeólita beta e beta hierarquizada na produção de biocombustíveis a partir do óleo de *Moringa oleífera* Lam.

Daniele S. Oliveira (UERN/UFRN, danieliquimica@hotmail.com); Vinícius P. S. Caldeira (UERN, viniciuscaldeira@uern.br); Amanda D. Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com); Anne G. D. Santos (annegabriella@uern.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

O uso da zeólita beta hierarquizada na obtenção de biocombustível é uma alternativa promissora devido à redução do caminho difusional e ao aumento da acessibilidade aos sítios ativos. Neste estudo, foi relatado pela primeira vez o craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa oleífera* Lam. utilizando zeólita beta hierarquizada. A utilização de hidróxido de amônio (NH₄OH) como agente alcalino combinado com o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) promoveu eficientemente a geração de mesoporos uniformes. A combinação de transferência de massa e a acessibilidade controlada aos centros ativos permite alcançar o craqueamento do óleo em temperaturas mais baixas quando comparado ao teste térmico, zeólita beta e zeólita comercial CBV500. Portanto, a zeólita beta hierarquizada com mesoporos controlados e uniformes apresenta desempenho catalítico promissor no craqueamento termocatalítico, proporcionando reduções de temperatura significativas: 43% na temperatura inicial, 15% na temperatura final e 16% na temperatura máxima, em relação ao óleo não catalisado.

Palavras-chave: Tratamento Alcalino; Mesoporosidade Uniforme; Craqueamento Termocatalítico.

2 - Introdução

As zeólitas como a beta podem ser modificadas por meio da hierarquização para encurtar o comprimento do caminho difusional e aumentar a acessibilidade aos centros ativos, o que pode levar à melhoria da seletividade catalítica e vida útil, tornando-os ainda mais promissores para aplicações industriais (LEE; PARK; CHOI, 2024).

Entre as várias estratégias para a obtenção de zeólitas hierárquicas, destaca-se o tratamento pós-sintético com soluções tensoativas alcalinas, esta área de pesquisa tem sido amplamente explorada nos últimos anos. Esse método alcalino, geralmente realizado com solução de NaOH, consiste na dessilicação da estrutura, resultando em uma ampla distribuição de tamanhos de poros, predominantemente na faixa dos mesoporos. A adição de surfactante à solução alcalina pode induzir uma reorganização secundária da porosidade, resultando em poros uniformemente distribuídos. Essa abordagem já foi documentada com sucesso na zeólita beta (ESCOLA *et al.*, 2018; SUÁREZ *et al.*, 2019).

No entanto, são escassos os estudos que exploram o potencial das zeólitas hierárquicas no craqueamento termocatalítico de óleo para obtenção de biocombustíveis. Assim, a aplicação da zeólita beta hierarquizada no craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa oleífera* Lam. pode promover uma maior eficiência do processo de conversão de óleo em biocombustíveis.

3 - Objetivos

Avaliar a atividade catalítica da zeólita beta hierarquizada no craqueamento termocatalítico do óleo de *Moringa oleífera* Lam., visando a produção de biocombustíveis.

4 - Material e Métodos

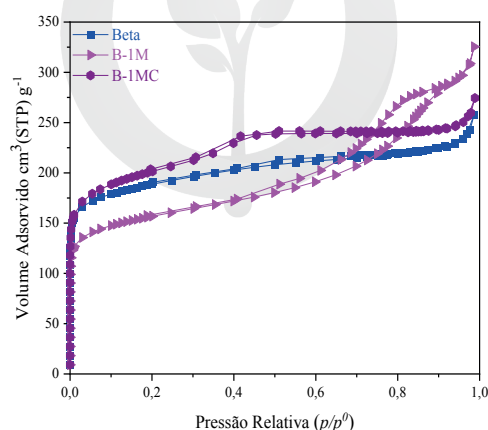
A síntese da zeólita beta foi adaptada do método proposto por CAMBLOR *et al.*, 1997. O tratamento alcalino foi realizado empregando a zeólita beta calcinada em presença ou não de CTAB, foi usado uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH, Synth) a 1 mol.L⁻¹. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 30 min, logo após, foi levada a estufa por 24 h a 80 °C. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água destilada (até pH neutro), seco em estufa a 100 °C por 12 h e calcinado a 550 °C por 6 h a 10 °C.min⁻¹. As amostras foram codificadas com a seguinte nomenclatura: B 1M e B 1MC para amostra sem e com CTAB, respectivamente.

O craqueamento termocatalítico do óleo foi realizado em um equipamento de análise térmica da NETZSCH modelo STA 449, sob fluxo de N₂, faixa de temperatura entre 30 °C e 800 °C e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando 10% de zeólita em relação à massa do óleo.

5 - Resultados e Discussão

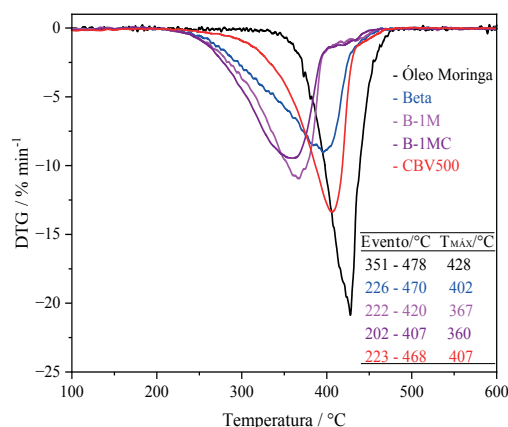
Pode-se observar na Figura 1 que a zeólita beta exibiu uma isoterma de adsorção de tipo I(a) reversível que é característica de sólido microporoso de acordo com a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Amostra B-1M obtida com tratamento alcalino sem CTAB apresentou uma mistura de isotermas tipo I(a) e tipo IV (isoterma tipo I(a) definida pelos pontos experimentais determinados na faixa de pressão relativa inferior a 0,2 e a isoterma tipo IV corresponde a pressões relativas superiores a 0,2). Este fato indica a presença de microporosidade intrínseca da zeólita, bem como o desenvolvimento de mesoporosidade em uma ampla faixa como consequência da dessilicação (retirada de Si da estrutura zeolítica) (ESCOLA *et al.*, 2018; PYRA *et al.*, 2019). A amostra B-1MC obtida na presença do surfactante CTAB, apresentam isoterma tipo I(a) e condensação capilar a aproximadamente 0,42 p/p₀, o que sugere a formação de uma porosidade secundária uniforme.

Figura 1. Isotermas da zeólita beta e das amostras hierarquizadas.



A Figura 2 mostra a atividade catalítica das zeólitas beta, das amostras hierarquizadas, e da zeólita comercial CBV500, durante o craqueamento do óleo de Moringa oleífera Lam. por análise termogravimétrica. Observa-se que o craqueamento térmico do óleo exibe uma única etapa de perda de massa, ocorrendo aproximadamente entre 351 e 478 °C, devido à decomposição e volatilização da mistura de óleos saturados e insaturados presentes em sua composição. Ao comparar a zeólita beta e as amostras hierarquizadas com a zeólita comercial, fica evidente sua maior eficiência, destacando-se a amostra B-1MC. Esta apresentou reduções significativas de temperatura: 149 °C na inicial, 71 °C na final e 68 °C na máxima, em relação ao óleo. Além disso, registrou uma diminuição de 61 °C na temperatura final e de 47 °C na máxima em relação à zeólita comercial. Esses resultados demonstram que a decomposição do óleo na presença desses catalisadores produz mais compostos em uma faixa de temperatura mais baixa que o craqueamento térmico, indicando uma melhor seletividade na formação de compostos de menor massa molecular. A melhoria das zeólitas hierarquizadas, especialmente da amostra B-1MC, pode estar associada à maior acessibilidade aos centros ativos e ao controle da porosidade secundária.

Figura 2. Curvas de TG/DTG do óleo de Moringa com as zeólitas beta, CBV500 e amostras hierarquizadas.



6 - Conclusões

O tratamento alcalino, tanto na presença quanto na ausência de CTAB, revelou-se eficaz no desenvolvimento de porosidade secundária na zeólita beta. A presença de CTAB foi crucial para a obtenção de uma porosidade secundária ordenada e controlada, na faixa inicial dos mesoporos. Tais materiais mostraram ser altamente promissores para aplicações no craqueamento termocatalítico de óleos, como o óleo de Moringa oleífera Lam. Essa eficácia foi evidenciada por uma redução de 149 °C na temperatura inicial em comparação ao craqueamento térmico, superando o desempenho observado com a zeólita comercial.

7 - Agradecimentos

CNPq, LACAM, LABPROBIO, UERN, UFRN, RBQAV.

8 - Bibliografia

- CAMBLOR, M. A. *et al.* Studies in Surface Science and Catalysis, v. 105, p. 341-348, **1997**.
- ESCOLA, J. M. *et al.*, Catalysis Today, v. 304, p. 89-96, **2018**.
- LEE, S.; PARK, Y.; CHOI, M. ACS Catalysis, v. 14, p. 2031-2048, **2024**.
- PYRA, K. *et al.*, Catalysis Science & Technology, v. 9, p. 1794–1801, **2019**.
- SUÁREZ, N. *et al.*, Microporous and Mesoporous Materials, v. 280, p. 144-150, **2019**.
- THOMMES, M. *et al.*, Pure and Applied Chemistry, v. 87, p. 1051-1069, **2015**.

Obtenção de hidrocarbonetos parafínicos a partir de álcoois superiores por desidratação, oligomerização e hidrogenação de alcenos

Vitória Durães Chlusewicz; Gustavo de Pádua Marmone; Maurício Rocha e Silva Carias de Oliveira; Carmen Luisa Barbosa Guedes (UEL, carmen@uel.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Este trabalho tem como principal objetivo a obtenção de compostos precursores do diesel renovável utilizando como matéria-prima de partida coprodutos da Indústria Sucroenergética. Álcoois Superiores, como exemplo, o álcool isoamílico e o álcool isobutílico, entre outros, são promissores para a desidratação intramolecular, resultando em cadeias de alcenos terminais propícios à oligomerização. Foram conduzidos experimentos visando a oligomerização e posterior hidrogenação catalítica dos alcenos para produção de hidrocarbonetos parafínicos. A desidratação intramolecular dos álcoois superiores, encontrados no óleo fusel, foi catalisada com ácido fosfórico concentrado como catalisador homogêneo, diferente da maioria das indústrias que utilizam o ácido sulfúrico, mesmo sendo de custo elevado e controlado pela polícia federal. A hidrogenação catalítica dos alcenos foi conduzida pelos métodos tradicionais utilizando catalisadores metálicos como níquel, platina e paládio que possuem um alto custo para o mercado de combustíveis e biocombustíveis, assim como foi testada a hidrogenação dos alcenos e oligômeros utilizando Borohidreto de Sódio. Os alcenos obtidos a partir da desidratação intramolecular foram caracterizados através da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o produto foi caracterizado como uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN).

Palavras-chave: Álcool Isoamílico; Álcool Isobutílico; Desidratação Intramolecular; Hidrogenação Catalítica; Diesel Verde.

2 - Introdução

O aumento da parcela de combustíveis renováveis com baixa emissão de carbono é promovido por meio da integração de políticas públicas, como exemplo, o RenovaBio e similares. Outras medidas também são promovidas pelo governo, como a implantação do Programa Combustível do Futuro, através da Resolução CNPE nº 7/2021 (Brasil, 2021; EPE, 2022, p. 40).

No entanto, esta não é uma política recente para o uso de combustíveis renováveis. Uma das primeiras medidas ocorreu ainda na década de 1920 decorrente do desabastecimento provocado pela Primeira Guerra Mundial, resultando na inclusão obrigatória de 5% de etanol na gasolina importada por meio do Decreto nº 9.717/1931. Durante a Segunda Guerra Mundial, a quantidade de etanol adicionado à gasolina chegou a 42%, com a criação de incentivos para a produção de etanol somente em 1948 com o Decreto-Lei nº 25.174-A/1948 (Marcoccia, 2007; Moraes; Bacchi, 2015).

Devido à crise internacional do petróleo na década de 1970, houve a implantação do Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool), por meio do Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975, pelo então presidente Ernesto Geisel, o qual consistiu na introdução de veículos que utilizem o etanol como combustível, substituindo os veículos à base de derivados do petróleo (Brasil, 1975; Moraes; Bacchi, 2015).

A frota veicular responsável pelo transporte público e de cargas, como caminhões, ônibus e veículos marítimos, comumente utilizam como combustível o óleo diesel, uma vez que o motor destes veículos opera de maneira mais eficiente que os motores utilizando gasolina ou etanol (Mollenhauer; Tschöke, 2010, p.4 e 6-7).

Paralelamente à criação do Pró-Álcool foi criado pelo governo brasileiro o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes - Pró-Óleo. Posteriormente, por meio da Resolução nº 007/1980 da Comissão Nacional de Energia, foi previsto inicialmente a adição de 30% de óleos vegetais ou seus derivados na composição do diesel fóssil, com sua futura substituição total. Dessa época remontam-se as primeiras patentes brasileiras para a obtenção do biodiesel por transesterificação. No entanto, com a queda do preço do barril de petróleo, o programa foi extinto em 1986, apesar de as pesquisas com biodiesel continuarem a ser desenvolvidas (Suarez; Meneghetti, 2007).

Através da Lei nº 11.097/2005, foi introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, inicialmente com a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel (Brasil, 2005). O Conselho Nacional de Políticas Energéticas-CNPE aprovou o B14 para março de 2024 e B15 para março de 2025, incentivando a produção de biocombustíveis e a transição energética. Estima-se que, com a medida, sejam evitadas a emissão de cinco milhões de toneladas de CO₂ na atmosfera, além de reduzir a importação de diesel fóssil.

3 – Objetivos

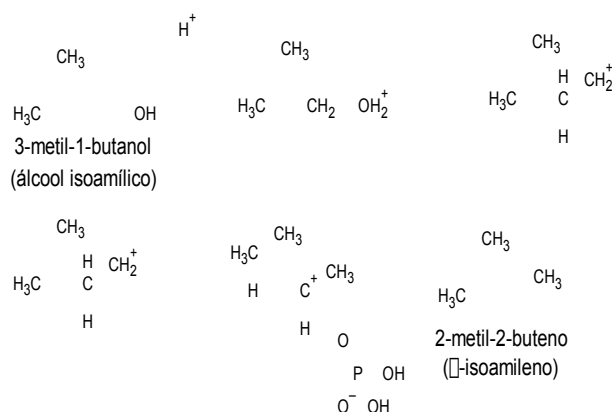
O objetivo geral da pesquisa é a obtenção de hidrocarbonetos parafínicos por desidratação intramolecular de álcoois superiores encontrados em mistura no óleo fúsel, um coproduto do etanol; seguida da oligomerização dos alcenos e etapa posterior de hidrogenação que leva ao produto de interesse, ou seja, alcanos ou hidrocarbonetos parafínicos, buscando atender a sustentabilidade e as especificações técnicas de acordo com as exigências da ANP no mercado nacional para o diesel verde.

4 - Material e Métodos

Foram preparadas soluções aquosas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico nas concentrações de 85, 70, 55, 40 e 25 % para serem utilizadas como catalisador em meio homogêneo na desidratação intramolecular do álcool isoamílico, usado como modelo de álcoois superiores. As reações foram conduzidas durante 20 minutos a temperatura de 160 °C. O produto foi tratado com solução de bicarbonato de sódio a 10 %. Após lavagem foi verificado o pH e as fases devidamente separadas. A fase orgânica foi filtrada e seca com sulfato de sódio anidro e peneira molecular de 3 Å. Foram empregadas duas metodologias na hidrogenação do produto da desidratação: 1) reação com gás hidrogênio (H₂) à pressão ambiente catalisada com 5 % em massa de Paládio sobre Carbono (Pd/C); 2) reação com Borohidreto de Sódio (NaBH₄) na presença de Nitrato de Níquel Hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) como catalisador. O produto de cada reação de desidratação e hidrogenação teve seu rendimento estimado e as análises foram realizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

5 - Resultados e Discussão

A ilustração a seguir retrata o mecanismo de reação para obtenção do principal produto da desidratação intramolecular do Álcool isoamílico:



A desidratação do Álcool isoamílico utilizando ácido fosfórico concentrado a 85 % como catalisador homogêneo resultou na obtenção do principal alceno, 2-metil-2-buteno. O catalisador mais utilizado segundo a literatura é o ácido sulfúrico, que libera gases nocivos e poluentes, como SO₂ e CO₂. O uso de ácido fosfórico ao invés de ácido sulfúrico torna o processo mais sustentável, contribuindo para a produção de compostos precursores do diesel verde a partir da rota de oligomerização dos alcenos para posterior hidrogenação.

A hidrogenação do 2-metil-2-buteno utilizando gás hidrogênio catalisado por Pd/C à temperatura e pressão ambientes originou como produto principal o isopentano, ou seja, um hidrocarboneto parafínico.

4 – Conclusões

A hidrogenação do 2-metil-2-buteno catalisada por nanopartículas de níquel, utilizando Borohidreto de Sódio como uma fonte alternativa ao gás hidrogênio, não levou a formação do alceno. No entanto, trata-se uma rota alternativa de investigação para trabalhos futuros, pois o custo ainda é muito elevado para uso de metais raros para catálise heterogênea.

Estudos abordando o uso do Hidrogênio verde para o processo de hidrogenação dos alcenos se faz necessário, não só para o avanço na área dos biocombustíveis, mas também seria um passo à frente no processamento dos derivados de petróleo. Atualmente estamos buscando fornecedores de Hidrogênio com base em fontes renováveis para a produção de hidrocarbonetos parafínicos utilizando hidrogênio verde.

5 – Agradecimentos

NAPI HCR - Fundação Araucária, CAPES e CNPq.

6 - Bibliografia

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 jan. 2005.

BRASIL. **Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975.** Institui o Programa Nacional do Álcool e dá outras Providências. Brasília, DF: Presidência da República, 14 nov. 1975.

BRASIL. **Resolução nº 7, de 20 de abril de 2021.** Institui o Programa Combustível do Futuro, cria o Comitê Técnico Combustível do Futuro e dá outras providências.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **NOTA TÉCNICA DPG-SDB Nº 02/2022.** Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2021. Rio de Janeiro. Agosto de 2022.

MARCOCCIA, R. **A participação do etanol brasileiro em uma nova perspectiva na matriz energética mundial.** 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia – EP/FEA/IEE/IF, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. History and Fundamental Principles of the Diesel Engine. In: MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. **Handbook of Diesel Engines.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010 p. 3-30.

MORAES, M. L. de; BACCHI, M. R. P. Etanol: do início às fases atuais de produção. **Revista de Política Agrícola**, v. 23, n. 4, p. 5–22, 25 fev. 2015.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

Desoxigenação da trioleína catalisada por fosfato de nióbio: composição dos produtos

Poliana Cardoso Lima (UFMG, poliana.c.lima@outlook.com); Vânia Márcia Duarte Pasa (UFMG, vmdpasa@gmail.com); Daniel Bastos de Rezende (UFMG, daniel@deq.ufmg.br).

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Os combustíveis fósseis possuem uma posição de destaque na matriz energética mundial, especialmente os derivados do petróleo. Porém, a busca por combustíveis alternativos vem crescendo cada vez mais ao longo dos anos. Matérias-primas renováveis derivadas de triglicerídeos são vistas como uma perspectiva promissora para a fabricação de biocombustíveis *drop-in* a partir de reações de desoxigenação. Neste trabalho, a trioleína foi usada como composto modelo para o estudo da reação de desoxigenação, empregando NbOPO₄ como catalisador. Dessa forma, foram utilizados 10% de catalisador em massa de óleo, previamente calcinados à temperatura de 200 °C por 2 horas. A reação foi conduzida em um reator batelada, inicialmente pressurizado com 10 bar de H₂, temperatura de reação de 350 °C por 3 horas. O produto líquido da reação foi analisado por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), análise semiquantitativa. Com relação ao produto gasoso, foi realizado o ensaio de cromatografia gasosa acoplada a detectores FID e TCD (CG-TCD/FID) e os gases quantificados por meio de curva analítica.

Palavras-chave: Trioleína; Fosfato de Nióbio; Biocombustíveis “Drop in”; Desoxigenação; Catálise.

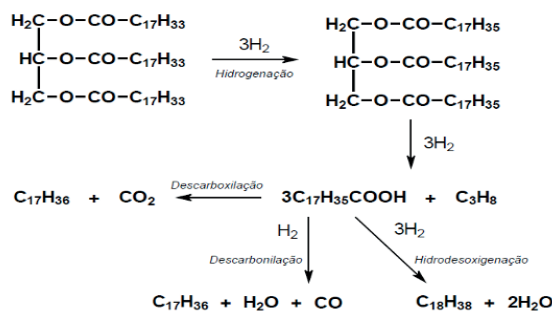
2 – Introdução

O hidrotratamento da maioria dos óleos vegetais leva à produção de hidrocarbonetos C₁₅-C₁₈, ou seja, uma mistura líquida dentro da faixa de ponto de ebulição do diesel que é comumente chamada de diesel verde, e, portanto, com a mesma natureza química do diesel derivado de petróleo.

Os triglicerídeos são convertidos em hidrocarbonetos, principalmente em n-parafinas, em temperaturas entre 300 e 450 °C e pressões de hidrogênio de 10 a 30 bar de H₂, gerando CO, CO₂ e água como subprodutos [1].

O mecanismo da reação é complexo e consiste em uma série de etapas consecutivas, apresentadas de forma simplificada na Figura 1. A remoção de oxigênio dos triglicerídeos ocorre por meio de diferentes reações, como hidrodesoxigenação, descarboxilação e descarbonilação e influencia diretamente na distribuição de produtos de hidrocarbonetos [1].

Figura 1- Reações de conversão da trioleína em hidrocarbonetos por desoxigenação.



3 – Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a investigação da rota reacional da conversão da trioleína a hidrocarbonetos a partir da reação de desoxigenação, através da avaliação da composição dos produtos obtidos, empregando o fosfato de nióbio como catalisador.

4 – Material e Métodos

O catalisador fosfato de nióbio foi previamente calcinado a temperatura de 200 °C por 2 horas para ativação e remoção das moléculas de água de hidratação. A reação foi realizada na temperatura de 350 °C, sob pressão inicial de 10 bar de H₂, por 3 horas, sob agitação constante de 250 rpm, em um reator de batelada (marca Parr, modelo 4843), Figura 2.

Figura 2- Reator marca Parr, modelo 4843.



A proporção utilizada foi de 10 % (m/m) de catalisador em relação à massa de trioleína. Ao final da reação, o gás foi coletado em *gasbag* e analisado por cromatografia gasosa acoplada a detectores FID e TCD (CG-TCD/FID). O produto líquido foi centrifugado a 7000 rpm por 30 min, condições suficientes para a separação do catalisador. O sobrenadante foi filtrado para remoção de partículas residuais de catalisador. O produto desta separação foi analisado, semiquantitativamente, por espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS), análises.

FID e TCD (CG-TCD/FID) e quantificados por meio de curva analítica.

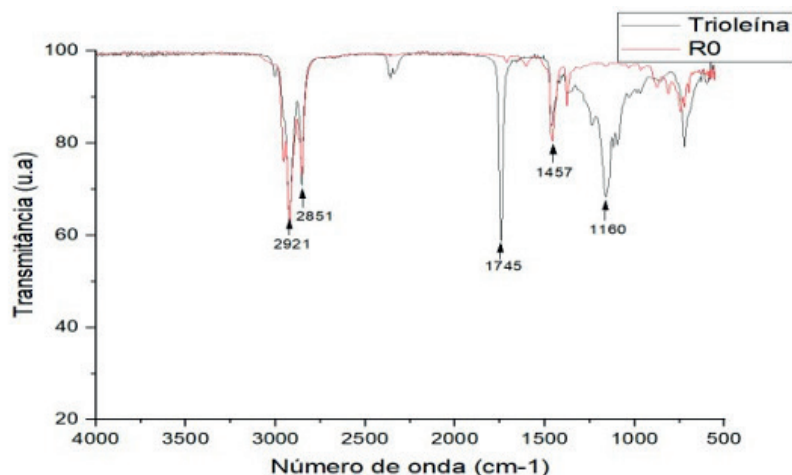
Tabela 1- Resultado da quantificação dos gases presentes no produto da reação.

Composto	%v/v
H ₂	82,51
CO ₂	5,01
CH ₄	2,48
CO	1,86

4 – Resultados e Discussão

A conversão e o grau de desoxigenação foram avaliados, qualitativamente, a partir dos espectros no infravermelho do produto, R0 comparado com a trioleína pura, utilizada na reação, como mostrado na Figura 3.

Figura 3- Espectros na região do Infravermelho do produto da reação conduzida em atmosfera de H₂ (R0) e a trioleína utilizada.



Comparando os espectros de infravermelho do produto R0 e a trioleína, foi observada uma conversão de 95%. A banda referente a ésteres (1745 cm⁻¹), está presente na R0, mas em pequena proporção, o que significa que ocorreu a conversão dos triglicerídeos. As bandas de absorção em aproximadamente 2921 e 2850 cm⁻¹, confirmam a presença de alcanos (hidrocarbonetos) nos produtos [2].

O produto da reação R0, foi analisado de forma semiquantitativa por cromatografia acoplada a espectroscopia de massas, GC/MS, utilizando a porcentagem de área relativa de cada pico. Desse resultado, extrai-se que no produto obtido a partir da trioleína, houve predominância de hidrocarbonetos lineares, cerca de 75%. Além desses compostos, 24% do produto corresponde a hidrocarbonetos ramificados, sendo estes de suma importância, pois contribuem para melhora das propriedades a frio [2]. Por fim, não foi observada a presença de compostos aromáticos.

Na tabela 1, estão apresentados os gases presentes no produto da reação e suas concentrações, obtidas por cromatografia gasosa acoplada a detectores

A presença de H₂ em grande proporção confirma que os 10 bar do gás utilizados em excesso, foram suficientes para a rota de hidrodessoxigenação da trioleína, sendo que as baixas quantidades dos gases CO₂ e CO corroboram com esta afirmativa, uma vez que a rota de descarboxilação e descarbonilação geram estes gases como subprodutos.

5 - Conclusões

Evidencia-se que o desempenho do catalisador NbOPO₄ foi promissor para a reação de 3 horas na desoxigenação da trioleína, usando uma pressão inicial de 10 bar de H₂ e temperatura de reação de 350 °C, confirmando por meio da análise dos produtos que, a partir dos parâmetros utilizados, a desoxigenação da trioleína foi alcançada. Sendo a via de reação usando trioleína como composto modelo, como mostrado na Figura 1, a primeira etapa da reação é a ligação dupla (C=C) da trioleína, que é hidrogenada por H₂ para formar um triglicerídeo saturado. Em seguida, ocorre a hidrogenólise (β -eliminação) para dessa forma obterem-se três moléculas de ácido graxo saturado e propano. Seguido pela rota preferencial que é a hidrodessoxigenação, em que o número de carbonos do ácido graxo inicial é preservado e o subproduto formado é água.

5- Agradecimentos

UFMG, Capes, DQ-LEC, DEQ, RBQAV.

6- Bibliografia

DE SOUSA; DOS REIS; PASA, 2024; HONGLOI; PRAPAINAINAR; PRAPAINAINAR, 2022; KONG *et al.*, 2020; MORTENSEN *et al.*, 2011; SCALDAFERRI; PASA, 2019a; SINGH *et al.*, 2020)
OLIVEIRA, C. A.; PASA, V. M. D. Produção de biohidrocarbonetos da linha de combustível de aviação e diesel verde por hidroprocessamento de óleo de soja sobre catalisador de fosfato de nióbio. *Combustível*, v. 245, p. 458- 466, 1 jun. 2019.



Análise por CG-MS dos produtos obtidos através da pirólise catalítica do óleo de babaçu

Maria Fernanda Vicente dos Santos (UFRN, mfnanda_rn@hotmail.com); Mayara Lopes Gundim de Macêdo (UFRN, mayaragundim@hotmail.com); Karoline de Sousa Castro (UFRN, karolinesousacastro081@gmail.com); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN, aruzzamabel@gmail.com), Amanda Duarte Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 02 | Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

O óleo de babaçu pode ser considerado uma excelente matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos renováveis devido a sua composição, composto majoritariamente pelos ácidos láurico (C12:0) e mirístico (C14:0), que compreende a mesma faixa do querosene fóssil. Entre os vários tipos de catalisadores encontrados na literatura, materiais contendo em sua composição metais nobres, como Cu, Ni, Ru, Rh, Pd e Pt, são mais eficientes para reações de desoxigenação para compostos contendo grupos carbonil, carboxil e hidroxil em temperaturas entre 250 e 450 °C. Deste modo, este trabalho tem como objetivo investigar a atividade catalítica do paládio sobre carvão ativado (Pd/C) através da técnica de CG-MS no processo de pirólise do óleo de babaçu para a obtenção de biocombustíveis drop-in. A seletividade do catalisador variou de 26% a 46%, para hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene e de 64% a 43% para hidrocarbonetos na faixa de diesel verde.

Palavras-chave: Babaçu; Pirólise; pd/c; Bioquerosene; cg-ms.

2 - Introdução

Os biocombustíveis de segunda geração, como os oriundos de óleos vegetais e lipídios, são atualmente considerados excelentes candidatos para substituir os combustíveis fósseis, assim como reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, limitar a concorrência entre alimentos e combustíveis, reduzir os problemas de eliminação, sendo considerados como recursos renováveis de alto valor agregado [SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2021].

O processo de pirólise surge como uma alternativa para o processamento de triglicerídeos e ácidos graxos, gerando desoxigenação e formação de hidrocarbonetos durante o processo. Os principais produtos gerados são os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de compostos oxigenados como álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, que podem ser convertidos em hidrocarbonetos a partir de reações de desoxigenação conduzidas por catalisadores. Catalisadores bifuncionais constituídos por metais com propriedades hydrogenantes/desidrogenantes, como Pt, Pd e Ni, depositados sobre suportes que contenham sítios ácidos são comumente usados nos processos de hidrodessoxigenação e hidroisomerização [BRANDÃO *et al.*, 2020; DELMIRO *et al.*, 2021].

A principal via de obtenção de biocombustíveis constituídos por hidrocarbonetos pode ser obtida pelo hidrotratamento (ou seja, hidroprocessamento e isomerização) de óleos vegetais e lipídios. O processo inicialmente remove o oxigênio, separando o CO₂ e a água de uma corrente de parafinas. Em seguida é realizado um hidrocrackeamento seletivo, gerando uma mistura de frações de hidrocarbonetos em faixas similares a dos combustíveis fósseis [CHIARAMONTI *et al.*, 2016].

A indústria de aviação está empenhada em três objetivos para a redução de emissões de CO₂: (1) melhorar a eficiência do combustível numa média de 1,5% anualmente; (2) limitar as emissões líquidas através de um crescimento neutro em carbono a partir de 2020, e (3) reduzir as emissões líquidas pela metade até 2050 [DUONG *et al.*, 2020].

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar a atividade catalítica do paládio sobre carvão (Pd/C) na pirólise do óleo de babaçu e obter biocombustíveis drop-in.

4 - Material e Métodos

Para a ativação do catalisador de Pd/C foi utilizado um reator conforme Araújo (2014), numa proporção de 5% em massa. Para a reação de pirólise foi realizada utilizando um forno de leito fixo da marca Flyever, FT-1200, semelhante ao utilizado por Araújo e colaboradores (2017); com rampas de aquecimento de 350 °C até 550 °C.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um Cromatógrafo a gás acoplado a um Espectrômetro de massa cromatógrafo a gás FOCUS GC/espectrômetro de massas ISQ II da Thermo Fisher Scientific (EUA). Para tal, utilizou-se coluna VF-5ms (5% fenil metilpolisiloxano). As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura do injetor 260 °C; temperatura da interface 280 °C; rampa de aquecimento: temperatura inicial de 40 °C com taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹ até 280 °C.

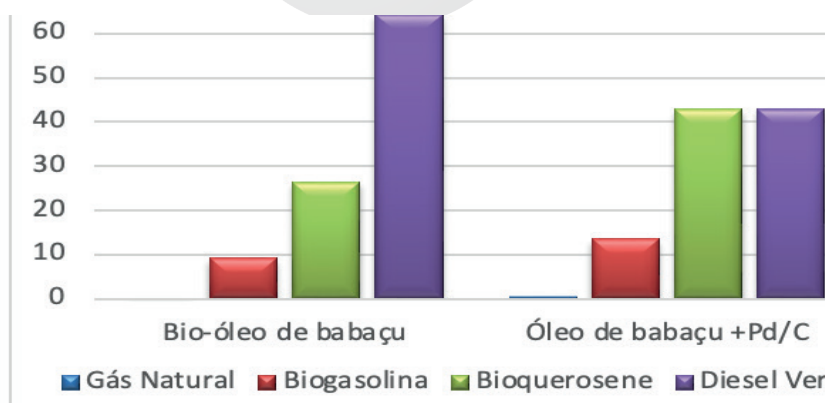
5 - Resultados e Discussão

Através da análise de CG-MS foi possível observar o aparecimento de picos de hidrocarbonetos como produto da reação de pirólise. Apesar da presença de outros produtos (observados na tabela 1), que podem ser decorrentes das interações entre as moléculas durante a reação, comprovando o grande potencial dessa oleaginosa como um precursor para a produção de bioquerosene, já que a maioria dos hidrocarbonetos obtidos se encontram dentro da faixa do querosene. A seletividade do catalisador ativado de Pd/C foi considerada satisfatória (conforme demonstrado na figura 1) para a obtenção hidrocarbonetos na faixa de bioquerosene variando de 26% a 46%, e de diesel verde de 64% a 43%, com relação ao processo térmico e termocatalítico.

Tabela 1 – Produtos obtidos na reação de pirólise do óleo de babaçu analisados por GC-MS.

Produtos	Bio-óleo de babaçu (%)	Óleo de babaçu + Pd/C (%)
Ácidos	20,64	31,57
Ésteres	-	-
Hidrocarbonetos	19,39	46,83
Outros	59,97	21,6

Figura 1 - Composição das frações de hidrocarbonetos analisadas por GC-MS.



4 – Conclusões

A seletividade do catalisador Pd/C favoreceu o processo de hidrodexogenação dos ácidos graxos, provenientes do óleo de babaçu, em hidrocarbonetos de cadeia similar ao bioquerosene. A reação de pirólise foi considerada satisfatória, visto que a biomassa utilizada demonstrou sua viabilidade para a produção de biocombustíveis e a inserção do catalisador, melhorou a seletividade para bioquerosene de 26% para 43%.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, NUPPRAR, LABPROBIO, UFRN, RBQAV, PPGQ.

6 - Bibliografia

ARAÚJO, A. M. de M.; LIMA, R. de O.; GONDIM, A. D.; DINIZ, J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AIMCM-41, v. 101. *Renewable Energy*, , **2017**, pág. 900-906.

ARAÚJO, P. H. M. Obtenção de Bioquerosene de Aviação “Drop in” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*), **2014**. Dissertação de Mestrado, Universidade

BRANDAO, R. D.; JÚNIOR, A. M. F.; OLIVEIRA, S. C.; SUAREZ, P. A. Z.; PRAUCHNER, M. J. The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel, vol. 11. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **2021**, pág. 837-847.

CHIARAMONTI, D.; BUFFI, M.; RIZZO, A. M.; LOTTI, G.; PRUSSI, M. Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production, v. 95. *Biomass and Bioenergy*, **2016**, pág. 424-435.

DELMIRO, T. M.; CALIXTO, G. Q.; VIEGAS, C. V.; MELO, D. M. A.; VIANA, G. A. C. M.; MENDES, L. B. B.; BRAGA, R. M. Renewable aromatic hydrocarbons from flash catalytic pyrolysis of *Monoraphidium* sp. lipid extract, vol. 15. *Bioresource Technology Reports*, **2021**, pág. 10799.

DUONG, . H.; Reksowardojo, I. K.; Soerawidjaja, T. H.; FUJITA, O.; NEONUFA, G. F.; Nguyen, T. T. G.; PRAKOSO, T. Soap-derived biokerosene as an aviation alternative fuel: Production, composition, and properties of various blends with jet fuel, v. 153. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, **2020**, pág.107980.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; COSTA, C. Z.; COUTO, M. A. P. G.; AZEVEDO, D. A.; FILHO, J. F. S. C. Conversion of Residual Palm Oil into Green Diesel and Biokerosene Fuels under Sub- and Supercritical Conditions Employing Raney Nickel as Catalyst, v. 11. *Catalysts*, **2021**, pág. 995.

Uso de catalisadores a base de sílica e sua aplicação na reforma a seco do biogás para obtenção de syngas renovável

Daiane Letícia Cerutti (Unioeste, UFPR, daianeleticia15@gmail.com); Luiza Dalla Valle Fontana (UFPR); Lázaro José Gasparrini (UFPR); Rodolfo de Andrade Schaffner (UFPR); Izadora Costa da Silva (UFPR); Cleuciane Tillvitz do Nascimento (UFPR); Anne Puppi (NEXT Chemical); Diogo Augusto da Silva de Assis (NEXT Chemical); Helton José Alves (UFPR)

Área 02: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

A busca pela diminuição dos impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis tem impulsionado pesquisas por novas fontes de energias renováveis. Nesse contexto, destaca-se como alternativa, o syngas (mistura de H_2 e CO), que pode ser obtido pela reforma a seco (RS) do biogás utilizando catalisadores heterogêneos. O suporte mesoporoso do tipo MCM-41 é considerado um ótimo material para a RS devido sua boa estabilidade térmica, estabilidade química, inércia e alta condutividade térmica. Por isso, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da síntese do suporte do tipo MCM-41 e sua impregnação com 20% de níquel para uso como catalisadores na RS. Para a síntese, foi utilizada a metodologia proposta por Cheng *et al.* (1997), aplicando duas diferentes concentrações de sílica, fornecidas pela empresa NEXT Chemical - Soluções em Nanotecnologia, percentuais mássicos de 40% e 80% de sílica. Os materiais foram caracterizados por fisissorção de N_2 , DRX e MEV. Os catalisadores, denominados S40_CAT20%Ni_C e S80_CAT20%Ni_C, foram peletizados e granulados. As reações foram conduzidas em um reator tubular de leito fixo, utilizando 3 g de catalisador, com ativação sob atmosfera redutora de H_2 por 4 horas, utilizando biogás sintético com razão de 1:1 de entrada de CH_4 e CO_2 . O catalisador S40_CAT20%Ni_C demonstrou as maiores conversões de CH_4 (97,1%) e CO_2 (96,19%) bem como a maior razão molar de H_2/CO (0,92). Além disso, o material apresentou elevada área superficial e volume de poros, tornando-o promissor como catalisador para reação de reforma a seco e obtenção de syngas.

Palavras-chave: si-mcm-41; Syngas; Suporte Catalítico.

2 - Introdução

A necessidade de diminuir o uso de combustíveis fósseis tem impulsionado pesquisas acerca de fontes de energias renováveis. Neste cenário, uma alternativa de destaque é o syngas (mistura de H_2 e CO), viabilizado pelo processo de reforma a seco (RS) do biogás, utilizando catalisadores heterogêneos. O syngas, é utilizado na síntese de Fischer-Tropsch (FT) para obtenção de hidrocarbonetos líquidos. Esses hidrocarbonetos, oriundos de fontes renováveis, podem ser convertidos em combustível de aviação sustentável (SAF) (Bube *et al.*, 2024).

3 – Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar suportes do tipo MCM-41 para produção de catalisadores à base de níquel e aplicação em processos de reforma a seco para a obtenção de syngas.

4 - Material e Métodos

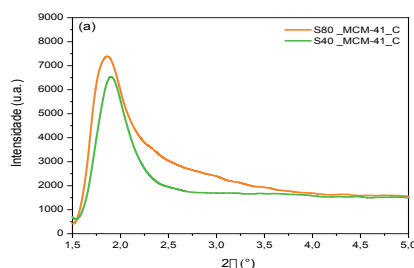
Os suportes Si-MCM-41 foram sintetizados de acordo com a metodologia proposta por Cheng *et al.* (1997) aplicando duas diferentes concentrações de sílica, fornecidas pela empresa NEXT Chemical - Soluções em Nanotecnologia, utilizando percentuais mássicos de 40% e 80% de sílica. Os catalisadores foram produzidos a partir da impregnação úmida utilizando um teor de 20% (massa) de Níquel (Ni), e nomeados como S40_CAT20%Ni_C e S80_CAT20%Ni_C. Os catalisadores produzidos foram utilizados em processos de RS. A ativação ocorreu

com H₂ por 4 horas. As reações de RS ocorreram em um reator de leito fixo, por 12 horas, com biogás sintético com razão de 1:1 de entrada de CH₄ e CO₂, sob pressão atmosférica, vazão de 20 L h⁻¹, temperatura de 800 °C e utilizando 3 gramas de catalisador (212 a 500 µm) no leito. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Fisissorção de Nitrogênio (BET), Difração de Raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5 - Resultados e Discussão

O gráfico de DRX (Figura 1) mostra que os catalisadores apresentaram um pico próximo ao ângulo de 2°, correspondente ao plano (100), característico de peneiras moleculares tipo Si-MCM-41.

Figura 1. Análise de DRX para os suportes produzidos (S40-MCM-41_C e S80-MCM-41_C)



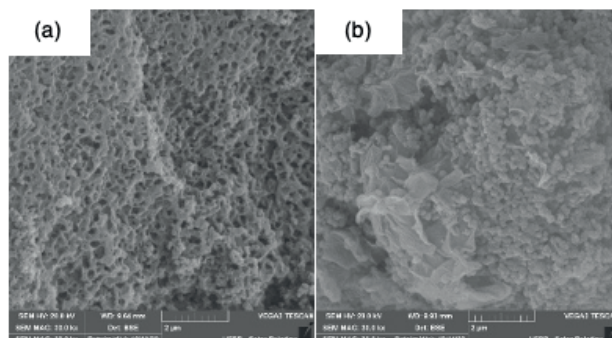
A tabela 1 apresenta os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro de poros dos suportes sintetizados. O suporte S40_MCM-41_C apresentou maiores valores de área superficial e volume de poros. A menor área superficial observada para o S80_MCM-41 está associada às diferentes concentrações de sílica utilizadas, o que pode desfavorecer a estruturação do suporte devido a diferente relação entre a sílica e reagentes utilizados para a síntese, diminuindo sua área superficial (CAZULA *et al.*).

Tabela 1. Resultados de Fisissorção de N₂ para os suportes S40_MCM-41_C e S80_MCM-41_C

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poros (Å)
S80_MCM-41_C	514,3	0,69	37
S40_MCM-41_C	828,6	0,92	37

Na Figura 2, são apresentadas as micrografias dos suportes estudados. As imagens evidenciam a superfície porosa dos materiais e, aliadas aos dados da Tabela 1, corroboram com o resultado de maior volume de poros para o S40_MCM-41_C

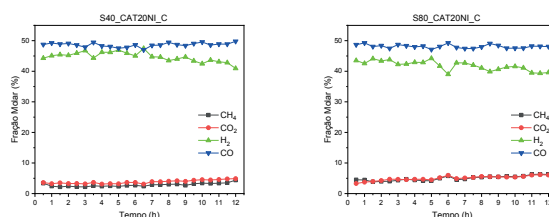
Figura 2. Micrografias para os suportes S40_MCM-41_C (a) S80_MCM-41_C (b)



Os resultados das reações estão apresentados na figura 3. O catalisador S40_CAT20%Ni_C alcançou conversões de 97,16% para CH₄ e 96,19% para CO₂, com razão molar H₂/CO de 0,92, em um tempo reacional de 12 horas. Já o

S80_CAT20%Ni_C apresentou conversões de CH₄ e CO₂ de 94,% e 94,97%, respectivamente, com razão molar entre H₂/CO de 0,87. Durante as reações, o catalisador S40_CAT20%Ni_C apresentou melhores resultados de conversão e seletividade, além de maior estabilidade, quando comparados com o catalisador S80_CAT20%Ni_C.

Figura 3. Resultados da Fração molar das reações



6 – Conclusões

Ambos os catalisadores apresentaram bons resultados de conversão CH₄ e CO₂ em syngas renovável. Os materiais se mostraram eficientes e resistentes com uso de sílica não convencional, como geralmente são os catalisadores produzidos com MCM-41 que detém do uso de TEOS (tetraethyl orthosilicate) no qual o custo de obtenção é superior. Isso o torna mais atrativo na utilização em reações de RS e, conseqüentemente, na obtenção de syngas para a reação de Fischer-Tropsch.

7 – Agradecimentos

NEXT Chemical - Soluções em nanotecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) e Fundação da Universidade Federal do Paraná (FUNPAR).

8 - Bibliografia

- CHENG, F., PARK, D. H., KLINOWSKI, J. **Optimal parameters for the synthesis of the mesoporousmolecular sieve [Si]-MCM-41** Int., v. 93, n. 1, p. 193-197, 1997.
- OLIVEIRA, L. G., et. el. J. **Dry reforming of biogas in a pilot unit: Scale-up of catalyst synthesis and green hydrogen production.** Int., V. 47, 2022.
- BUBE, S., BULLERDIEK, N., Voß, S., & KALTSCHMITT, M. **Kerosene production from power-based syngas – A technical comparison of the Fischer-Tropsch and methanol pathway.** Fuel, 366, 2024.
- ZHANG, Jiaying. **Study on syngas methanation mechanism over Ni₄/MCM-41 catalyst based on density functional theory.** Progress In Reaction Kinetics And Mechanism, [S.L.], v. 44, n. 3, p. 222-233, 10 jun. 2019. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/1468678319854871>.
- CAZULA, B. B. *et al.* **Optimization of experimental conditions for the synthesis of Si- MCM-41 molecular sieves using different methods and silica sources.** Materials Chemistry and Physics, v. 266, p. 124553, 2021.

Perspectivas da rota SPK-ATJ para produção de bioquerosene de aviação: uma análise do potencial brasileiro e maranhense

Gabrielle de Jesus Souza (UFMA, gabrielle.jesus@discente.ufma.br); Ariana Romão dos Reis; Hilton Costa Louzeiro; Marcos Moura Silva; Milton Santos Campelo da Silva; Mikele Cândida Sousa de Sant'Anna

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

O Brasil, segundo maior produtor mundial de etanol, pode desempenhar um papel significativo na produção de bioquerosene de aviação (bioQAV) através da rota SPK-ATJ. Assim, torna-se imprescindível realizar uma avaliação do potencial dessa rota, tanto em nível mundial quanto nacional. Neste contexto, o presente estudo buscou avaliar o estado da tecnologia da rota SPK-ATJ para a produção de bioQAV, analisando o cenário mundial, brasileiro e maranhense. Para isto, realizou-se revisão bibliográfica e prospecção tecnológica, utilizando-se as bases de patentes e sites de revistas indexadas. Os resultados encontrados mostram que a pesquisa e o depósito de patentes relacionados aos processos que compõem a rota ATJ encontram-se avançados, com os Estados Unidos e a China liderando os investimentos. No Brasil, os números são baixos, e o CNPq e a CAPES são os maiores financiadores de pesquisas relacionadas. A rota SPK-ATJ encontra-se na fase de implementação de plantas comerciais no mundo, porém ainda não há instalações desse tipo no Brasil, apesar da infraestrutura e matéria-prima disponíveis. Empresas brasileiras de etanol estão buscando a certificação ISCC CORSIA para exportar etanol com objetivo de contribuir para a produção de SAF em outros países. O Maranhão, por sua vez, destaca-se como um potencial produtor de etanol de segunda geração (E2G) a partir de resíduos da cana-de-açúcar, coco babaçu e açaí. No entanto, o baixo investimento e a escala de produção são desafios que ainda precisam ser superados.

Palavras-chave: Bioquerosene de Aviação; Rota spk-atj; Etanol.

2 - Introdução

O Brasil, como o segundo maior produtor global de etanol, está em posição estratégica para liderar a produção de bioQAV através da rota SPK-ATJ (*Synthetic Paraffinic Kerosene - Alcohol to Jet*). Nesta rota, o etanol é convertido em bioQAV por meio dos processos de desidratação, oligomerização e hidrogenação.

Diante da importância desta tecnologia para a redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂) na aviação, torna-se imprescindível realizar uma avaliação da conjuntura atual da rota ATJ, tanto em nível mundial quanto nacional.

3 – Objetivos

Avaliar o estado da arte e da técnica da rota SPK-ATJ para a produção de bioQAV, analisando o panorama mundial, brasileiro e maranhense.

4 - Material e Métodos

Para este estudo foram realizadas revisão bibliográfica e prospecção tecnológica. Utilizou-se a base *Scopus* para a busca automática de artigos, enquanto buscas manuais foram feitas em bases e sites confiáveis. Para a pesquisa de patentes internacionais, foi utilizada a base da WIPO (*The World Intellectual Property Organization*), enquanto a base do INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) foi utilizada para a busca de patentes nacionais. Foram analisados os processos de desidratação e oligomerização, por possuírem gargalos como seletividade e estabilidade do catalisador.

5 - Resultados e Discussão

A pesquisa e o depósito de patentes relacionados às etapas da rota ATJ encontram-se avançados. Foram encontrados 689 artigos relacionados ao processo de desidratação do etanol para obtenção do etileno, sendo 40 artigos produzidos no Brasil. Na prospecção tecnológica foram encontradas 415 patentes internacionais e 15 nacionais relacionadas a este processo.

Sobre o processo de oligomerização do etileno foram encontrados 1.856 artigos, dos quais 49 foram produzidos no Brasil. Em relação às patentes, foram encontradas 1.914 internacionais e apenas 53 nacionais.

Em ambos os processos, Estados Unidos (EUA) e China se destacam como os principais países de origem das pesquisas e patentes. Quanto às pesquisas brasileiras, com base nos dados coletados no site *Scopus*, o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) são os maiores financiadores.

Os trabalhos de Irena [1] e Bauen *et al.* [2] indicam que a rota SPK-ATJ possui TRL (*Technology Readiness Level*) entre 4 e 7 e 6 e 7, respectivamente, pois se encontra em fase de instalação de plantas comerciais piloto. Em janeiro de 2024, a LanzaJet inaugurou a primeira planta comercial de bioQAV baseado na rota do etanol, na Georgia, EUA. Outras empresas internacionais com projetos avançados são Gevo, Poet, Clariant, Biogy e PNNL [1].

No Brasil, ainda não há instalações para a produção de bioQAV, apesar da infraestrutura existente e da disponibilidade de matéria-prima em território nacional. Segundo RSB e Agroicone [3], se o excedente de bagaço de cana de açúcar e palha produzido no país fosse utilizado para a produção de bioQAV, poderia-se suprir cerca de 90% da demanda nacional por combustível de aviação, utilizando-se a tecnologia ATJ.

Apesar disso, as empresas brasileiras estão aproveitando o desenvolvimento dessa rota de forma indireta, uma vez que estão buscando a certificação ISCC CORSIA com objetivo de contribuir para a produção de bioQAV em outros países. Já foram certificadas as empresas Raízen, BP Bunge Bioenergia e FS. Essas empresas, que produzem etanol de cana de açúcar e de milho, poderão exportar etanol para países que possuem plantas ATJ, o que colabora com o desenvolvimento do mercado de bioquerosene de aviação no Brasil.

Analisando-se o panorama no estado do Maranhão, observa-se um grande potencial para elevar a produção regional de etanol. Cerca de 158 mil litros de etanol de primeira geração (E1G) são produzidos no estado, tornando-o o quarto maior produtor na região Nordeste. O Maranhão conta com a presença das empresas AgroSerra, Itapecuru, Alternativa, Itajubara e Maity, que produzem etanol a partir da cana de açúcar, e passará a contar com a presença da Inpasa, que planeja produzir 460 milhões de litros de etanol a partir do milho anualmente.

Apesar do foco em E1G da cana de açúcar, o Maranhão possui potencial para a produção de E2G a partir dos resíduos das usinas de etanol, dos resíduos da extração de amêndoas do coco babaçu e dos resíduos da produção de açaí.

O Maranhão possui 47.953 hectares de plantação de cana de açúcar, tendo sido produzidas cerca de 2.827.703 toneladas de cana de açúcar em 2022 [4]. Com as estimativas de que cada tonelada de cana de açúcar gera 0,3 tonelada de bagaço [5] e que 1 tonelada de resíduo de cana de açúcar produziria 0,289 tonelada de etanol [3], o Maranhão seria capaz de produzir cerca de 245.162 toneladas de etanol.

O etanol obtido do mesocarpo do coco babaçu, que é composto de até 60% de amido, apresenta perfil semelhante ao etanol comercial [6][7]. O Maranhão foi responsável por 89,6% da produção nacional de amêndoas de coco babaçu, produzindo cerca de 27,3 mil toneladas em 2022 [8]. A casca do babaçu corresponde a 93% do fruto, dessa forma, o estado gerou cerca de 25 mil toneladas de resíduo naquele ano.

O E2G também pode ser obtido a partir do caroço de açaí, que corresponde a 83% do fruto, e que em sua maturidade é rico em celulose (53,20%), hemicelulose (12,26%) e lignina (22,30%) [9]. O Maranhão produziu 2.478 toneladas de açaí em 2022 [10], sendo geradas, dessa forma, 2.057 toneladas de resíduos.

Apesar da disponibilidade de matéria prima, o estado do Maranhão não possui plantas para a produção de E2G. A maior demanda de resíduo de cana-de-açúcar ocorre para alimentação de bovinos e na avicultura, enquanto os resíduos do extrativismo não são utilizados comercialmente.

4 – Conclusões

Embora a tecnologia SPK-ATJ esteja avançada globalmente, o Brasil, especialmente o Maranhão, possui grande potencial ainda inexplorado.

Diante deste cenário, o baixo investimento em pesquisa e a escala de produção limitada são desafios a serem superados.

5 – Agradecimentos

UFMA, SINDICANALCOOL e Núcleo BAITES/UFMA.

6 - Bibliografia

- [1] IRENA. **Reaching zero with renewables: biojet fuels**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2021. Disponível em: <<https://www.irena.org/publications/2021/Jul/Reaching-Zero-with-Renewables-Biojet-Fuels>>. Acesso em: 11 abr. 2024.
- [2] BAUEN, A *et al.* Sustainable aviation fuels: status, challenges and prospects of drop-in liquid fuels, hydrogen and electrification in aviation. **Johnson Matthey Technol**, v. 64, n. 3, p. 263-278, jan., 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1595/205651320X15816756012040>>. Acesso em: 05 abr. 2024.
- [3] RSB; AGROICONE. **Feedstock availability for sustainable aviation fuel in Brazil**: challenges and opportunities. Switzerland: Roundtable on Sustainable Biomaterials, 2021. Disponível em: <https://www.agroicone.com.br/wp-content/uploads/2021/06/RSB_Agroicone_Feedstock_availability_2021.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2024.
- [4] IBGE. **Produção de Cana-de-açúcar no Maranhão**. 2022. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cana-de-acucar/ma>>. Acesso em: 24 abr. 2024.
- [5] HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. **Biomass and Bioenergy**, Netherlands, v. 46, p. 564-573. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.038>>. Acesso em: 01 abr. 2024.
- [6] CARDOSO, Z. dos S. Avaliação das características químicas e eletroquímicas do etanol obtido do mesocarpo do coco babaçu para uso em célula a combustível. 2017. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.
- [7] DE MENEZES P. *et al.* Aproveitamento da farinha do mesocarpo do babaçu (*Orbignya martiana*) para obtenção de etanol. **Evidência**, Joaçaba, v. 7, n. 1, p. 7-24, jan./jun. 2007. Disponível em: <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=8814524>>. Acesso em: 05 abr. 2024.
- [8] IBGE. **Produção de Babaçu no Maranhão**. 2022. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/babacu/ma>>. Acesso em: 24 abr. 2024.
- [9] CORDEIRO, M. de A. Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açaí (*Euterpe oleracea mart*) para a produção de etanol. Orientador: Nelio Teixeira Machado; Ossalin Almeida. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.
- [10] IBGE. **Produção de Açaí (cultivo) no Maranhão**. 2022. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/acai-cultivo/ma>>. Acesso em: 24 abr. 2024.

Produção de biohidrocarbonetos para formulação de SAF a partir de compostos fenólicos metoxilados

Yuri G. Rosa; Henrique S. Oliveira; Vânia M. D. Pasa (UFMG, yuri-gontijo@hotmail.com)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Desenvolver tecnologias que promovam as reações de HDO e alquilação, simultaneamente, pode ser um grande desafio, mas pode abrir oportunidades para o desenvolvimento de diversos novos biocombustíveis, em especial o SAF a partir de compostos fenólicos presentes em materiais residuais lignocelulósicos. Objetivando a produção de biocombustíveis, este trabalho tem como foco a produção de biohidrocarbonetos para a formulação de biogasolina e SAF a partir de uma mistura de compostos fenólicos metoxilados, com predominância de siríngóis. Os resultados obtidos demonstram a eficiência do catalisador de nióbio usado no estudo na conversão de 99,9% da matéria-prima em uma mistura de fenóis alquilados (53,8%) e hidrocarbonetos naftênicos (21,8%), com eficiência de desoxigenação de 67,8%. A formação majoritária de fenóis alquilados mostra a eficiente atividade de desmetoxilação e transalquilação do catalisador usado, promovendo a formação de compostos com o número de carbonos dentro da faixa do SAF e que poderão ser utilizados como precursores desse biocombustível.

Palavras-chave: Hidrodesoxigenação; Alquilação; saf; Siringol; Nióbio

2 - Introdução

A descarbonização do planeta tornou-se um dos temas mais discutidos na atualidade, em resposta aos crescentes desafios ambientais e climáticos. Com sua vasta extensão territorial e rica biodiversidade, o Brasil é um dos principais produtores de biocombustíveis, que pode promover a redução das emissões de gases de efeito estufa, além de garantir a segurança energética do país.

Dentre as diversas matérias-primas, a biomassa ligno-celulósica é uma das mais promissoras, podendo ser obtida através de várias fontes diferentes, como madeira, resíduos florestais e agrícolas, entre outras. A partir da despolimerização desta biomassa, diversos compostos podem ser produzidos, destacando-se os fenólicos, os quais, por sua vez, podem ser utilizados na produção de novos biocombustíveis [1]. No entanto, o processo de desoxigenação destes compostos apresenta desafios significativos, tais como as indesejáveis reações de polimerização e a desativação do catalisador, que podem inviabilizar o processo [2] como um todo. Consequentemente, a produção de biohidrocarbonetos a partir de compostos fenólicos é uma das rotas mais complexas, em especial porque mesmo desoxigenadas, as moléculas precisam de reações complementares para promover o crescimento da cadeia de forma a se obter produtos na faixa do SAF.³

3 – Objetivos

Estudar a desoxigenação de uma mistura de compostos fenólicos metoxilados para produção de biohidrocarbonetos na presença de catalisador de nióbio (Nb).

4 - Material e Métodos

O catalisador de Nb foi preparado, caracterizado e testado especialmente para este estudo.

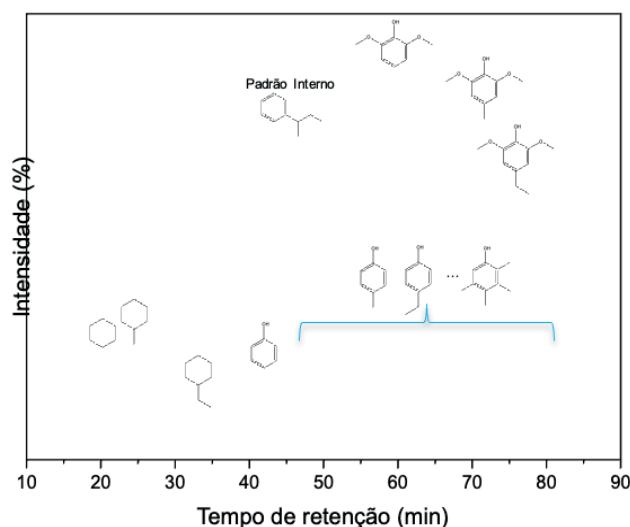
As reações de hidrodesoxigenação (HDO) foram conduzidas em um reator em batelada, sem a utilização de solvente, usando temperaturas que variaram de 150 a 350 °C, em presença de hidrogênio (10 a 60 bar), sob agitação. Após a conclusão das reações, o produto foi separado do catalisador apenas por centrifugação.

A matéria-prima e os produtos foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho médio (FT-IR) e cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por chama (GC-FID) e acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS). A quantificação dos componentes foi realizada através do método do padrão interno utilizando o hidrocarboneto aromático sec-butil benzeno (C₁₀H₁₄).

5 - Resultados e Discussão

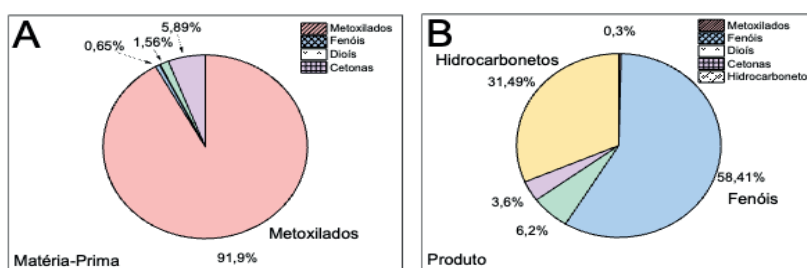
Na figura 1 são apresentados os cromatogramas da matéria-prima utilizada e do produto típico de melhor eficiência da reação de desoxigenação na presença do catalisador de Nb. Ao comparar estes cromatogramas, pode-se observar uma mudança significativa na distribuição dos compostos. Inicialmente, a matéria-prima consiste em uma mistura de vários compostos fenólicos diferentes, com predominância do siringol, metil siringol e etil siringol, compostos predominantes em bio-óleos de madeiras duras. Também foram detectados, além dos fenóis metoxilados, dióis e cetonas, conforme mostra a Figura 2A. Entre esses constituintes, os compostos fenólicos metoxilados contribuem majoritariamente com 91,8% da composição total, sendo o siringol (C₈H₁₀O₃) o principal constituinte. Em razão dessa composição, a matéria-prima contém alto teor de oxigênio (29,3%) e baixo poder calorífico inferior, ou seja, 25,9 MJ/kg.

Figura 1. Cromatogramas de GC-FID da matéria-prima (superior) e do produto da reação de HDO (inferior).



Com a realização da reação de desoxigenação na presença do catalisador Nb, foi observada a completa conversão dos compostos fenólicos metoxilados em diferentes produtos (Figura 1). Conforme ilustrado na Figura 2A, houve a formação de 58,4% de fenóis não metoxilados (53,8% alquilados) e de 31,5% de hidrocarbonetos (21,8% de compostos naftênicos), o que resultou em uma significativa redução do teor de oxigênio do produto, passando de 29,3% para 9,6%. Este fato acarretou um aumento no poder calorífico inferior, de 29,3% para 36,6 MJ/kg, ou seja, um incremento de 41%.

Figura 2. Gráficos da contribuição dos grupos de compostos presentes na matéria-prima (A) e no produto da reação de desoxigenação (B).



Ao comparar a distribuição do número de carbonos presentes na matéria-prima com o produto da reação (Figura 3), observa-se a formação de produtos contendo um maior número de carbonos. Esta mudança pode ser atribuída à baixa atividade de HDO do catalisador, que favoreceu as reações de transquilação, acoplando os grupos CH₃ das metoxiladas aos compostos fenólicos que ainda não foram convertidos em hidrocarbonetos. Esta hipótese pode ser confirmada por meio da análise dos produtos de HDO (hidrocarbonetos naftênicos) que apresentam número de carbonos similares aos da matéria-prima (6 até 9), indicando que a reação de transquilação ocorre lentamente e na presença de compostos aromáticos.

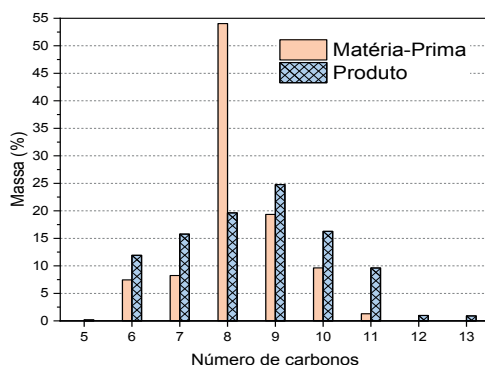
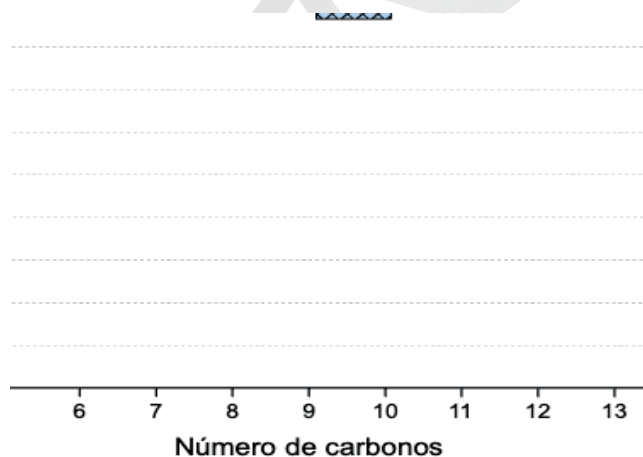


Figura 3. Gráficos da distribuição do número de carbonos presentes na matéria-prima e no produto da reação de HDO.



4 – Conclusões

Os resultados mostram importante avanço na desoxigenação de compostos típicos de bio-óleos de madeiras duras, ricos em siringóis. A utilização do catalisador Nb promoveu 67,8% de desoxigenação da matéria-prima em hidrocarbonetos, com aumento de cerca de 40% de seu poder calorífico. Entretanto, foram observados no produto da reação a predominância de compostos fenólicos alquilados com um maior número de carbonos quando comparado a matéria-prima (C₉+), o que mostra que o processo foi eficiente para promover a desmetoxilação e aquilação, como etapas importantes para se obter biohidrocarbonetos de cadeias maiores a partir de núcleos aromáticos. Embora grande parte destes compostos ainda seja fenólica, estes poderão ser desoxigenados em sua totalidade em uma próxima etapa e serem utilizados como precursores de novos biocombustíveis, como biogasolina e SAF, a partir dessa biomassa.

5 – Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula

de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Ao Departamento de Química/UFMG, CNPq, Capes e ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC/UFMG).

6 - Bibliografia

- [1] Qiu, B. *et al.* Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. Vol. 261. Energy Conversion and Management, **2022**. 115647p.
- [2] Zhang, J. *et al.* Recent advances in the selective catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates to arenes. Vol. 22. Green Chemistry, **2020**. 1072-1098p.



Obtenção de mesoporos do tipo KIT-6 e SBA-16 modificados com óxido de zircônio

Anne Gabriella Dias Santos Caldeira (UERN – annegabriella@uern.br); Brenda Santos de Sousa (UERN – brendasantos@alu.uern.br); Daniele da Silva Oliveira (UFRN/UERN – danieliquimica@hotmail.com); Jefferson Lhankaster Targino Guerra Filho (UERN – jeffersonlhankaster@alu.uern.br)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Neste estudo foi investigado a síntese dos materiais mesoporosos KIT-6 e SBA-16 visando melhorar a atividade catalítica no craqueamento do óleo de dendê para produção de hidrocarbonetos verdes. Para aprimorar essa catálise, foi explorada a inserção de óxido de zircônio (ZrO_2), reconhecido por sua versatilidade, nos suportes mesoporosos. A síntese dos materiais seguiu metodologias previamente estabelecidas na literatura, com adaptações específicas. A impregnação de ZrO_2 pós-síntese foi realizada e confirmada por técnicas de caracterização, como DRX e FRX, revelando a estrutura mesoscópica e a presença de ZrO_2 nos materiais. Testes catalíticos, realizados através de análise térmica (TG/DTG e DSC) demonstraram que os catalisadores Zr/SBA-16 e Zr/KIT-16 exibiram uma atividade catalítica promissora, evidenciando que os catalisadores na presença do óxido de zircônio atuaram positivamente na degradação e/ou volatilização do óleo de dendê. Esses resultados contribuem para o avanço no desenvolvimento de catalisadores eficientes para a potencial produção de hidrocarbonetos verdes para aviação a partir de fontes renováveis.

Palavras-chave: Catalisadores Mesoporosos. Zircônio. Óleo de Dendê. Craqueamento.

2 - Introdução

As pesquisas sobre obtenção e aprimoramento de biocombustíveis ganhou impulso recentemente devido às metas das políticas ambientais. O óleo de dendê, devido à sua composição triglicéridica de ácidos graxos, perenidade e valor energético interessante tem se destacado como matéria-prima para produção de biocombustíveis (KURNIA et. al 2016). Catalisadores como KIT-6 e SBA-16, com sua estrutura tridimensional cúbica e poros seletivos, são importantes para a catálise devido à sua alta área específica. No entanto, a baixa acidez desses materiais exige a incorporação de íons metálicos para promover a formação de sítios ácidos (ZEID, 2012). Este estudo descreve a síntese de KIT-6 e SBA-16 funcionalizados com zircônio para simular o craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de dendê, visando um estudo comparativo.

3 – Objetivos

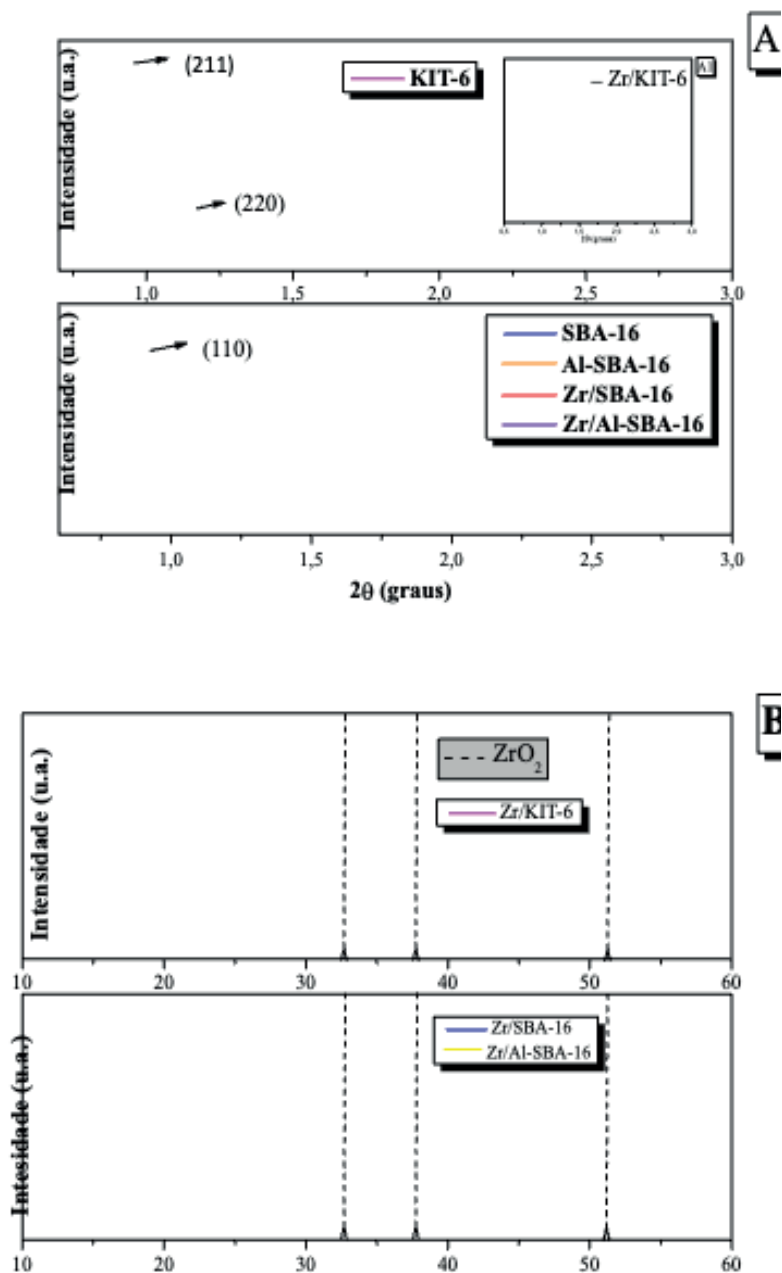
Obter materiais mesoporosos do tipo KIT-6 e SBA-16, modificados com zircônio e comparar a atividade catalítica para degradação do óleo de dendê por análise térmica.

4 - Material e Métodos

As peneiras moleculares KIT-6 e SBA-16 foram sintetizadas seguindo métodos descritos na literatura por Kleitz et. al 2003 e 2006, respectivamente. Na obtenção do aluminossilicato (Al-SBA-16), a metodologia utilizada foi a descrita para o SBA-16, com adaptações e a razão Si/Al foi de 75. Os suportes foram impregnados utilizando a metodologia descrita por PINNA, 1998, sendo inserido 15% e 5% do óxido em relação a massa dos suportes do tipo KIT-6 e SBA-16, respectivamente. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX), e a simulação de aplicação foi conduzida por Análise Termogravimétrica (TG/DTG e DSC).

5 - Resultados e Discussão

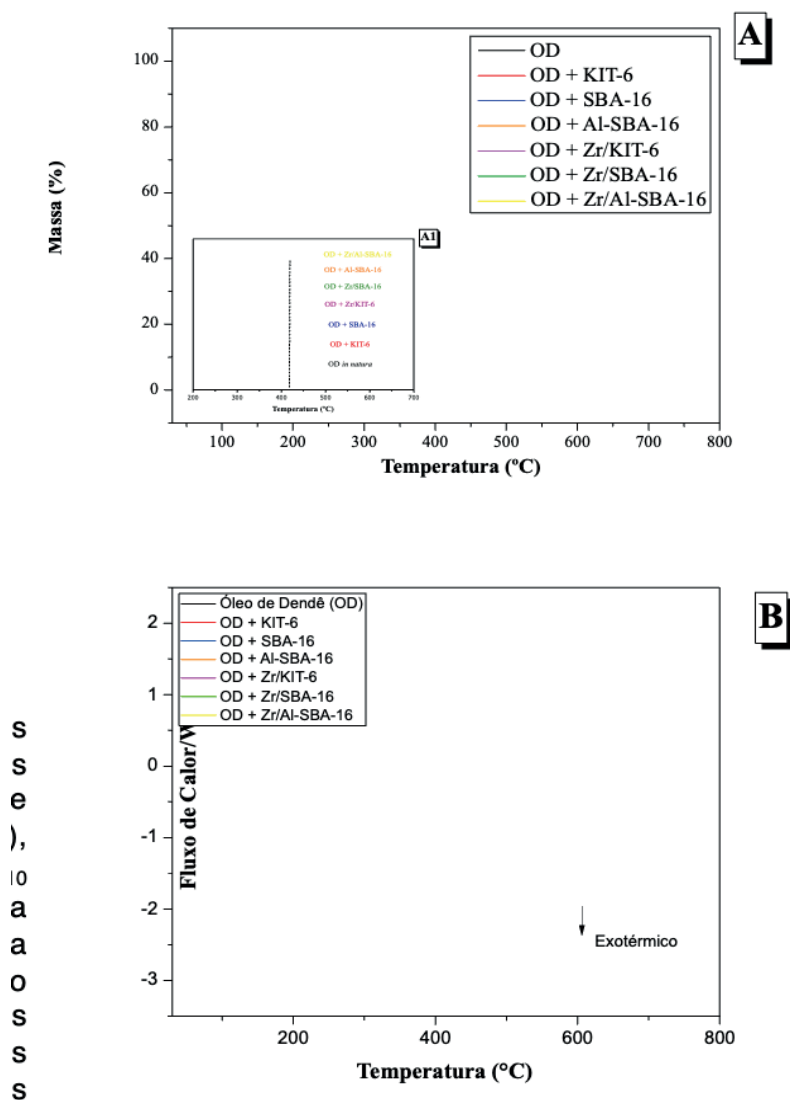
Figura 1 – Difratogramas de Raio-X à baixo (A e A1) e alto ângulo (B).



Pode-se observar na Figura 1A, os difratogramas de Raio X para o KIT-6 com reflexões (211) e (220) que confirmam a organização cúbica de corpo centrado Ia3d (VISUVAMITHIRAN, 2013), enquanto no SBA-16 e Al-SBA-16, a reflexão d110 indicava da formação de materiais mesoporosos dessa família, com padrões indexados à estrutura Im3m. Na Figura 1B, mostra que a funcionalização com zircônio não afeta a estrutura dos materiais, mantendo-se os padrões característicos de material mesoporoso e os materiais contendo Zr não tiveram suas estruturas danificadas.

A técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX) permite quantificar as porcentagens de elementos envolvidos na composição química dos materiais. Assim, os materiais puramente siliciosos KIT-6 e SBA-16 apresentam em sua composição unicamente silício (Si) como esperado. O aluminossilicato Al-SBA-16, apresenta porcentagens de silício e alumínio (Al). Os materiais impregnados com zircônio (Zr) apresentam além das porcentagens típicas, valores referentes ao metal inserido.

Figura 2 – Análises termogravimétricas TG (A)/DTG (A1) e DSC (B) para o óleo de dendê natural e na presença dos catalisadores.



Nos testes catalíticos realizados através da análise térmica, os catalisadores Zr/SBA-16 e Zr/KIT-6 demonstraram uma maior redução na temperatura máxima de degradação do óleo de dendê, indicando uma maior atividade catalítica induzida pela presença do Zr, no gráfico de DSC é possível perceber que os catalisadores desenvolvidos não alteraram o fluxo de calor típico do Óleo de Dendê puro, corroborando o potencial dos materiais modificados.

6 – Conclusões

Os resultados das análises confirmaram a eficácia das sínteses, evidenciados pelas presenças dos índices de Miller característicos do tipo KIT-6 e SBA-16. Além disso, os catalisadores modificados demonstraram uma melhoria significativa na atividade catalítica dos materiais, mantendo a integridade estrutural dos suportes. A síntese e funcionalização das peneiras moleculares, juntamente com sua atividade catalítica otimizada, abrem caminho para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e sustentáveis para a obtenção de hidrocarbonetos verdes para aviação, representando uma rota importante na transição energética global.

7 – Agradecimentos

CNPq, Capes, UERN, LACAM, LAMOp. LABPEMOL, DQ, PPGCN.

8 - Bibliografia

KLEITZ, Freddy *et al.* X-ray Modeling and Gas adsorption analysis of cage-like SBA16 silica mesophases prepared in a F127/Butanol/H₂O system. **Chen. Mater.** V18. P.5070-5079, set. 2006.

KLEITZ, FREDDY; CHOI, SHIN HEI; RYOO, RYONG. Cubic Ia 3 d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. **Chemical Communications**, n. 17, p. 2136-2137, 2003.

KURNIA, Jundika C. *et al.* Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: a review. **Biofuel Research Journal**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 332- 346, 1 mar. 2016.

PINNA, Francesco. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129-137, 1998.

VISUVAMITHIRAN, P.; V. Selective epoxidation of olefins over Co(II)-Schiff base immobilized on KIT-6. **Applied Catalysis A: General**. v. 462-463, p. 31-38, 2013.

ZEID, A. AL-Othman. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, 2012.



Hidrodesoxigenação de ácido Láurico usando catalisadores Pt/Al-SBA-15 visando a produção de bioquerosene

Emerson B. Mogollón (LCHBio, pg54684@uem.br); Pedro A. Arroyo (LCHBio)

Área 2: Processo de produção, rotas tecnológicas e catalisadores

1 - Resumo

A crescente expansão do transporte aéreo apresenta oportunidades para explorar fontes alternativas de combustíveis para aviação não convencionais visando alcançar a sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, foi investigada a produção de combustível para aviação por meio da hidrodesoxigenação hidroisomerização simultânea do ácido láurico, um composto modelo para biocombustível, utilizando catalisadores de platina suportados por Al-SBA-15 em um reator tipo batelada. Os resultados apresentaram uma conversão máxima de 93% do ácido láurico. O produto principal foi o dodecano, formado pela reação de hidrodesoxigenação, seguido de undecano formado pelas reações competitivas de hidrodecarboxilação e hidrodecarbonilação. Ambos compostos apresentaram rendimentos máximos de 54,6% e 37,5%, respectivamente. Os resultados sugerem que as propriedades hydrogenantes da platina, a distribuição do tamanho de poro na faixa mesoporosa, bem como as propriedades ácidas do suporte, são cruciais para determinar a seletividade da reação. Além disso, foi possível identificar compostos isomerizados do dodecano e undecano, com um rendimento de 7,9%. Esses compostos são essenciais para atender às especificações de combustível de aviação quanto ao fluxo em baixas temperaturas e propriedades de baixa temperatura.

Palavras-chave: Bioquerosene; Hidrodesoxigenação; Ácido Láurico.

2 - Introdução

Em 2009 a Organização da Aviação Civil Internacional (ICAO) anunciou um plano que busca uma redução de 50% nas emissões de carbono até 2050 (1). Para solucionar esses problemas e reduzir nossa dependência dos combustíveis fósseis, uma série de tecnologias tem sido certificadas pela norma ASTM D7566 para produzir biocombustíveis. (1,2)

Dentre todas as tecnologias, a mais viável em termos de custos, facilidade de processo e aplicação é o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA sigla da denominação em inglês, Hydro-processed Esters and Fatty Acids) para produzir bioquerosene parafínico.

O processo é realizado em duas etapas consecutivas, a hidrodesoxigenação (HDO) dos compostos lipídicos, seguido de uma etapa de hidroisomerização (HI) dos alcanos lineais.

A hidrodesoxigenação (HDO) tem como função a eliminação das moléculas de oxigênio dos grupos carbóxilos para produzir alcanos lineares e moléculas de água como subproduto. Não obstante, dependendo das condições de operação e do tipo de catalisador, também podem ocorrer reações simultâneas de descarboxilação e descarboxilação, caracterizadas pela remoção do oxigênio mediante formação de (CO₂) ou monóxido de carbono (CO) como subprodutos, respectivamente. (3).

A etapa de hidroisomerização (HI) tem como função de isomerizar os alcanos lineares para melhorar as propriedades do índice de cetano, fluxo a frio, viscosidade e ponto de entupimento do filtro. As rotas anteriores de hidroconversão requerem de catalisadores bifuncionais com funções de hidrogenação/desidrogenação, proporcionadas por um metal, e a função ácida necessária para o craqueamento e a isomerização (2).

Trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa LCHBio evidenciaram que o catalisador Pt/Al-SBA-15 é eficiente em processos de HDO e HI na obtenção compostos hidrodesoxigenado assim como de isômeros

monorramificados centrais à cadeia (3). O anterior devido a uma estrutura mesoporosa que permite a difusão de moléculas voluminosa, assim como a uma distribuição de acidez moderada favoráveis para produção de compostos ramificados sem presença de reações de craqueamento.

Além disso, o uso de matérias-primas à base de cadeias lipídicas curtas é de grande interesse, pois pode evitar a necessidade de uma etapa adicional de hidrocraqueamento seguido de uma destilação para garantir as propriedades estabelecidas pela norma ASTM D7566 (2).

3 – Objetivos

O objetivo do trabalho é a avaliação do catalisador Pt/Al-SBA-15 na reação simultânea de hidrodessoxigenação e hidroisomerização visando a produção de bioquerosene a partir de ácido láurico como molécula modelo.

4 - Material e Métodos

Síntese do catalisador Pt/Al-SBA-15.

A síntese do suporte catalítico, sílica mesoporosa Al-SBA-15 com razão (Si/Al=10), foi realizada conforme a metodologia de síntese de ajuste de pH apresentada por Zanatta, 2016 (3). Razões molares: (1,0 SiO₂: 0,5 Al₂O₃: 0,017 P123: 5,50 HCl: 152,84 H₂O).

O suporte Al-SBA-15 foi impregnado com 0,5% em massa de platina, mediante o método de impregnação via incipiente, utilizando cloreto de tetraaminaplatina Pt(NH₃)₆Cl₂ como precursor do platina.

Caracterização do suporte e catalisador

As propriedades texturais e morfológicas do suporte e catalisador foram avaliadas mediante Difração de raios X, difração a baixo ângulo, espectrometria de absorção atômica, Fisiossorção de N₂ a 77 K e dessorção de Amônia a temperatura Programada (TPD/NH₃).

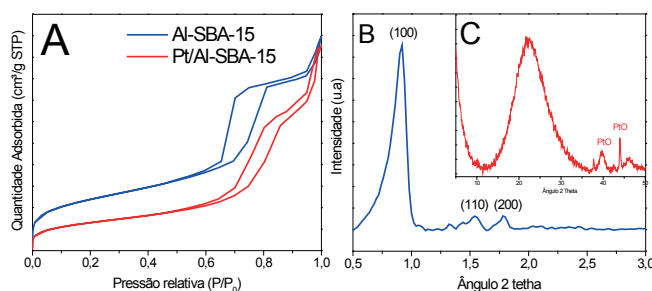
Avaliação catalítica.

Os experimentos catalíticos foram realizados em um reator autoclave batelada de 160 mL, 2 g de catalisador previamente ativado e passivado e 15 g de ácido láurico. Sob condições de 300°C e uma pressão de H₂ de 70 bar durante 20 horas. A identificação dos compostos foi realizada com um cromatógrafo GC-10 Plus com detector (FID) com uma coluna capilar VA-5 (30 x 0,25 mm x 0,25 µm).

5 - Resultados e Discussão

Na figura (1A) pode-se evidenciar que tanto o suporte quanto o catalisador apresentam uma isoterma tipo IV com histereses tipo H1, típica de materiais mesoporosos com poros cilíndricos uniformes.

Figura 1. A) Isotherma de adsorção do suporte e catalisador; B) Difratoograma de raios X a baixo ângulo (SAXS) do suporte; C) Difratoograma do catalisador Pt/Al-SBA-15.



O difratograma da figura (1B) apresenta três picos indexados aos planos (100), (110) e (200), representativo a estrutura de simetria hexagonal 2D com grupo espacial *p6mm* (3). Além disso, no difratograma do catalisador apresentado na figura (1C) é possível identificar os dois picos característicos das espécies PtO impregnadas.

Tabela 1. Propriedades texturais

	SBETa [m ² g ⁻¹]	Dp a [nm]	a(100)b [nm]	mmol NH ₃ c	Razão Si/Al	% Pt
Al-SBA-15	880,1	7,7	10,38	501	10,21	-
Pt/Al-SBA-15	875,3	8,2	10,25	452	10,54	0,52

a Área específica e diâmetro de poro calculada pelo método BET e BJH respectivamente

b Parâmetro de rede para sistema hexagonal calculado $a_0 = (2d(100)) /$

c Sítios ácidos totais. Somatória de sítios fracos, meios e fortes na faixa de (100 – 800°C)

Na tabela 1 evidencia-se uma diminuição dos sítios ácidos totais e na área específica após impregnação da platina. A razão Si/Al não apresentou mudança significativa.

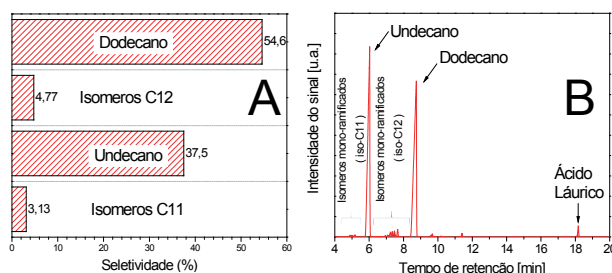


Figura 2. A) Seletividade dos produtos de reação; B) Cromatograma típico do produto da reação de hidrodesoxigenação da molécula modelo de ácido Láurico sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15.

Na **figura 2A**, apresenta a distribuição dos produtos da reação após 20 horas. A conversão foi de 95%. O dodecano é produto principal pela rota de hidrodesoxigenação, seguido de undecano pela rota de descarbonilação. Além disso, houve presença significativa de compostos isomerizados.

4 – Conclusões

Os resultados evidenciaram que o catalisador Pt/Al-SBA-foi ativo na reação de hidrodesoxigenação de ácido láurico, atingindo uma conversão de 95% na formação de dodecano como produto principal junto com a formação de produtos isomerizados. Esses resultados são atribuídos as boas propriedades bifuncionais e texturais do catalisador, e, portanto, torna ele em um catalisador promissor para produção de bioquerosene a partir de óleos vegetais.

5 – Agradecimentos

Agradecimento a fundação araucária e ao programa NAPI.

6 - Bibliografia

- ASTM. (2010). D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. Annual Book of ASTM Standards, 8, 1–16.
- Verma, D., Rana, B. S., Kumar, R., Sibi, M. G., & Sinha, A. K. (2015).
- Zanatta, E. R. (2016).

Estratégias para uma produção sustentável de bioquerosene de aviação a partir da macaúba

Fernanda Carlos Monteiro (UFU, Fernanda.monteiro@ufu.br); Ricardo Reis Soares (UFU); Gustavo Teixeira Spini (UFU)

Área 2: Processos de produção, rotas tecnológicas e catalisadores.

1 - Resumo

Este estudo aborda etapas preliminares para a conversão de resíduos do extrativismo da macaúba para a produção de bioquerosene de aviação por meio da rota ATJ (Alcohol-to-Jet). Diante dos desafios ambientais e climáticos atuais, a busca por fontes de energia sustentáveis e renováveis é constante. Nesse contexto, os biocombustíveis desempenham um papel crucial na redução das emissões de gases de efeito estufa e na mitigação das mudanças climáticas. O bioquerosene de aviação surge como uma alternativa promissora para reduzir a emissão de carbono na aviação. Para suprir a demanda energética de forma econômica e mitigar os impactos ambientais do crescente transporte aéreo, este estudo investiga a produção de bioquerosene derivado do bioetanol de macaúba. A macaúba apresenta alta produtividade de óleo, sustentabilidade no cultivo, baixo impacto ambiental e integração eficaz em sistemas agroflorestais. O bioquerosene resultante pode ser produzido utilizando o óleo na rota HEFA e a biomassa residual nas rotas ATJ e FT, contribuindo assim para a redução das emissões de poluentes em comparação com os combustíveis fósseis.

Palavras-chave: Etanol de Segunda Geração; Bioquerosene de Aviação; Biocombustível; Macaúba.

2 - Introdução

Devido aos desafios ambientais e climáticos, há uma incessante busca por fontes de energia sustentáveis e renováveis. Nesse contexto, a produção de biocombustíveis desempenha um papel crucial na redução das emissões de gases do efeito estufa e na mitigação das mudanças climáticas. Entre os biocombustíveis estudados nos dias atuais, o bioquerosene apresenta uma alternativa promissora para a redução da emissão de carbono no cenário da aviação (Hoang et. al, 2022). Buscando suprir a demanda energética de maneira econômica e mitigar os impactos ambientais decorrentes do crescente número de operações de transporte aéreo no Brasil e no mundo, este estudo se propõe a investigar a produção de bioquerosene de aviação derivado do bioetanol de macaúba (Rocco, 2020).

Para o processo de produção de bioquerosene de aviação existem três principais rotas: a rota HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids) que envolve a produção de bioquerosene a partir de óleos vegetais e gorduras animais, passando por um processo de hidroprocessamento; a rota ATJ (Alcohol-to-Jet), na qual converte o bioetanol em bioquerosene por meio de reações químicas específicas, resultando em hidrocarbonetos adequados para serem utilizados como combustível de aviação e a rota Fischer Tropsch (FT) que produz querosene a partir de resíduos agrícolas e florestais, utilizando uma reação de síntese de Fischer-Tropsch para converter o gás em combustível de aviação (Pinheiro, 2023; Santos, 2022).

Diante nesse contexto, a macaúba emerge como uma promissora matéria-prima para a produção de bioquerosene, destacando-se por sua elevada produtividade de óleo, práticas de cultivo sustentáveis, reduzido impacto ambiental, ampla versatilidade de uso e integração eficaz em sistemas agroflorestais (Bhering, 2009). Adicionalmente, todo o fruto pode ser aproveitado como base para a produção de bioquerosene, com o óleo extraído sendo direcionado para a rota HEFA e a biomassa remanescente após a extração pode ser empregada nas rotas ATJ e FT.

Neste estudo, a estratégia de produção analisada é o processo de produção de bioquerosene de aviação pela rota ATJ. Essa abordagem é fundamental para obter de maneira eficaz um combustível de aviação sustentável,

derivado de fontes renováveis como o bioetanol, o que desempenha um papel significativo na redução das emissões de carbono na aviação.

Para que a macaúba seja convertida em bioetanol e posterior produção de bioquerosene, é necessário passar por algumas etapas como: pré-tratamento organossolve para a retirada de componentes como a lignina, hidrólise enzimática para a conversão da celulose em açúcares fermentáveis e a fermentação, que transforma a glicose obtida na etapa anterior em E2G. Após a produção do E2G, é possível seguir para o processo de produção de bioquerosene a partir do bioetanol (Buffon & Stradiotto, 2019). Assim, o objetivo deste estudo é fornecer uma contribuição à pesquisa sobre a obtenção de E2G a partir da polpa da macaúba e sua subsequente utilização na produção de bioquerosene de aviação (BioQAV) pela rota ATJ.

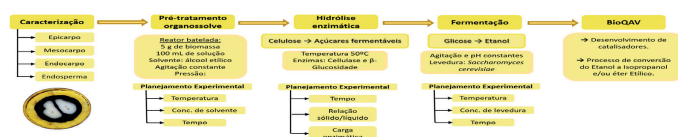
3 – Objetivos

O objetivo deste estudo é identificar os parâmetros ideais no processo de produção de etanol de segunda geração (E2G), proveniente da polpa de macaúba, visando a análise da conversão do bioetanol em bioquerosene de aviação (BioQAV), com ênfase na rota de produção ATJ.

4 - Metodologia

A metodologia empregada no processo de conversão de biomassa em biocombustíveis está ilustrada no fluxograma da Figura 1.

Figura 01 – Processo de conversão de biomassa em biocombustível etanol de segunda geração e bioquerosene de aviação.



5 – Avanços

Etapa 1 - Caracterização da macaúba

Nessa etapa foi realizado a caracterização das biomassas de macaúba (Tabela 1), etapa crucial para compreender suas propriedades e potencial como biomassa, para conversão em produtos de valor agregado.

Tabela 1 – Caracterização da biomassas de macaúba e, relação aos teores de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos em %.

	Mesocarpo	Epicarpo	Endosperma	Endocarpo
Celulose	13,83	20,03	19,68	35,19
Hemicelulose	2,62	6,95	12,72	12,53
Lignina	5,90	28,31	31,00	28,56-
Cinzas	2,66	4,11	4,25	1,55
Extrativos	74,96	38,60	29,29	16,52

Etapa 2 - Organossolve

Na Etapa 2 do estudo, realizou-se o processo de organossolve, uma técnica importante para a deslignificação da biomassa (Tabela 2). As fases sólidas e líquidas obtidas após o pré-tratamento serão caracterizadas em relação a celulose, hemicelulose e lignina, para obter os resultados de deslignificação.

Tabela 2 – Variáveis analisadas em cada corrida e rendimento do processo de organossolve.

Corridas	Temp. (°C)	Conc. (%)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	80	40	20	69,57
2	80	40	60	66,56
3	80	80	20	77,11
4	80	80	60	75,42
5	120	40	20	69,12
6	120	40	60	69,46
7	120	80	20	69,24
8	120	80	60	70,12
9	66	60	40	69,49
10	134	60	40	71,92
11	100	26	40	72,70
12	100	94	40	73,39
13	100	60	6	75,28
14	100	60	74	76,31
15	100	60	40	72,04
16	100	60	40	71,98

Nas próximas etapas, serão conduzidas a hidrólise enzimática (Etapa 3) e a fermentação (Etapa 4), visando converter os componentes lignocelulósicos da macaúba em compostos de interesse, como açúcares fermentáveis e, posteriormente, em biocombustíveis. Na última fase (Etapa 5), será realizada a produção de BioQAv, utilizando os produtos intermediários obtidos nas etapas anteriores. Essas etapas representam uma sequência integrada e crucial para a valorização da macaúba como uma fonte promissora de biocombustíveis sustentáveis e renováveis.

6 – Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG, Companhia Mineira de Açúcar e Alcool – CMAA e RBQAV.

7 - Bibliografia

- BHERING, Leonardo. **Macaúba: matéria-prima nativa com potencial para a produção de biodiesel**. Embrapa Agroenergia (CNPq), 2009.
- BUFFON, Edervaldo; STRADIOTTO, Nelson Ramos. **Electrochemical behavior of hexahydrofarnesol: a contaminant of aviation biokerosene**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 848, p. 113284, 2019.
- HOANG, Anh Tuan *et al.* **Biofuel production from microalgae: challenges and chances**. Phytochemistry Reviews, v. 22, n. 4, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11101-022-09819-y>.
- PINHEIRO, Matheus Lucas. **Produção de bioquerosene de aviação: uma análise comparativa de diferentes processos tecnológicos**. São Carlos, 2023.
- ROCCO, Gustavo Kupas de; HENKES, Jairo Afonso. **Biocombustíveis sustentáveis para a aviação no Brasil**. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 9, n. 4, p. 191-226, 2020.
- SANTOS, Darlan. **Análise econômica de diferentes rotas de produção de combustíveis sustentáveis de aviação, (ProQR)**, Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-combustivel-dofuturo/analise-economica-diferentes-rotas-de-producao-desaf>. Acesso em: 05 de maio de 2024.



ÁREA 3 - CERTIFICAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE DE SAF E LOGÍSTICA

Importância da avaliação das propriedades físico-químicas de combustível para turbina de aviação

Krishnaswamy Rajagopal (UFRJ - raja@eq.ufrj.br); Rafael Charin (LATCA); Ian Hovell (LATCA); Flavio Peixoto Barbosa Lins Jr. (LATCA)

Área 3: Certificação, Controle de qualidade de SAF e Logística

1 - Resumo

O combustível de jato (também conhecido como Querosene de aviação (QAV) tipo Jet A, JetA1 são combustíveis desenvolvidos especialmente para aeronaves com motor a jato. São produzidos segundo as especificações internacionais. É indispensável a definição de padrões e ensaios para garantir a conformidade do QAVs com as regulamentações e normas estabelecidas para segurança e desempenho de aviões a jato. A troca de combustível para uma versão similar, porém, com pequenas diferenças nas propriedades químicas pode provocar instabilidade durante combustão. Foi identificado, o surgimento de um fenômeno chamado *lecquering* nos atuadores movidos a combustível, que ficam nos motores (turbinas), promovendo com o tempo o seu travamento. Estamos interessados em realizar uma pesquisa sobre o tema a fim de identificarmos a causa do *lecquering*, medindo a composição química detalhada de combustíveis. Pequenas diferenças de composição de QAVs, mesmo ficando dentro de especificações de combustível, também podem causar coqueificação. A coqueificação é o acúmulo de depósitos de carbono indesejados no motor, que se formam quando os óleos são submetidos a altas temperaturas do motor. A coqueificação pode bloquear filtros de óleo e tubulações de óleo, limpar, ventilar e alimentar, possivelmente levando a falhas nos rolamentos devido à falta de óleo. Deixar de proteger o motor contra a coqueificação também pode aumentar ainda mais os custos de manutenção devido a substituições mais frequentes de filtros – uma despesa adicional. Se não forem substituídos, os filtros bloqueados podem levar à falha do motor. A composição de lequer e de coque são altamente variáveis, e desconhecidas. Propomo-nos a medir detalhadamente 1. Composição das amostras determinado pela GC incluindo os componentes BTEX. Pontos inicial e final de uma destilação simulada pela GC conforme ASTM D86 e/ou ASTM 2887. 2. Curvas de viscosidade em baixas temperaturas conforme ASTM D7042.

Palavras-chave: *jet Fuels; Lequering; Coking; Composição Química de saf; Viscosidade Cinemática*

2 - Introdução

O combustível de jato (também conhecido como Querosene de aviação (QAV) tipo Jet A, JetA1 são combustíveis desenvolvidos especialmente para aeronaves com motor a jato. São produzidos segundo as especificações internacionais. É indispensável a definição de padrões e ensaios para garantir a conformidade do QAVs com as regulamentações e normas estabelecidas para segurança e desempenho de aviões a jato. Porém a troca de combustível para uma versão similar, porém com pequenas diferenças nas propriedades químicas tinha provocado instabilidade durante combustão. Foram identificadas as causas de instabilidade são *Laquering*, *Coqueamento*, e *Variação de propriedades reométricas com pressão de injeção* Saskia Boeve (Linear *Laquering*, Shell, 07 Jan 2020). A composição de lequer e coque são altamente variáveis, depende de histórico de operação de turbinas; fatores como vazão de combustível, transferência de calor para ambiente de turbinas, a velocidade de avião.

3 – Objetivos

O objetivo de nosso estudo é medir detalhadamente as propriedades físico-químicas de combustível para turbina de aviação (jet fuels - ATF) para garantir a estabilidade dos sustainable air fuels (SAF)

4 - Material e Métodos

Nosso trabalho anterior, com diesel, mostrou a importância que medidas de composição incluindo Benzeno, Toluenos e xilenos (BTEX), comportamento de fase de fluidos com misturas fluidos condensáveis na alta pressão bem como quantidade de componentes C16+ na estabilidade. As amostras de combustíveis com estabilidade e sem estabilidade serem obtidos de companhia nacional aviação que sofreu danos pelo laquering.

Os experimentos realizados no LATCA, em primeira instância, estão discriminados abaixo: 1. Composição das amostras determinado pela GC incluindo os componentes BTEX. 2. Pontos inicial e final de uma destilação simulada pela GC conforme ASTM D86 e/ou ASTM 2887. 3. Curvas de viscosidade em baixas temperaturas conforme ASTM D7042. As composições serão comparadas, visando identificar as diferenças.

5 - Resultados e Discussão

Os resultados iniciais mostram 1. a necessidade de medir a composição detalhada pela cromatografia gasosa, especialmente ciclohexanos, naftenos 2. Classificar a querosene de aviação pela variação de viscosidade nominal com temperatura 3. Programar os métodos de manutenção pelo tipo de combustível.

5 – Agradecimentos

UFRJ pelo apoio nos estudos preliminares.



Thermo-Oxidative stability under High Reynolds number flow: an alternative methodology for the development of aviation kerosene

Jônatas Vicente (UFSC, jonatas.vicente@labcet.ufsc.br); Guilherme D. Martins (UFSC); Mariana T. Martins (UFSC); Andressa C. De Rossi (UFSC); Amir A. M. de Oliveira Jr. (UFSC); Agenor De Noni Jr. (UFSC); Amir De Toni Jr. (UFRGS)

Área 3: Certificação, Controle de Qualidade de SAF e Logística.

1 – Abstract

Aviation fuel (kerosene) is not only employed as energy source for aircraft propulsion, but also plays an important role as coolant and lubricant on various aircraft systems. As a coolant, the fuel undergoes heating and cooling cycles in lines and heat exchangers. Heating of the fuel triggers chemical reactions on liquid phase, and the products of these reactions can contain insoluble chemical species that may react with metal surfaces and form deposits, which increases the risk of clogging valves, filters, and combustion chamber injectors. Thermal stability is the quality of the fuel be subjected to heating periods without presenting expressive degradation. Thermal stability requirements must be met to attain certification for use in existing and new aircraft, resulting in a complex and costly process for the development of new fuels. In this study, the thermo-oxidative stability of Jet A-1 aviation fuel was investigated using the High Reynolds Thermal Stability Test (HiReTS Test). The Reynolds number of the flow varies from 2000 at the inlet of the test section to 14000 at the outlet, which are closer to the application than the conditions of the JFTOT standard test. Tests were carried out for five fuel samples, two of which were deemed thermally stable while the remaining three showed low stability. In conclusion, the method is suitable for evaluating the thermo-oxidative stability of aviation fuels, still using relatively small amounts of fuel, which can be very advantageous during fuel development.

Keywords: Thermal Stability; Thermal-Oxidative Degradation; Hirets Test; Aviation Fuel.

2 – Introduction

The search for alternative aviation fuels is complex, given the issues of flight performance and operating boundary conditions, such as the occurrence of flame extinction, lean blowout, among others (KATTA *et al.*, 2011). However, a major challenge is that the new fuels must be drop-in, i.e., they must be compatible with both older and new engines, as well as with the existing transport and storage infrastructures (BLAKEY *et al.*, 2011).

In addition to being a source of energy for propulsion, aircraft fuels also play a fundamental role as a fluid for cooling of various sub-systems (SPADACCINI and HUANG, 2003). Such use imposes additional requirements, including thermo-oxidative stability.

Fuel's thermo-oxidative instability occurs with exposure to relatively high temperatures, around 300 °C. These high temperatures initiate liquid-phase reactions between the fuel's hydrocarbon molecules, oxygen, and other dissolved chemical species, in a process known as auto-oxidation. These reactions can form insoluble products, which may also react with the heated surfaces, forming deposits (ALBORZI *et al.*, 2019; MAURICE *et al.*, 2011). Insoluble particles that do not adhere to the pipe are carried by the flow and can cause clogging in filters or fuel injector nozzles, compromising burning efficiency, temperature profile in the outlet of the combustion chamber, wear on turbine blades and increase in soot formation (KABANA *et al.*, 2011).

Currently, the standard thermal stability test for certifying aviation fuels is the JFTOT, where fuel flows in the laminar regime within an annular region, with the inner surface being heated. Evaluation involves measuring pressure drop in a filter, coloration, thickness, and composition of the deposits in the test section. In the aircraft fuel system, the flow is typically transitional or turbulent, so the characterization of thermal oxidation under such

conditions is complementary to the results obtained with current methodologies, especially in the development and evaluation of new fuel and biofuel formulations.

3 – Objectives

The aim of this work is the experimental evaluation of the thermo-oxidative stability of aviation fuels based on an enhanced version of the High Reynolds Thermal Stability Test (HiReTS Test), characterized by the HiReTS Number (HN). In this test, fuel samples are considered stable for $HN < 1000$.

4 – Materials and Methods

The fuels evaluated in this work were samples of Jet-A1, commercial aviation fuel currently in the market, with different storage times.

The experimental apparatus employed is based on the Stanhope-Seta HiReTS Tester (ASTM D6811, 2007) modified in respect to the temperature measurement of the test section, fuel pumping system, controls, and data acquisition system.

The HiReTS number, HN, is defined as

$$HN = \sum_{i=1}^N \Delta T_i = \sum_{i=1}^N (T_{max,i} - T_{min,i})$$

where $T_{max,i}$ is the maximum temperature, usually at the end of the test, and $T_{min,i}$ is the minimum temperature, usually at the beginning of the test, measured by an IR camera in position along the external surface of the capillary. The tube has internal diameter of 0.27 mm, length of 150 mm, and the temperature measurements are done on the last 110 mm.

Tests were carried out with a fuel flow rate of 35 ml/min and a fuel outlet temperature of 290 °C

5 – Results and Discussion

Table 1 summarizes the tests conditions such as duration, the use of recirculation, sample volume, the computed HiReTS Number (HN) and the respective classification of stability. The Jet A-1 fuel was used for all five tests, with tests T1 and T2 performed with fresh samples, while tests T3 to T5 were carried out with a year-aged sample. Fresh samples presented HN values representative of thermal stable fuels. The remaining tests showed opposite behavior.

The longer storage time was the decisive factor that favored oxidation of the fuel and consequently reduced the stability of the samples. The final time for tests T3 to T5 was reduced due to the rapid degradation observed, which resulted in the pressure at the tube inlet reaching the maximum pressure allowed and triggering the system shut down.

Number	T1	T2	T3	T4	T5
Time [min]	120	120	30	45	55
Recirculation	No	No	Yes	Yes	Yes
Volume [ml]	5000	5000	700	700	700
HN	438 ± 74	61 ± 10	905 ± 153	266 ± 45	882 ± 150
Stability	High	High	Low	Low	Low

Table 1 - Tests data and results from the Tests (T) developed.

Figure 1 shows the evolution of the temperature difference (ΔT) on the surface of the test as a function of test time for test T1. The external temperature increases as result of the internal deposition of a lacquer film due

to the fuel oxidative thermal degradation. The outlet of the tube experiences the higher deposition. Around the elapsed time of 75 min, an obstruction occurred, followed by an unclogging, causing a temperature fluctuation. After this event, deposit formation continued. Although the formation of a solid film on the internal surface, this fuel sample satisfy the thermal stability requirements.

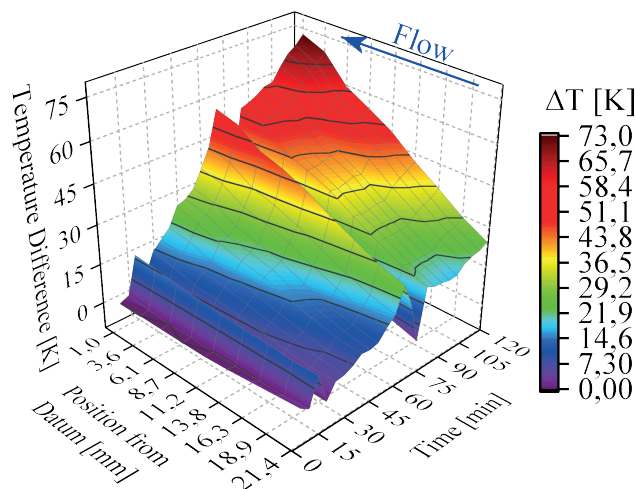


Figure 1 - Temperature difference at the external surface from the test section as function of the position of the reading and time for the Test 1 (T1).

4 – Conclusions

Tests T1 and T2 were conducted over a total time of 120 min, with samples not being recirculated, and the results showed little deposit formation. For Test 1, there was a capillary blockage event, observed by a sudden oscillation in the surface temperature. This test resulted in an HN of 438. The sample in Test 2 proved to be extremely stable, with the thermal effects of deposit formation being of the same order of magnitude as the measurement uncertainties. This test resulted in an HN of 61.

Tests 3, 4 and 5 employed aged and with fuel recirculation. These tests showed greater deposit formation and were interrupted at 30, 45 and 55 min into the test, with HN values of 905, 266 and 882, respectively. The results also showed greater deposition in the intermediate regions of the capillary. A likely cause of this phenomena is the process of oxygen depletion or deposit-forming precursors, due to the high rate of thermal degradation.

The methodology offers valuable results and proved to be an additional tool for the analysis and characterization of aviation fuels.

5 – Acknowledgements

PRH-ANP 45, CNPq, LabCET, POSMEC-UFSC.

6 – Bibliography

- ALBORZI, E.; GADSBY, P.; ISMAIL, M. S.; SHEIKHANSARI, A.; DWYER, M. R.; MEIJER, A. J. H. M.; BLAKEY, S. G.; POURKASHANIAN, M. Comparative Study of the Effect of Fuel Deoxygenation and Polar Species Removal on Jet Fuel Surface Deposition. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 3, **2019**, p. 1825–1836.
- BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, n. 2, **2011**, p. 2863–2885.
- KABANA, C. G.; BOTHA, S.; SCHMUCKER, C.; WOOLARD, C.; BEAVER, B. Oxidative Stability of Middle Distillate Fuels. Part 1: Exploring the Soluble Macromolecular Oxidatively Reactive Species (SMORS) Mechanism with Jet Fuels. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 11, **2011**, p. 5145–5157.

KATTA, V. R.; NEWMAN-LEHMAN, T.; SESHADRI, K.; ROQUEMORE, W. M. Lean blowout limits for JP-8 surrogates and their parent components. *In: 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum, Aerospace Exposition*. Orlando, Florida: AIAA - American Institute of Aeronautics e Astronautics, **2011**.

MAURICE, L.Q.; LANDER, H.; EDWARDS, T.; HARRISON III, W.E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. *Fuel*, v. 80, **2011**, p. 747–756.

SPADACCINI, L. J.; HUANG, H. On-Line Fuel Deoxygenation for Coke Suppression. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 125, n. 3, **2003**, p. 686–692.



Impacto do SAF na formação de biomassa microbiana em querosene de aviação durante estocagem simulada

Sabrina Anderson Beker (UFRGS, sabrinabeker@gmail.com); Marcela Marmitt; Claíssa Nied Peixoto; Helen Cristina dos Santos Hackbart; Rosângela Assis Jacques; Fátima Menezes Bento

Área 3: Certificação, Controle de qualidade de SAF e Logística

1 - Resumo

O querosene de aviação (QAV-1) é mundialmente conhecido por ser um dos combustíveis mais monitorados, especialmente pela suscetibilidade à contaminação microbiana durante a estocagem inapropriada. A matriz energética tem a opção dos combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) cujo foco é a redução das emissões de gases poluentes e a possível substituição de fontes fósseis por renováveis. Dentro da cadeia de distribuição, a qualidade final do combustível precisa ser assegurada e neste sentido, a predição do comportamento do SAF no armazenamento é estratégico. O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do SAF (farnesano: 2,6,10-trimetil-dodecano), QAV-1, dodecano e mistura de QAV-1 e SAF a 10 % na presença de um fungo (*Hormoconis resinae*) e de um lodo biológico (inóculo não-caracterizado) durante armazenamento simulado. Microcosmos contendo meio mineral mínimo, combustível/hidrocarboneto e o inóculo microbiano foram montados e incubados à 30 °C por 40 dias. Foram realizadas medidas de pH da fase aquosa, formação de biomassa e análise cromatográfica (GC-MS) na fase combustível/hidrocarboneto para avaliar a degradação abiótica e biótica. Os resultados indicaram que as maiores reduções de pH e formação de biomassa foram observadas nas condições com querosene (21,4 mg); na mistura com 10 % de SAF (19,8 mg) expostas ao inóculo não-caracterizado e na condição com dodecano (31,22 mg) quando exposto ao *H. resinae*. O maior percentual de degradação foi observado no QAV-1 exposto ao *H. resinae* que apresentou 48,61 %. Não foi observado crescimento microbiano e nem degradação nos ensaios com o SAF puro. Os resultados obtidos alertam para a manutenção dos cuidados rigorosos no monitoramento do querosene de aviação quando receber a mistura com SAF.

Palavras-chave: Querosene de Aviação; Farnesano; saf; Contaminação Microbiana; Armazenamento; Biodeterioração

2 - Introdução

A aviação civil comercial utiliza o querosene de aviação (QAV-1) que tradicionalmente recebe uma atenção especial durante a armazenagem devido a possibilidade de contaminação microbiana. Na última década, os combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) vêm sendo propostos com a missão de reduzir as taxas de emissões de gases poluentes e possibilitar o uso de fontes renováveis. No entanto, ainda não se conhece o impacto da introdução de SAF puro e na mistura com QAV em relação à sua estabilidade, em especial à suscetibilidade ao crescimento microbiano durante o armazenamento desses combustíveis. Os tanques de estocagem de combustíveis podem apresentar acúmulo de água proveniente da condensação do ar, o que por sua vez, pode favorecer o desenvolvimento microbiano. Como consequência ocorre a formação de biofilmes (lodos biológicos) que podem provocar o entupimento de filtros, tubulações, degradação de hidrocarbonetos, biocorrosão, entre outros problemas (Krohn *et al*, 2021; Lobato *et al*, 2023). A predição do comportamento da adição de SAF ao querosene de aviação fornecerá a comunidade usuária o conhecimento sobre como conduzir as ações de manutenção para a garantia da qualidade final.

3 – Objetivos

Acompanhar o comportamento da formação de biomassa e degradação de um fungo e de um consórcio microbiano em SAF (farnesano - 2,6,10 trimetildodecano), QAV-1, dodecano e mistura de QAV-1:farnesano à 10 % (mistura 10 %) em condições de estocagem simulada por 40 dias.

4 - Material e Métodos

Combustíveis e hidrocarbonetos: Foram utilizados QAV-1, farnesano (2,6,10 trimetildodecano) produzido pela rota de hidroprocessamento de açúcares fermentados – isoparafinas sintetizadas (HFS- SIP) enviado pela empresa Amyris, dodecano ≥ 99 % (Sigma-Aldrich®), e a mistura 10 % preparada em laboratório a partir das amostras de QAV-1 e farnesano. Todas as amostras foram esterilizadas através de filtração com membranas de porosidade 0.22 μm .

Microrganismos: Utilizou-se uma suspensão com concentração final de 104 esporos.mL⁻¹ do fungo filamentoso deteriorogênico de querosene *Hormoconis resinae* e 104 UFC.mL⁻¹ de uma amostra de inóculo não-caracterizado representando um lodo biológico formado em condições reais conforme recomendado na Norma ASTM E1259.

Microcosmos: Os microcosmos representam a condição de estocagem simulada e foram montados em frascos de vidro estéreis em triplicata contendo 20 mL de fase aquosa composta por meio mineral Bushnell & Haas (1941), 3 mL de combustível/hidrocarboneto e adição dos microrganismos. Os microcosmos controles foram montados sem os microrganismos e todos foram incubados à 30 °C por 40 dias, na ausência de luz.

Análise microbiológica: A formação de biomassa foi avaliada por meio de técnica gravimétrica. O biofilme formado na interface aquosa/combustível foi coletado em membranas de papel filtro utilizando um sistema de filtração à vácuo. As membranas contendo a biomassa foram pesadas em balança analítica antes e após a filtração e o resultado foi expresso em mg.

Análises químicas: A fase aquosa do experimento foi submetida à avaliação de pH. A fase combustível/ hidrocarboneto foi avaliada quanto à degradação utilizando a análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Para tal, o combustível avaliado foi submetido à extração com hexano e este foi analisado usando um cromatógrafo gasoso Shimadzu QP2010 no modo de injeção split. Para eluir 1 μL de amostra, uma coluna apolar de 60 m (DB5-MS, Agilent Technologies) e gás de arraste hélio foram usados. A coluna foi aquecida de 45 °C a 275 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O alcance de varredura para MS foi m/z 45-500 e os íons extraídos foram usados para quantificar o sinal no modo SIM. Para as amostras de dodecano e farnesano foram construídas curvas de calibração e a quantificação foi feita de forma absoluta. As amostras de QAV-1 e mistura 10 % foram analisadas semi-quantitativamente.

5 - Resultados e Discussão

O *H. resinae* é reconhecidamente um dos fungos mais deteriorogênicos de combustíveis e por esta razão tem sido avaliado em experimentos de biodeterioração, em especial com querosene. Contudo, esse é o primeiro estudo que avalia uma população microbiana proveniente de uma condição real representada pelo inóculo não-caracterizado utilizando o SAF (farnesano). Em termos de biomassa formada, o fungo *H. resinae* apresentou o maior valor na condição com o dodecano (C12) com 31,22 mg ao final de 40 dias (Figura 1). A produção de metabólitos ácidos foi verificada pela redução de 7,2 para 5,5 do pH da fase aquosa com o dodecano (Tabela 1). A mistura 10 % e QAV-1 apresentaram 12,60 mg e 12,55 mg, respectivamente, e redução do pH em ambas amostras.

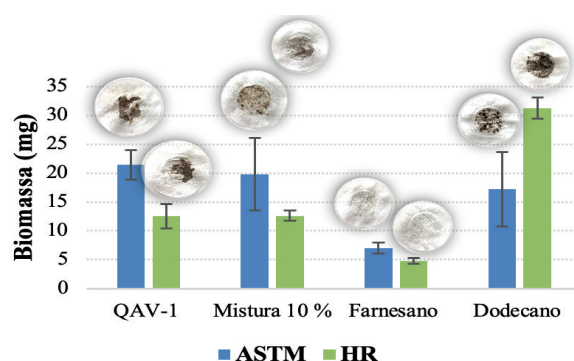


Figura 1. Valores de biomassa formada do inóculo não-caracterizado (ASTM) e *H. resinae* (HR) após 40 dias. Imagens dos filtros contendo a biomassa. Controle do inóculo *H. resinae* em caldo Sabouraud: 81,4 mg.

O inóculo não-caracterizado (ASTM) apresentou o maior valor de biomassa na condição com QAV-1 (21,4 mg) e mistura 10 % (19,8 mg) (Figura 1). Nestas amostras, os valores de pH foram 5,1 e 4,8, respectivamente (Tabela 1).

A análise semi-quantitativa avaliada por GC-MS indicou que a maior degradação observada foi na condição de QAV-1 na presença do *H. resinae*, com 48,61 % em relação ao valor do tempo inicial, seguida do tratamento com o inóculo não-caracterizado ASTM que apresentou um valor de 45,09 % (Tabela 1). A mistura 10 % apresentou uma degradação de 36,57 % na presença de *H. resinae* enquanto que o inóculo não-caracterizado apresentou 13,33 %. O dodecano mostrou uma degradação de 13,24 % pelo fungo isolado e 10 % pelo consórcio. O SAF (farnesano) não foi degradado pelos microrganismos avaliados o que corroborou com os resultados observados de biomassa aos 40 dias. Uma possível explicação para a diferença no crescimento microbiano entre dodecano e farnesano consiste na presença de grupos metila na composição química do SAF, o que pode dificultar o ataque dos microrganismos a este composto. Entretanto, mais estudos devem ser conduzidos a fim de investigar este comportamento.

Tabela 1. Valores das médias dos resultados de pH e degradação aos 40 dias. pH inicial: 7,2.

Tratamento	Inóculo	pH	Degradação total (%)
QAV-1	Sem inóculo	6,6	41,34
	<i>H. resinae</i>	5,9	48,61
	ASTM	5,1	45,09
Dodecano	Sem inóculo	6,6	23,90
	<i>H. resinae</i>	5,5	13,24
	ASTM	6,4	10,00
SAF (Farnesano)	Sem inóculo	6,8	0,00
	<i>H. resinae</i>	6,6	0,00
	ASTM	6,5	0,00
Mistura 10%	Sem inóculo	7,1	41,50
	<i>H. resinae</i>	6,2	36,57
	ASTM	4,8	13,33

Os resultados deste estudo indicaram que o SAF avaliado (2,6,10-trimetildodecano - farnesano) não promoveu o crescimento dos microrganismos avaliados. No entanto, os valores de biomassa indicaram que o QAV-1 e uma possível mistura com SAF promoveu o desenvolvimento microbiano nas condições testadas. Esse resultado inicial destaca que os cuidados e rotinas rigorosas de monitoramento durante a estocagem destes produtos devem ser mantidos.

5 – Agradecimentos

CNPq - Edital 17 Processo N° 405605-2022-6, PPGMAA/UFRGS, IQ/UFRGS, empresa Amyris de São Paulo pela amostra de farnesano, e RBQAV.

6 - Bibliografia

KROHN, I. *et al.* Deep (Meta)genomics and (Meta)transcriptome Analyses of Fungal and Bacteria Consortia From Aircraft Tanks and Kerosene Identify Key Genes in Fuel and Tank Corrosion. *Front. Microbiol.* **2021** 12:722259.

LOBATO, M. *et al.* Behavior of deteriogenic fungi in aviation fuels (fossil and biofuel) during simulated storage. *Braz. J. Microbiol.* **2023**. 54:1603–1621.

American Society for Testing Materials – ASTM E1259 – 10 Standard Practice for Evaluation of Antimicrobials in Liquid Fuels Boiling Below 390 °C.

BUSHNELL, C.D. & HAAS H.F. The utilization of certain hydrocarbons by microorganisms. *J Bacteriol* **1941**.41:654–74.



Calorimetria exploratória diferencial como ferramenta na determinação do ponto de congelamento dos combustíveis de aviação

Virgínia S. C. Pereira (UFMG/LEC, virginiascp@ufmg.br); Poliana C. Lima (UFMG/LEC); Francisca G. L. Rosado (UFMG/LEC); Vânia M. D. Pasa (UFMG/LEC); Paulo J. S. Barbeira (UFMG/LEC)

Área 3: Certificação, Controle de Qualidade de SAF e Logística

1 - Resumo

A redução das emissões de CO₂ é uma realidade no setor aeronáutico, por esse motivo novas rotas de produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) têm sido estudadas. Para garantir a qualidade dos resultados, assim como verificar o potencial do SAF é necessário avaliar propriedades críticas de desempenho do combustível. Considerando a especificidade deste tipo de certificação, os métodos de referência não estão amplamente disponíveis, principalmente nas universidades. Neste trabalho, a relação entre a metodologia de ponto de congelamento manual e a determinação deste por calorimetria diferencial exploratória (DSC), uma técnica mais acessível e rápida, foi estudada. O banco de dados foi composto por 25 amostras com ponto de congelamento entre -40°C e -65°C e o tratamento estatístico mostrou uma relação positiva entre os métodos, com grau de intensidade forte e evidência robusta de correlação linear. Os resultados deste trabalho podem ser utilizados para estimar o ponto de congelamento de produtos reacionais a partir do DSC.

Palavras-chave: Qualidade; Certificação; Ponto de Congelamento; dsc; Combustíveis de Aviação

2 - Introdução

O surgimento da aviação resultou em uma mudança significativa nos meios de locomoção e nas relações comerciais do mundo. Considerando que o setor aéreo é responsável por 12% do CO₂ lançado na atmosfera no âmbito dos transportes (CABRERA e MELO DE SOUSA, 2022) a política de introdução de combustíveis sustentáveis surge como uma alternativa low-carbon para a redução das emissões.

Neste contexto, diversas pesquisas são realizadas para identificar possíveis rotas para a produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs). Assim a introdução de um novo combustível no mercado deve ser acompanhada de um rígido controle de qualidade.

Durante a rotina de desenvolvimento de novas rotas reacionais o pesquisador, de um modo geral, não tem acesso as metodologias normatizadas para a determinação da qualidade do produto. Isto pode ocorrer por diversos fatores como, baixo volume de amostra gerada ou alto custo dos equipamentos devido a sua especificidade e baixa disponibilidade nos laboratórios das universidades. Devido a estes fatores, o estudo de metodologias alternativas para a determinação de propriedades críticas deve ser desenvolvido.

O ponto de congelamento é a temperatura na qual os cristais de hidrocarbonetos formados no processo de resfriamento desaparecem à medida que a temperatura aumenta sob as condições do teste. (ASTM D2386). É uma técnica que exige equipamento específico para análise da amostra assim como requer um analista experiente, uma vez que a determinação é visual. A avaliação desta propriedade é extremamente importante pois o combustível está sujeito a diferentes temperaturas ao longo do voo e a indústria utiliza esta propriedade para avaliar a capacidade de bombeamento em baixas temperaturas (CHEVRON, 2007). Além disso, este conhecimento é importante para avaliar a potencialidade comercial do SAF que estão sendo produzidos (BOEHM *et al.*, 2022)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede o fluxo de calor associado com as transições de fase em função da temperatura e do tempo, gerando dados sobre mudanças físicas que possam envolver processos endotérmicos, exotérmicos e mudanças de capacidade calorífica (ZABARNICK e WIDMOR, 2001).

Neste trabalho, investigou-se o uso de DSC, uma técnica rápida, de baixo custo e fácil acesso, para estudar as transições de fase sólido-líquido a fim de avaliar a correlação com a metodologia de referência para determinação do ponto de congelamento em combustíveis de aviação.

3 – Objetivos

Determinar a correlação entre a metodologia de ponto de congelamento manual e a calorimetria exploratória diferencial como uma ferramenta rápida e acessível na determinação da propriedade a frio de combustíveis de aviação.

4 - Material e Métodos

Um total de 25 amostras de querosene de aviação, obtidas de diferentes origens foram analisadas no Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC-UFMG). Estas foram submetidas ao ensaio de Ponto de Congelamento Manual conforme a norma ASTM D2386-19.

Posteriormente, as amostras que compõem o banco de dados foram selecionadas a partir dos resultados de ponto de congelamento manual. Considerou-se como critério a maior faixa possível de temperaturas (-40 a -65°C) para garantir a robustez do modelo de correlação.

Os dados de DSC, foram obtidos no instrumento da TA Instruments, modelo Q20, na faixa de temperatura de -80 a 20 °C, utilizando cadinho de alumínio fechado, com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂ com vazão constante de 50 mL/min, utilizando o software TA Universal Analysis.

5 - Resultados e Discussão

Os dados de ponto de congelamento manual e por DSC foram organizados no diagrama de dispersão apresentado na Figura 1, em que cada ponto representa, simultaneamente, os valores das duas variáveis para uma mesma amostra.

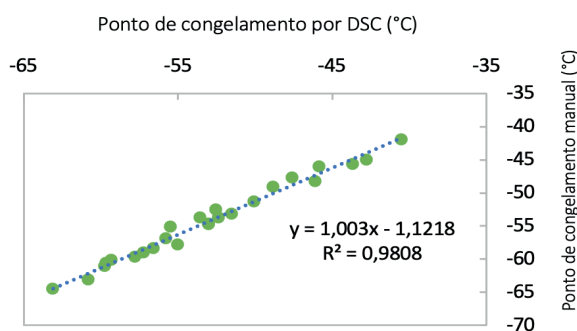


Figura 1 – Diagrama de dispersão dos valores

Observa-se que os pontos estão distribuídos com pouca dispersão ao longo da reta obtida pela regressão linear, demonstrando haver uma correlação positiva entre os dados.

O grau de intensidade da relação linear foi calculado através do coeficiente de correlação de Pearson (r), em que quanto mais próximo de 1 for o valor de r maior o nível de correlação. Para as amostras analisadas obteve-se r igual a 0,9904. Este resultado indica que há uma correlação muito forte entre os dados, corroborando com a dispersão dos dados apresentada na Figura 1.

Para verificar se os resultados encontrados não ocorreram apenas em função de um erro amostral aleatório e que, de fato, estes podem representar a população, aplicou-se um teste de hipótese.

Para os dados apresentados, foi obtido um valor de t calculado de 34,310 que, comparado ao valor tabelado de 2,069 para 23 graus de liberdade e 95% de confiança, demonstrando que existe uma evidência robusta de que as variáveis ponto de congelamento manual e ponto de congelamento por DSC apresentam correlação linear significativa.

O coeficiente angular da reta obtida pela regressão se mostrou unitário e o coeficiente linear de $-1,1^{\circ}\text{C}$ pode ser definido como sendo o bias para essa correlação.

4 – Conclusões

O emprego da calorimetria exploratória diferencial como uma ferramenta acessível e rápida para a determinação do ponto de congelamento de combustíveis de aviação, foi avaliado neste trabalho.

Os resultados estatísticos obtidos mostram uma forte correlação entre os dois métodos, na faixa de -40 a -65°C , com um bias de $-1,1^{\circ}\text{C}$, considerando um intervalo de confiança de 95%.

Desta forma, pode-se utilizar a calorimetria exploratória diferencial para estimar o ponto de congelamento do querosene de aviação, sem a necessidade de um equipamento específico para determinar essa propriedade crítica, de maneira mais rápida e utilizando um volume menor de amostra.

Como perspectivas para ampliação do trabalho pretende-se ampliar o intervalo de temperatura, bem como aplicar o método em misturas de QAV com SAFs, para criar um modelo de dados de maior aplicabilidade.

5 – Agradecimentos

LEC/UFGM, PRH-1.1, ANP, FINEP

6 - Bibliografia

CABRERA, E., & MELO DE SOUSA, J. M. **Use of Sustainable Fuels in Aviation—A Review**. Energies (Vol. 15, Issue 7), 2022.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D2386-19: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels**. Book of standards volume:05.01, 2019.

CHEVRON PRODUCTS COMPANY. **Aviation Fuels - Technical Review**, 2007.

BOEHM, R. C., COBURN, A. A., YANG, Z., WANSTALL, C. T., and HEYNE, J. S. **Blend Prediction Model for the Freeze Point of Jet Fuel Range Hydrocarbons**. Energy & Fuels, 2022.

ZABARNICK, S., & WIDMOR, N. (2001). **Studies of jet fuel freezing by differential scanning calorimetry**. Energy & Fuels, 2001.

Métodos cromatográficos para avaliação de pureza e impurezas do hidrogênio de baixo carbono

Isabela de Melo Mostranges Alves (Inmetro- PPGM, immalves@colaborador.inmetro.gov.br); Cristiane Rodrigues Augusto Chelles Iglesias; Andreia de Lima Fioravante, Viviane Fernandes Mello; Claudia Cipriano Ribeiro; Vanderléa de Souza

Área 1: *Certificação, Controle de qualidade de SAF e Logística*

1 - Resumo

O hidrogênio de baixo carbono desempenhará um papel primordial no processo de descarbonização energética reduzindo as emissões de gases no setor de transporte, armazenamento de energia, bem como na participação em aplicações industriais, tais como na produção de e-SAF sendo usado como uma das matérias primas. Com isso, surge a necessidade de procedimentos padronizados para a comparabilidade entre medições de laboratórios individuais e análises mais abrangentes dos possíveis componentes contidos no hidrogênio. Este estudo tem como objetivo desenvolver métodos analíticos para determinação e quantificação de pureza e impurezas em hidrogênio de baixo carbono de acordo com a Norma ISO 14687:2019, com a utilização das ferramentas metrológicas, como também a produção de Materiais de Referência Certificados, e assim, promover medições confiáveis e precisas, além de garantir a rastreabilidade metrológica no setor produtivo de geração de hidrogênio para sua utilização como combustível de aviação, também conhecido como SAF. Até o momento, misturas gasosas foram produzidas pelo método gravimétrico e estão sendo realizadas verificações analíticas através da cromatografia gasosa com o detector PDHID acoplado à técnica de criogenia para confirmação da concentração produzida e sua utilização no desenvolvimento e validação de métodos analíticos propostos.

Palavras-chave: Hidrogênio de Baixo Carbono; Metrologia; Material de Referência Certificado.

2 - Introdução

O aumento do consumo energético e a limitação de recursos fósseis, traz à tona a necessidade de diversificação de fontes de geração de energia mais limpas. O hidrogênio é uma matéria-prima importante na indústria química e de petróleo. Este gás é muito utilizado como fonte de energia elétrica e na composição de combustíveis, sendo considerado uma grande fonte de energia, e podendo ser produzido a partir de diferentes fontes. Cabe ressaltar seu uso como uma das matérias primas para a produção de e-SAF, que na prática o hidrogênio de baixo carbono pode ser combinado ao dióxido de carbono (CO_2) e convertido em e-metanol, usado para produzir combustíveis substitutos aos fósseis.

Para que exista um mercado global no qual este vetor energético contribua efetivamente para a diminuição das emissões, independentemente de sua origem, é necessário estabelecer um sistema de certificação para o hidrogênio e seus derivados que comprove as características de sustentabilidade do produto, como também o desenvolvimento de Normas que definem metodologias e limites de intensidade das emissões para a pegada de carbono do produto.

A Norma ISO 14687:2019 define a especificação da qualidade do combustível hidrogênio, considerando as fontes renováveis, como pilhas a combustível para uso em áreas diversas. Esta Norma determina os limites de concentrações máximos de possíveis impurezas que podem estar contidas no hidrogênio de baixo carbono, sendo elas: hidrocarbonetos totais, oxigênio, hélio, nitrogênio, argônio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, compostos totais de enxofre, formaldeído, ácido fórmico, amônia e total de compostos halogenados.

Na literatura pouco foi publicado e discutido sobre a análise de determinação e quantificação de pureza e impurezas presentes no hidrogênio renovável. Embora seja uma etapa muito importante para o desenvolvimento do hidrogênio como fonte de energia, somente a produção e purificação de hidrogênio estavam em alta. Com o avanço dos estudos e produção, surge a preocupação e a necessidade de um método analítico validado metrológicamente para determinação e quantificação de pureza e impurezas de hidrogênio de baixo carbono, com

que utilize Materiais de Referência Certificados (MRC), conforme descrito na referida Norma ISO. Cabe ressaltar que não há disponibilidade destes padrões de referência no Brasil e no mundo.

3 – Objetivos

O objetivo principal é o desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação e quantificação de pureza e impurezas existentes no hidrogênio de baixo carbono com o uso de padrões primários desenvolvidos gravimetricamente pelo Inmetro e ferramentas metrológicas.

4 - Material e Métodos

O estudo em desenvolvimento envolve as seguintes etapas:

Etapa 1: Produção de misturas gasosas padrão primário de acordo com a Norma ISO 6142-1:2015.

Etapa 2: Desenvolvimento e Verificação de métodos analíticos de pureza das misturas gasosas produzidas.

Etapa 3: Validação de métodos analíticos.

Etapa 4: Implementação de métodos.

Etapa 5: Certificação de MRC de hidrogênio de baixo carbono.

O equipamento utilizado na análise de impurezas do hidrogênio por cromatografia gasosa é o do Modelo 3800 da Varian acoplado a um detector de descarga de hélio pulsada (PDHID - Pulsed Flame Photometric Detector) alinhado à técnica de criogenia por dióxido de carbono líquido, e o uso de uma coluna peneira molecular (figura 1).

Figura 1: Cromatógrafo gasoso 3800-Varian



5 - Resultados e Discussão

Para analisar algumas das possíveis impurezas contidas no hidrogênio de baixo carbono, foram produzidas cinco misturas gasosas através do método gravimétrico e a realização de diluições para obtenção de uma amostra com concentração em $\mu\text{mol/mol}$ próximas às definidas na Norma 14687:2019. A mistura padrão primário utilizada para a determinação analítica dos limites de quantificação de impurezas em hidrogênio de carbono renovável, independente do uso final do produto, possui os componentes e concentrações mencionadas na tabela 1.

Tabela 1: Amostra Pureza Padrão Primário.

Componentes	Concentração ($\mu\text{mol/mol}$)	Incerteza (%rel)
Argônio	72,59	0,14
Oxigênio	12,04	0,25
Nitrogênio	32,45	0,37
Metano	30,93	0,15
Monóxido de Carbono	12,72	0,16
Dióxido de Carbono	12,81	0,16

Após produção gravimétrica, a verificação analítica da mistura padrão produzida está sendo realizada para hidrogênio, argônio, oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono utilizando o cromatógrafo gasoso 3800 com detector PDHID acoplado à criogenia para separação de argônio e oxigênio. Entretanto, anteriormente foi analisada uma mistura de hidrogênio 6.0 de pureza para determinação do tempo de retenção dos picos cromatográficos dos componentes. Posteriormente, pretende-se utilizar outros detectores para detectar e comparar os resultados analíticos de outros componentes (impurezas) presentes no hidrogênio de baixo carbono, para a finalização da etapa de validação dos métodos analíticos desenvolvidos.

4 – Conclusões

Neste estudo foi apresentada a etapa de produção de padrões primários produzidos gravimetricamente e identificação de impurezas que podem estar presentes no hidrogênio de baixo carbono conforme requisitos da Norma ISO 14687:2019, para posteriormente ser utilizada no desenvolvimento e validação dos métodos analíticos propostos.

A realização de métodos analíticos rastreáveis metrológicamente à MRC é de suma importância na análise confiável da qualidade do hidrogênio de baixo carbono e na posterior comercialização de um combustível com alta eficiência e de baixa emissão de poluentes. Assim, para a quantificação de impurezas contidas no hidrogênio de baixo carbono são necessários métodos de alta confiabilidade, veracidade e precisão, que permitam realizar uma medição com exatidão e ter um resultado de alta qualidade.

Portanto, com o desenvolvimento e validação de métodos analíticos específicos para determinação e quantificação de pureza e impurezas no hidrogênio de baixo carbono utilizando as ferramentas metrológicas, assim como o estudo da viabilidade de desenvolvimento de MRC de hidrogênio e suas impurezas, ainda não desenvolvidos nacionalmente, espera-se mitigar a possibilidade de comercialização de combustível de baixa qualidade, contribuindo no desenvolvimento econômico do combustível renovável, assim como também no processo de transição energética e descarbonização.

5 – Agradecimentos

CNPq e Inmetro – Programa de Pós-graduação em Metrologia (PPGM).

6 - Bibliografia

IFGV ENERGIA. **Hidrogênio de baixo carbono: A importância dos avanços em questões estruturais**, 2023.

MARTÍNEZ, Maria Gonza- lez; ELSADDIKA, Majd; NZIHOU, Ange. Monitoring, analysis, and quantification of hydrogen from biomass and biowaste: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Mar. 2023.

ISO 14687. **Hydrogen fuel quality**. International Organization for Standardization, 2019.

ISO 6142-1. **Gas analysis: Preparation of calibration gas mixtures, Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures**. International Organization for Standardization, 2015.

Cenário da introdução de combustíveis sustentáveis em aeroportos

Nícolas Glanzmann (UFJF); Adilson David da Silva (UFJF); Laís Forti Thomaz (MME, UFG); Amanda Duarte Gondim (UFRN); Fabrício Pablo Virgínio de Campos (UFJF, fabricao.campos@ufjf.br)

Área 3: Certificação, Controle de qualidade de SAF, e Logística.

1 - Resumo

A descarbonização do setor aéreo é fundamental devido aos crescentes desafios relacionados às emissões de carbono e às mudanças climáticas. Este estudo apresenta alguns cenários para a implementação de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF) em alguns aeroportos dos EUA, Europa e Brasil. No Brasil, são apresentados quatro aeroportos, considerando as metas de redução de emissões propostas pelo Projeto de Lei Combustível do Futuro e nos EUA e Europa são apresentados quatro aeroportos que já utilizam o SAF. Foram analisadas as estratégias logísticas de abastecimento desses aeroportos, além de propostas de implementação de misturas de SAF utilizando diversas rotas e matérias-primas. No Brasil, o SAF ainda não é produzido nem comercializado, porém, através do Projeto de Lei, existe a expectativa de um mandato que começa com uma redução de 1% nas emissões a partir de 2027, evoluindo até 10% em 2037. Os cenários estudados indicam que o aeroporto de Guarulhos (GRU) ou o aeroporto Antônio Carlos Jobim (GIG) poderiam reduzir 1% das emissões nacionais operando com SAF durante alguns meses para cumprir a meta anual. Foi observado, também, que diferentes rotas de produção de SAF, utilizando diferentes matérias primas, influenciam no tempo necessário para atingir as metas de redução de emissões. Finalmente, foi constatado que utilizando o mesmo sistema de abastecimento do querosene fóssil, a adoção de SAF nos aeroportos é viável para operações de diversas dimensões e locais, com um impacto logístico mínimo.

Palavras-chave: Aeroportos; saf; Combustível do Futuro; Logística de Abastecimento; Redução de Emissões; Blends

2 - Introdução

O setor da aviação enfrenta desafios crescentes relacionados às emissões de carbono e às mudanças climáticas, impulsionando a busca por alternativas mais sustentáveis. Nesse contexto, os aeroportos desempenham um papel crucial na adoção de combustíveis de aviação mais ecológicos. Este trabalho aborda a viabilidade da implementação de SAF em quatro aeroportos brasileiros de destaque, além de estudar o caso de quatro aeroportos internacionais pioneiros na utilização do novo combustível.

O estudo explora diferentes cenários e estratégias para atender às metas de redução de emissões propostas pelo Projeto de Lei Combustível do Futuro, que estabelece uma redução gradual de 1% a 10% nas emissões geradas por combustíveis de aviação de 2027 até 2037. O SAF é considerado “drop-in”, pois pode substituir o querosene fóssil sem a necessidade de adaptações na infraestrutura dos aeroportos ou nas aeronaves.

Embora ainda não haja produção e consumo de SAF no país, essa característica destaca a viabilidade técnica e logística da transição para combustíveis mais sustentáveis no setor da aviação. Para os aeroportos, isso significa que, quando o SAF estiver disponível, poderá ser integrado facilmente às operações existentes, permitindo uma transição mais suave e eficiente para combustíveis de aviação com menor impacto ambiental.

3 – Objetivos

Explorar cenários de utilização de SAF, provenientes de diversas matérias-primas, nos aeroportos selecionados e analisar possíveis impactos na infraestrutura e logística aeroportuária.

4 - Material e Métodos

Inicialmente, foi estudada a logística de abastecimento dos diferentes aeroportos, considerando as fontes de querosene de aviação e SAF disponíveis e as necessidades de distribuição.

Os cenários de utilização de SAF nos aeroportos foram desenvolvidos com base nos valores de emissão do combustível produzido por diferentes rotas, conforme detalhado na análise do ciclo de vida do CORSIA. A partir desses valores foi calculada a redução de emissões para diferentes “blends”.

Em seguida, esses dados foram utilizados para determinar o tempo de operação necessário com diferentes blends para alcançar diferentes reduções percentuais de emissões nos aeroportos selecionados.

Os dados utilizados foram coletados a partir de visitas técnicas aos aeroportos e de fontes da literatura.

5 - Resultados e Discussão

A tabela 1 resume a logística de abastecimento dos oito aeroportos estudados. O Aeroporto Regional da Zona da Mata (IZA) foi selecionado devido à sua localização estratégica e à presença da plataforma de bioquerosene e renováveis da Zona da Mata, destacando a importância de explorar oportunidades regionais para a produção e utilização de SAF. O aeroporto internacional de São José dos Campos (SJK), foi escolhido pela proximidade com a Refinaria Henrique Lage (Revap) da Petrobras, evidenciando a relevância da integração entre aeroportos e infraestruturas de produção de SAF. Por sua vez, os aeroportos internacionais GRU e GIG foram selecionados por seu porte, localização, significativa demanda de combustível e impacto direto nas metas nacionais de redução de emissões. Em relação aos aeroportos internacionais, foram escolhidos quatro aeroportos nos quais existe um mandato de utilização de SAF ou disponibilidade do combustível para uso opcional.

Tabela 1. Quadro comparativo dos aeroportos, logística de abastecimento e aspectos relacionados ao SAF.

Aeroporto	Refinaria do combustível.	Logística da refinaria até o aeroporto.	Sistema de abastecimento no aeroporto	Disponibilidade de SAF
IZA	Regap	Caminhão-tanque	Caminhão-tanque	Não
SJK	Revap	Oleodutos	Caminhão-tanque	Não
GRU	Revap	Oleodutos	Caminhão-tanque/ Caminhão-bomba	Não
GIG	Reduc	Oleodutos	Caminhão-bomba	Não
SFO	Richmond	Oleodutos	Caminhão-bomba	Sim (26%) ^a
OSL	Rotterdam/ Mongstad	Navio/Trem	Caminhão-tanque	Sim (0,8%) ^b
HEL	Porvoo	Caminhão-tanque	Caminhão-tanque	Sim ^c
AMS	Rotterdam	Oleodutos	Caminhão-bomba	Sim ^c

a. Utiliza blends de 26%. b. Utiliza 0,8% ao ano, mas na prática usa volumes maiores em períodos reduzidos. c. Disponibiliza SAF sob demanda.

Nos Estados Unidos, o Aeroporto Internacional de São Francisco (SFO), em parceria com diversos defensores do SAF, pressionaram com sucesso a *California Air Resources Board* para expandir o *Low Carbon Fuel Standard* (LCFS) para oferecer a inclusão opcional de SAF. Como resultado, desde 2019, o LCFS oferece um incentivo de cerca de US\$1,25 para o SAF em relação ao combustível convencional. Esse incentivo ajuda a equilibrar os custos entre o combustível fóssil e o sustentável, tornando a Califórnia o mercado mais competitivo do mundo para o SAF. A Neste e World Energy são as maiores fornecedoras.

Em 2020, a Noruega se tornou a primeira nação a implementar um mandato de 0,5% de SAF no total de combustível de aviação a ser vendido no país. O Aeroporto de Oslo-Gardermoen (OSL) oferece SAF desde 2014 e, representando 65% do consumo nacional, é capaz de atender sozinho a redução nacional do mandato.

Os Aeroportos de Helsinque-Vantaa (HEL) e Amsterdã Schiphol (AMS), também apresentam disponibilidade de SAF como uma medida de descarbonização, potencializada pela proximidade de refinarias produtoras do

biocombustível em Porvoo e Rotterdam, respectivamente. O aeroporto AMS possui um esquema de incentivos próprio para auxiliar companhias aéreas que desejarem utilizar SAF.

São necessárias soluções contábeis para determinar o volume explorado por cada operador aéreo, como o balanço de massas, uma vez que todas as companhias aéreas têm acesso ao mesmo combustível e percentual de SAF e ainda por utilizar o mesmo sistema de abastecimento.

Os resultados parciais desta análise oferecem uma perspectiva sobre os desafios e oportunidades que os aeroportos brasileiros enfrentam ao considerar a transição para SAF. O primeiro ponto favorável está relacionado à possibilidade de utilização da mesma infraestrutura utilizada pelo combustível convencional para o transporte, estoque e abastecimento de misturas contendo SAF.

Foi observado que, para aeroportos maiores, que possuem oleodutos e abastecimento por caminhões-bomba, blends de até 50% de SAF podem ser misturados diretamente ao querosene no sistema de abastecimento, garantindo que o teor da mistura final permaneça abaixo de 50% e atendendo as especificações da ASTM (*American Society for Testing and Materials*). Em contrapartida, aeroportos menores com abastecimento através de caminhões-tanque trabalham com quantitativos menores de combustíveis e operações pouco complexas e, por isso, poderiam receber caminhões-tanque contendo *blends* de SAF de até 50% sem muita influência nos procedimentos rotineiros.

Os cenários estudados indicaram que, ao utilizar *blends* contendo 40% de SAF produzido pela rota HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*) a partir de sebo animal, cada aeroporto deveria operar por 1,7 semanas para alcançar uma redução de 1% em suas emissões. No caso da utilização desta mesma rota com óleo de soja, seriam necessárias 5,4 semanas, principalmente devido à penalidade associada à mudança indireta no uso da terra decorrente desse cultivo no Brasil, o qual, de acordo com a análise do ciclo de vida, resulta em um processo com maior emissão de gases. Por outro lado, para alcançar a mesma redução de emissões utilizando a rota ETJ (*Ethanol-to-Jet*) a partir de resíduos agrícolas, seriam necessárias 2,4 semanas.

O Aeroporto GRU, como o maior do Brasil, destaca-se por sua capacidade de influenciar as metas nacionais de redução de emissões. Os resultados indicam que, seguindo os mesmos parâmetros de misturas de SAF, o GRU poderia alcançar sozinho uma redução de 1% nas emissões nacionais, operando parte do ano com *blends* de SAF. Apesar de representar uma fração menor do consumo nacional em comparação com o GRU, o Aeroporto GIG também tem o potencial de atender sozinho à redução proposta no projeto de lei para o país como um todo, assim como ocorre com o OSL na Noruega.

4 – Conclusões

Esses resultados demonstram que a implementação de SAF não apenas é viável em aeroportos de diferentes tamanhos e localizações, mas também apresenta baixo impacto logístico nas operações, devido à natureza *drop-in* e a possibilidade de utilização da mesma infraestrutura utilizada pelo combustível convencional para o transporte, estoque e abastecimento de misturas contendo SAF.

5 – Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer à Secretaria Nacional de Aviação Civil, à FAPEMIG e à FINEP.

6 – Bibliografia

ICAO. CORSIA Default Life Cycle Emissions Values for CORSIA Eligible Fuels. ACVAO, 2022.

CNT. Painel CNT de Combustíveis – Querosene de Aviação. Confederação Nacional do Transporte (CNT), 2023.



ÁREA 4 - POLÍTICAS PÚBLICAS E REGULATÓRIAS DE SAF

A implementação de combustíveis sustentáveis para aviação (SAF) nos países BASIC - Brasil, África do Sul, Índia e China

Jefferson dos Santos Estev; Laís Forti Thomaz (UFG, jeffersonestev@ufg.br)
Área 04- Políticas Públicas e Regulatórias de SAF

1 - Resumo

A pesquisa se concentra no estudo sobre Combustíveis Sustentáveis para Aviação (SAF) nos países BASIC (Brasil, África do Sul, Índia e China), impulsionados pelo compromisso global de neutralidade de carbono até 2050. Os países BASIC têm potencial para desenvolver e utilizar SAF, com tecnologias já aprovadas e matérias-primas disponíveis. Este estudo é parte da pesquisa de pós-doutoramento, que está em curso. Para esta análise, três áreas são essenciais: as ações das companhias aéreas, como estão engajadas na mitigação de emissões; a produção de combustível junto à disponibilidade de matérias-primas; e políticas, nacionais de incentivo e metas para o setor, além da política externa na área de aviação civil. A metodologia inclui análises específicas de cada país, visando elaborar um plano de ação global. A pesquisa será qualitativa, envolvendo revisão bibliográfica, dados de produção, relatórios de companhias aéreas, entrevistas e pesquisa documental em órgãos governamentais e da ICAO.

Palavras-chave: saf; Basic; Mudanças Climáticas

2 - Introdução

Em 2015, um marco significativo foi alcançado com a ratificação do Acordo de Paris, para reduzir ou estabilizar suas emissões de gases de efeito estufa (GEE) e evitar um aumento da temperatura acima de 2°C com esforços para limitar esse aumento a 1,5°C. No contexto da aviação civil, embora contribua com aproximadamente 2% das emissões globais, esse número pode chegar a até 5% dependendo da metodologia (Larsson *et al*, 2019). Com mais passageiros e voos, as emissões do setor tendem a crescer. Em resposta a essa preocupação, em 2009, 290 companhias aéreas de 120 países membros da Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) se comprometeram com metas de crescimento neutro de CO₂ a partir de 2020 (Gonçalves, 2017). A Organização da Aviação Civil Internacional (OACI) iniciou negociações para implementação de mitigação, com acordo ocorreu em 2013, para uma eficiência de consumo de combustível em 2% ao ano, até 2020. Em 2022, na Assembleia Geral, os países acordaram para que até 2050 ocorra neutralidade de carbono no setor (ICAO, 2022). Desta forma, devem ser implementadas medidas de mitigação, incluindo melhorias na eficiência operacional, tecnológicas e a transição para os Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF).

3 – Objetivos

O objetivo geral deste trabalho, que é base da pesquisa de pós-doutoramento, é desenvolver um roteiro estratégico para a implementação de SAF nos países BASIC. Isso envolve investigar e identificar as rotas mais adequadas para atender à demanda nacional e auxiliar no cumprimento das metas internacionais acordadas. Para tanto, a pesquisa se propõe a realizar análises detalhadas em três áreas principais: a produção de matérias-primas, considerando sua viabilidade, acessibilidade e potencial de aplicação em cada país; as estratégias das companhias aéreas em relação à transição para combustíveis sustentáveis e suas medidas de mitigação de emissões; e as políticas nacionais, incluindo incentivos econômicos, metas de redução de emissões e posicionamento nas negociações internacionais. Ademais, a pesquisa também visa atentar para o das negociações externas na OACI e explorar outros países, especialmente aqueles mais avançados na implementação de SAF, como os Estados Unidos, Noruega, Suécia e França, para extrair lições aprendidas e boas práticas.

4- Resultados e Discussão

Os países do BASIC estão diante de uma oportunidade significativa para impulsionar a produção e até exportação de SAF, alinhando as suas realidades nacionais e as diversas rotas de produção disponíveis. No Brasil, o Projeto de Lei Combustível do Futuro cria medidas para o setor, onde devem ocorrer reduções em emissões de 1% a partir de 2027, aumentando para 10% até 2037, com aumento gradual da utilização de SAF (MME, 2023). O país destaca-se como um dos principais produtores globais de biocombustíveis, segundo um estudo da RBS (2021), o Brasil tem o potencial de produzir até 9 bilhões de litros de SAF, com a maioria nas rotas ATJ, já que uma posição proeminente como grande produtor de cana-de-açúcar e demais e FT, com biomassa agrícola, florestal e urbana. O país possui um potencial significativo, especialmente na rota HEFA, utilizando óleo de soja e gordura animal (RBS, 2021; Thomaz, Pimental, 2022). Na África do Sul, a utilização de sementes de tabaco Solaris para a rota HEFA e a produção de cana-de-açúcar para as rotas SIP e ATJ representam oportunidades promissoras para impulsionar a indústria de SAF (Bole-Rentel *et al*, 2022). Enquanto isso, a China tem avançado lentamente no seu desenvolvimento, com destaque para a rota HEFA, que utiliza óleo de cozinha reutilizável, o país enfrenta desafios em relação à disponibilidade de matérias-primas e infraestrutura. Porém, tem lançado políticas para incentivar o setor, como o *14th Five-Year Civil Aviation Development Plan*, que visa incentivar uma aviação “verde”, reduzindo o uso de combustíveis e iniciando a utilização de SAF, sobretudo pela produção na estatal SINOPEC (Yiru *et al*, 2022). A Índia também enfrenta desafios relacionados ao suprimento de alimentos e produção de biocombustíveis, tem potencial na rota HEFA com reutilização de óleo e com o etanol, com a redução da exportação, com menor importação de petróleo (India, 2024).⁵

5 – Conclusões

A produção e utilização de SAF depende dos fatores domésticos de cada país, da disponibilidade de matéria-prima. Os países BASIC possuem grande potencial, sobretudo Brasil, China e Índia. Porém, as políticas nacionais para o tema são poucas, o que indica não urgência, mas sim projeções futuras. Com metas para 2027 e neutralidade em 2050, estes países devem acelerar os estudos, produção e utilização de SAF, já que possuem capacidades domésticas, reduzindo emissões do setor.

5 – Agradecimentos

Agradecemos ao CNPQ e FAPPEG, pela bolsa de Pós Doutorado: 202310267000795.

6 - Bibliografia

International Civil Aviation Organization, States adopt net-zero 2050 global aspirational goal for international flight operations, *The International Civil Aviation Organization*, October 7, 2022.

INDIA. Road Map for Ethanol for India. *Ethanol for India*. 2024.

GONÇALVES, V. Climate Change and International Civil Aviation Negotiations. *Contexto Internacional*, 39, 2017.

LARSSON, J; ELOFSSON, A; STERNER, T; ÅKERMAN, J. International and national climate policies for aviation: a review. *Climate Policy*, 19:6, 787799, 2019.

RSB. Feedstock Availability for Sustainable Aviation Fuel in Brazil: Challenges and Opportunities. *Roundtable on Sustainable Biomaterials*, 2021.

THOMAZ, L.; PIMENTEL, C. Estudo sobre governança e políticas públicas de incentivo à produção de combustíveis sustentáveis de aviação. *ProQR Combustíveis Alternativos sem Impactos Climáticos*, 2022.

MME. Governo entrega Projeto de Lei do Combustível do Futuro. **Ministério de Minas e Energia do Brasil**. Set 14, 2023.

Yiru, Lei, Ping, Qianyu and Jixing, The Present And Future Of Sustainable Aviation Fuels In China, p.64; Deloitte. Sustainable Aviation Fuels (SAF) in China Checking for Take-off., 2023, p.64

Percepção de risco na consolidação do mercado de combustíveis sustentáveis de aviação no Brasil

Juliane Natalizi (UFRJ, juliane@eq.ufrj.br); Yordanka Reyes Cruz (UFRJ)

Área 4: Políticas públicas e regulatórias de SAF

1 - Resumo

A jornada rumo à energias sustentáveis é destaque no discurso global, com foco especial no papel dos biocombustíveis na mitigação dos impactos ambientais. *Sustainable Aviation Fuel* ou SAF é o termo mais utilizado na indústria da aviação para descrever combustíveis de aviação certificados como sustentáveis e não baseados em fósseis. Este trabalho consolida uma análise da percepção de risco de especialistas em aviação no Brasil diante da emergente transição para SAF, frente ao desafio da descarbonização da aviação civil, que responde por uma parcela significativa das emissões globais de gases de efeito estufa. Utilizando uma pesquisa realizada com 24 especialistas do setor, o estudo estratifica a incerteza na consolidação do setor e examina a percepção dos riscos associados a fatores como regulamentações, custos de matérias-primas e infraestrutura logística. Os resultados revelam um otimismo cauteloso e uma maior percepção de risco associada à estabilidade regulatória e ao desenvolvimento de novas matérias-primas. Os consensos também apontam para a importância crítica de incentivos, da facilitação do financiamento e da diminuição da diferença de custos em relação ao QAV para a viabilidade econômica e sustentabilidade do setor.

Palavras-chave: saf; Risco; Percepção; Brasil; Regulatório

2 - Introdução

A descarbonização da aviação civil é considerada uma área de grandes desafios, nos quais se incluem a forte dependência de combustíveis fósseis e a natureza internacional do setor. A aviação civil é responsável por cerca de 2,6% das emissões antropogênicas e 12% das emissões do setor de transporte¹ e espera-se que a demanda por viagens aéreas continue crescendo globalmente a uma taxa média de 3,4% a.a. até 2040². Assim, o uso de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF) é apontado como a principal estratégia para redução de emissões do setor³.

Atualmente, não há produção comercial de SAF no Brasil, mas o ProBioQAV, dentro do Programa Combustível do Futuro, e o CORSIA são citados como *drivers* de demanda futura por SAF, apesar de ainda carregarem diversos pontos de incerteza.

3 – Objetivos

Este estudo tem como objetivo apresentar e avaliar as percepções de especialistas brasileiros sobre os riscos associados à implementação de SAF no setor de aviação, com foco principal em identificar e analisar os elementos críticos que influenciam a percepção de risco.

4 - Material e Métodos

Em janeiro de 2024, realizou-se uma pesquisa de opinião envolvendo 24 especialistas do setor de aviação brasileiro, utilizando um questionário online dividido em quatro partes. A primeira seção do questionário destinava-se a identificar a área de especialização do respondente, por meio de uma pergunta aberta. Na segunda seção, os especialistas avaliaram a incerteza quanto à consolidação do setor numa escala de 1 (consolidação

certa do setor) a 5 (alta incerteza na consolidação). A terceira parte focava na percepção dos riscos associados a variáveis críticas, incluindo regulamentações, custos de matérias-primas e infraestrutura logística. A quarta e última seção oferecia espaço para justificativas ou comentários adicionais. Os dados coletados foram categorizados em três principais áreas de atuação: “Comercialização de Combustíveis” (9 respostas), “Pesquisa e Desenvolvimento” (6 respostas) e “Regulatório e Estrutura” (9 respostas).

5 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a percepção de incerteza geral em relação à consolidação do setor de SAF no Brasil, segmentada por grupo de especialização. Todos os grupos indicaram níveis médios moderados, revelando um otimismo cauteloso sobre o setor. Em particular, o grupo de “Comercialização de Combustíveis” identificou o nível médio mais alto (3,22), notadamente mais cauteloso, enquanto o grupo de “Regulatório e Estrutura” apresentou a média mais baixa de 2,44, o que pode refletir uma confiança maior nas estruturas regulatórias propostas.

Tabela 1 – Percepção de incerteza geral por grupo.

Grupo	Média
Comercialização de Combustíveis	3,22
Pesquisa e Desenvolvimento	2,83
Regulatório e Estrutura	2,44

A percepção de risco moderada é coerente com o período em que a pesquisa foi conduzida, que coincidiu com a espera pela aprovação do Projeto de Lei 4516/23 pela Câmara dos Deputados (que ocorreu em março de 2024), apesar de já existir uma estrutura legal (Lei nº 14.248, sancionada em novembro de 2021). Além disso, é importante considerar fenômenos com a tendência central, onde os respondentes evitam escolher opções extremas em uma escala de avaliação, potencialmente atenuando a percepção de risco ou otimismo extremos.

A Figura 1 ilustra a percepção média de risco em relação às diferentes variáveis. “Estabilidade regulatória”, “desenvolvimento de matérias-primas” e “preço do QAV” foram as variáveis associadas à maior percepção de risco, enquanto “aceitação social do produto” e “desenvolvimento de tecnologias alternativas” obtiveram as menores médias. A percepção de risco em relação às variáveis foi significativamente superior à percepção de risco geral do setor. Por fim, notou-se grande disparidade em relação aos grupos de especialidade, com a área de Comercialização de Combustíveis geralmente atribuindo a maior pontuação de incerteza às variáveis sugeridas.

Figura 1 – Pontuações médias atribuídas a diferentes variáveis.



As principais disparidades entre os grupos foram notadas em relação às variáveis: “preço dos créditos de carbono” (+1,55 pontos entre Comercialização e Pesquisa e Desenvolvimento), “preço do óleo de soja” (+1,78 entre Comercialização e Regulação e Estrutura) e “Desenvolvimento de matérias-primas alternativas” (+1,12 entre Comercialização e Regulação e Estrutura).

Além das variáveis propostas, outros fatores mencionados pelos especialistas foram:

- A saúde financeira das companhias aéreas;
- Redução de consumo de combustível em função de ganhos de eficiência das aeronaves;
- Aumento dos custos das matérias-primas, acirrando a competição e causando cancelamento e/ou atrasos de projetos;
- O modelo de Book & Claim - discutido como uma maneira de potencializar a comercialização do SAF, especialmente em mercados externos, apesar das complexidades de rastreamento e regulamentação.

4 – Conclusões

Percebe-se um otimismo cauteloso sobre o futuro do SAF no Brasil, condicionado, sobretudo, ao fortalecimento do quadro regulatório e ao suporte governamental. Esse resultado era esperado, uma vez que a política pública desempenha um papel fundamental para viabilização da produção de SAF, visto que nenhuma rota de síntese é economicamente viável sem incentivos atualmente. Os consensos ainda apontam que o sucesso do setor dependerá do acesso estratégico a incentivos e mecanismos de financiamento, da diminuição da diferença de custos em relação ao QAV e da diversificação das fontes de matéria-prima no Brasil.

5 – Agradecimentos

CNPq, Capes, IQ/UFRN, LCP, UFRN, LCL, RBQAV, PPGCEP.

6 - Bibliografia

- [1] B. H. H. Goh, C. T. Chong, H. C. Ong, T. Seljak, T. Katrašnik, V. Józsa, J.-H. Ng, B. Tian, S. Karmarkar and V. Ashokkumar, **Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bio-resources** Energy Conversion and Management, 2022, 251, 114974.
- [2] IATA. **Annual review** 2023. 2023. International Air Transport Association. 79th Annual General Meeting and World Air Transport Summit, Istanbul, Türkiye. Disponível em: <<https://www.iata.org/contentassets/c81222d-96c9a4e0bb4ff6ced0126f0bb/annual-review2023.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2023.
- [3] IATA, **Developing Sustainable Aviation Fuel (SAF)**, 2023, Disponível em: <<https://www.iata.org/en/programs/environment/sustainableaviation-fuels/>>. Acesso em: 12 jun. 2023.

Análises físico-químicas para controle de qualidade de bioquerosene: uma abordagem econômica

Felipe E. de Lima (IFSP-Matão, felipe_edilino@outlook.com); Camila F. Amantino (IFSP -Matão); Aristeu G. Tininis (IFSP -Matão);

Área 4: Políticas públicas e regulatórias de SAF:

1 - Resumo

Devido a intensificação do setor de aviação em parâmetro mundial, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) destaca a importância da obtenção de um bioquerosene de aviação (BioQAv) que seja uma alternativa total ou parcial do querosene de origem fóssil (QAv). Em 2014 foi autorizado pela ASTM International a adição de até 10% (m/m) de bioquerosene em querosene de origem fóssil para voos comerciais e em 2020 essa taxa aumentou para 50% (m/m) para bioquerosenes obtidos a partir de óleos e gorduras, o que fez com que a busca por rotas alternativas de bioquerosene se intensificasse no meio científico/empresarial (ASTM D7566-20a, 2020). Todavia, este biocombustível precisa passar por um detalhado processo de análise e caracterização antes de ser lançado ao mercado, o que envolve o emprego de técnicas analíticas de alto calibre e alto custo. Neste trabalho foi realizado um compêndio das técnicas físico-químicas mais empregadas na análise de bioquerosenes e misturas de QAv/BioQAv, direcionando os resultados para técnicas com baixo custo, mas que tenham máxima eficiência no controle de qualidade e na caracterização.

Palavras-chave: Bioquerosene; Controle de Qualidade; Análises Físico-Químicas; Vantagem Econômica.

2 - Introdução

O termo bioquerosene refere-se a um biocombustível obtido através de matérias-primas de fonte renovável como óleos vegetais, resíduos orgânicos e algumas gorduras animais (BOEIRA, 2022, p.25). De acordo com a lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011, é uma alternativa promissora para combustíveis de aviação de origem fóssil devido ao seu alto potencial de reduzir as emissões de carbono (REYNOL, 2007).

Para ser aprovado e comercializado, este composto precisa passar por um profundo processo de análise e caracterização, normalmente realizado por equipamentos analíticos de alto custo e com acesso limitado (GONÇALVES, et al., 2019). Diante disso, há-se a necessidade de procurar maneiras alternativas de se caracterizar os bioquerosenes maximizando a eficiência e o custo-benefício.

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é contextualizar as técnicas físico-químicas de baixo custo para análise de bioquerosene, bem como avaliar os custos relacionados ao controle de qualidade e viabilidade de um biocombustível e desenvolver novas estratégias para otimizar a economia nas análises sem comprometer a integridade do produto.

4- Material e Métodos

Para a elaboração desse trabalho foi realizada uma revisão na literatura técnica/científica no que corresponde a análises físico-químicas de bioquerosene, análise de custos associada ao controle de qualidade, incluindo equipamentos, reagentes e mão de obra, otimização de custos através da preparação de técnicas mais eficientes de análise e automação de processos.

5 - Resultados e Discussão

As propriedades físico-químicas dos bioquerosenes de aviação são fatores intrínsecos para definições de dimensionamento de vasos e de outros equipamentos da turbina (JERONIMO; FERNANDES; BALBINO, 2012) e fornecem informações vitais para o manuseio dessas espécies.

Frente com os dados da literatura no que diz respeito as análises de qualidade e caracterização do bioquerosene, destaca-se a predominância do uso de técnicas robustas e sofisticadas como GC-MS, RMN, HPLC, etc., entretanto, as principais exigências de qualidade para o mercado de bioquerosenes são (PETROBRAS, 2014): assegurar autonomia de voo proporcionando uma queima limpa e livre de resíduos; escoar em baixas temperaturas; ter estabilidade química e térmica; deve ser compatível com a composição da turbina; ausência de turbi- dez e sedimentos; ausência de água; oferecer segurança no manuseio e estocagem. Diante desses padrões de qualidade, nota-se a preferência pela utilização de análises físico-químicas com menor custo, porém sendo de grande valia para a caracterização de um bioquerosene.

A técnica que apresenta maior incidência nos casos da literatura é a densidade do biocombustível. É realizada, geralmente através de um densímetro digital e revela informações intrínsecas sobre o BioQAv a respeito da eficiência energética e o volume de combustível necessário na combustão (IHA, *et al.* 2019).

Ainda no contexto da densidade, uma outra propriedade físico-química derivada seria o volume molar específico (SANDLER, 1989). Refere-se a o valor do volume ocupado por um mol de BioQAv em condições padronizadas de temperatura e pressão e pode ser calculado pela equação (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

$$V_m = \frac{1}{\rho \cdot M}$$

onde:

V_m é o volume molar (m^3/mol)

ρ é a densidade do bioquerosene (Kg/m^3)

M é a massa molar do bioquerosene (Kg/mol)

Uma outra análise observada com alta incidência foi o índice de acidez (I.A). Este procedimento refere-se a uma titulação ácido base utilizando KOH para determinar o número de ácidos graxos livres presentes (GONÇALVES, 2011; BRASIL, 2009). O resultado dessa análise revela informações a respeito da composição química e caracterização dos bioquerosenes. (CORRÊA, 2014).

No que refere-se a presença de água no biocombustível, uma técnica comumente empregada é o teor de umidade que revela em porcentagem a quantidade de água presente na amostra (LIMA LUIZ, 2023). Esta análise é realizada por um equipamento analítico capaz de aquecer uma alíquota da amostra e verificar por perda de massa a quantidade de água presente (IHA, *et al.* 2019).

Uma alternativa altamente eficaz e barata é o índice de refração (n). Consiste em mensurar a interação da luz com o material analisado e, para cada mistura de bioquerosene/querosene existe um valor específico a ser encontrado (CAPELA TL, *et al.* 2018). O IR revela informações a respeito da composição, pureza, adulterações e qualidade no processo produtivo.

O ponto de Fulgor também é utilizado para análises físico-químicas. Refere-se a uma propriedade térmica do bioquerosene em que encontra-se a temperatura mínima em que os vapores liberados pelo aquecimento do combustível entra em combustão (ARAUJO, 2014). Durante a análise em um aparelho de fulgor, o componente é aquecido gradativamente até observar uma pequena chama na parte superior do recipiente. Cada composição terá uma faixa de temperatura diferente, o que ajuda na caracterização do composto.

4 – Conclusões

O conhecimento das propriedades físico-químicas de bioquerosenes tem alto impacto significativo durante o processo de análise e caracterização. Devido a tais propriedades e os parâmetros internacionais de qualidade, é possível fazer uma caracterização excelente desses compostos utilizando técnicas físico-químicas menos robustas e com um maior custo-benefício, mas sem alterar a integridade do produto. Diante disso, nota-se a

importância de utilizar Normas e Parâmetros confiáveis e atualizados para a caracterização com menor custo de um bioquerosene.

5 – Agradecimentos

RBQAV, IFSP – Câmpus Matão.

6 - Bibliografia

RAFAELA, I. *et al.* AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MISTURAS DE BIOQUEROSENE COM QUEROSENE DE AVIAÇÃO VISANDO CONTROLE DE QUALIDADE. [s.l: s.n.].

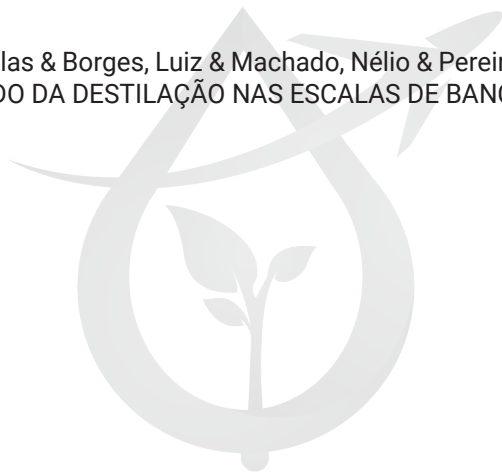
Gonçalves, Idila & Queiroz, Ana & Andrade, Luciana & Sebrao, s & Rajagopal, Krishnaswamy. (2019). PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E VOLUMÉTRICAS DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO E DO BIOQUEROSENE.

CORRÊA, O. A.; ALMEIDA, H. S.; SANTOS, M. C.; EID, J. G.; MOTA, S. A. P.; SANTOS, J. H. M.; SANTOS, M. L.; MACHADO, N. T.; “ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE VIA CRAQUEAMENTO TÉRMICO CATALÍTICO DE MATERIAL LIPÍDICO DE CAIXAS DE GORDURA DO RU-UFPA”, p. 7207-7214 .

OLIVEIRA, V. F. DE. Estudo da obtenção de bioquerosene a partir da destilação molecular de biodiesel de babaçu.

BOEIRA, A. C. S. Síntese e caracterização de bioquerosene com ênfase no desenvolvimento de método analítico para a determinação de elementos-traço por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama.

Santos, Marcelo & Castro, Douglas & Borges, Luiz & Machado, Nélio & Pereira, Anderson. (2018). CARACTERIZAÇÃO DO BIOQUEROSENE OBTIDO DA DESTILAÇÃO NAS ESCALAS DE BANCADA E PILOTO.



Aumento na produção e desenvolvimento de políticas públicas relacionadas aos Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) desde a implementação do programa CORSIA

Gabriel R. Almeida (IFSP-Matão); Camila Fernanda Amantino (IFSP-Matão, camila.amantino@gmail.com); Aristeu Gomes Tininis (IFSP-Matão)

Área 4: Políticas públicas e regulatórias de SAF.

1 - Resumo

Este estudo investiga o desenvolvimento de políticas públicas e o aumento na produção de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) após a implementação do programa CORSIA pela Organização de Aviação Civil Internacional (ICAO) em 2018, que visa neutralizar as emissões de gases do efeito estufa (GEE) atribuídas ao setor de aviação. O trabalho tem como objetivo analisar a evolução dessas políticas e a expansão na produção de SAFs a nível global. A metodologia adotada consistiu na revisão bibliográfica de artigos acadêmicos e análise de documentos legislativos que detalham a implementação e os efeitos das políticas de SAFs em diferentes regiões. A pesquisa identificou que, desde o lançamento do CORSIA, houve um aumento significativo na produção de SAFs, subindo de 15 milhões de litros em 2018 para 625 milhões de litros em 2023, e uma série de novas políticas públicas foram adotadas para promover seu uso. Contudo, os SAFs ainda compõem apenas uma fração menor do combustível utilizado na aviação comercial. O estudo sugere que, apesar dos avanços observados, são necessárias políticas mais incisivas e incentivos econômicos para acelerar a transição para combustíveis renováveis na aviação mundial.

Palavras-chave: Setor de Aviação; Organização de Aviação Civil Internacional; Gases do Efeito Estufa.

2 - Introdução

Cerca de 2,6% das emissões dos GEE no mundo são atribuídas ao setor de aviação (Escalante, 2019). Visando a mitigação dessas emissões, é estabelecido em 2018 o programa *Carbon Offsetting na Reduction Scheme for International Aviation* (CORSIA), da Organização de Aviação Civil Internacional (ICAO). Buscando atingir as metas estabelecidas pelo programa, diversos países ao redor do mundo estudam a implementação de políticas públicas que aumente o percentual do uso de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) dentre os combustíveis utilizados no setor (Velarde, 2019).

3 – Objetivos

Analisar a implementação de políticas públicas a respeito dos Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) ao redor do mundo, tal como o aumento na produção global desses combustíveis, após a implementação do CORSIA.

4 - Material e Métodos

Para elaboração do presente trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica em artigos acadêmicos relacionados ao tema, e pesquisas em páginas que continham informações das legislações vigente a respeito da implementação das SAFs ao redor do mundo.

5 - Resultados e Discussão

O programa CORSIA iniciou com uma fase de monitoramento no biênio de 2019-2020, envolvendo companhias aéreas que reportaram suas emissões de CO₂ em voos internacionais, estabelecendo uma linha limite de emissões de GEE (Rodrigues, 2021). No Brasil, a ANAC foi a responsável pela coleta e envio desses dados à ICAO (ANAC, 2018). O objetivo inicial do programa é manter as emissões abaixo dessa linha até 2035 para neutralizar o crescimento das emissões a partir de 2020. A fase piloto do CORSIA, que vai de 2021 a 2026, e envolve a participação de países voluntários. E a segunda fase, obrigatória para todos os países-membros da ICAO, a partir de 2027 (Rodrigues, 2021).

A partir da implementação do CORSIA, 20 políticas públicas relacionadas as SAFs já foram adotadas ao redor do mundo, e outras 13 estão em desenvolvimento e/ou sob análise (Tabela 1). As políticas estão divididas em sua maior parte em mandatórias (18) e incentivos econômicos (9) (ICAO, 2024). Atrelado a isso, observa-se crescimento significativo na produção de SAF no mesmo período, tendo aumentado de 15 milhões de litros em 2018 para 625 milhões de litros em 2023 (Tabela 2), representando um aumento de mais de 4000% (EGA, 2024). Apesar do aumento significativo, a quantidade de SAFs produzida em 2023 representou menos de 0,2% do combustível utilizado na aviação comercial no mesmo ano (IATA, 2023).

Continente	A. do Norte		A. do Sul		Europa		Ásia		Oceania	
Nº políticas	8	1	2	1	5	8	4	2	1	1
	Adotadas									
	Em desenvolvimento									

Fonte: ICAO, 2024.

Ano	2018	2020	2022	2023
Produção (milhões de litros)	15	190	450	625

Fonte: IATA, 2023.

Em 2018, a Noruega estabeleceu-se como pioneira ao instituir uma política de mistura obrigatória de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs) nos combustíveis convencionais, com um mínimo de 0,5% de SAF a partir de 2020 (CAAF/3, 2023). A Suécia seguiu essa iniciativa, introduzindo em 2021 um mandato de 1% (v/v) de SAF, alcançando 1,63% em 2023, apesar de estar abaixo da meta de 2,6% para aquele ano (Quantum, 2024). A França também adotou medidas semelhantes, exigindo desde 2022 que pelo menos 1% do combustível de aviação comercializado no país inclua SAFs, visando aumentar para 2% em 2025 (Air France, 2023). A Finlândia está desenvolvendo uma estratégia abrangente para alcançar a neutralidade de carbono até 2035. Contribuindo para o potencial da Finlândia na implementação das SAFs encontra-se a NESTE, uma empresa petrolífera finlandesa que é a maior produtora mundial de SAFs comerciais, sendo responsável por cerca de 50% da produção global em 2023 (NESTE, 2024).

Essas políticas são parte de um movimento amplo na Europa para integrar combustíveis mais sustentáveis na aviação. Alemanha, Dinamarca, Holanda e Espanha também estão desenvolvendo políticas para implementar a obrigatoriedade de SAFs nos combustíveis de aviação (Velarde, 2019).

As políticas públicas nos Estados Unidos são majoritariamente voltadas para incentivos econômicos para a produção de SAF, como o projeto de lei adotado em 2022, conta com uma taxa de crédito de U\$ 1,25 para cada galão de SAF comercializado, podendo chegar a até U\$ 1,75, dependendo da % de redução na emissão de GEE proporcionada pelo biocombustível em relação ao combustível fóssil (USA, 2021). A lei decretada em Illinois, no ano de 2023, que fornece um crédito de U\$ 1,50 por cada galão de SAF utilizado por aviões no estado (LanzaJet, 2023). E programa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) para Biorefinarias, Químicos Renováveis e Produção de Produtos Biobaseados tem oferecido garantias de empréstimo para apoiar tanto a construção de novas biorefinarias quanto a renovação de instalações existentes nos Estados Unidos, visando

aumentar a produção de SAFs no país (USDA, 2021). A produção de SAF nos Estados Unidos saltou de 6,8 milhões de litros em 2018 para 60 milhões em 2022 (USA, 2023).

O Brasil conta com duas políticas públicas relacionadas à produção de SAFs. Em 2021 foi sancionada uma lei que estabelece o Programa Nacional do Bioquerosene, promovendo incentivo à pesquisa e incentivos fiscais pelo Governo Federal (Brasil, 2021). E em março de 2024, foi aprovado pela Câmara dos Deputados o Programa Nacional de Combustíveis Sustentáveis, o ProBioQAV, que promove o incentivo à pesquisa, produção, comercialização e o uso dos SAFs. E também estabelece a obrigatoriedade da redução dos GEE em vôos domésticos partindo do uso do SAF, a partir de 2027, com um percentual inicial de 1% e aumento gradativo até atingir 10% em 2037 (Piovesan, 2024).

5 – Conclusões

Desde a implementação do programa CORSIA, observou-se um desenvolvimento significativo e a implementação de diversas políticas públicas focadas em SAFs, principalmente na Europa e América do Norte. Paralelamente, houve um aumento expressivo na produção global de SAFs, indicando progresso. No entanto, apesar deste avanço, a quantidade de SAFs produzida ainda representa apenas uma pequena fração do total do combustível fóssil consumido pelo setor comercial aeronáutico. Esse cenário reforça a importância de estabelecer políticas mais robustas e incentivos econômicos que promovam a substituição dos combustíveis fósseis de aviação por alternativas renováveis em uma escala global.

6 – Agradecimentos

IFSP-Matão, RBQAV.

7 - Bibliografia

Escalante, E. S. R., et. al. **Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 153, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111716>

Velarde, C. Focus on Sustainable Aviation Fuels (SAF). 2019. Disponível em: <https://www.icao.int/Meetings/ENVSymposium/Presentations/>.

RODRIGUES, S. L. M. Henkes, J. A. Sustentabilidade Ambiental na Aviação: o programa CORSIA e sua aplicação no Brasil. *Revista Brasileira de Aviação Civil & Ciências Aeronáuticas*, Florianópolis, v. 1, n. 3, p. 145-164, jun. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL (Brasil). Resolução nº 496, de 28 de novembro de 2018. Regulamenta o monitoramento, o reporte e a verificação de dados de emissão de CO₂ relativos ao transporte aéreo internacional. Brasília, DF.

ICAO, 2024. Environmental Policies on Aviation Fuels. Disponível em: <https://www.icao.int/environmental-protection>.

Edelman Global Advisory. *Sustainable Aviation Fuels: A Plausible Way to Decarbonize the Aviation Sector?*. 2024, Disponível em: <https://www.edelmanglobaladvisory.com/insights/sustainable>

IATA. *Net zero 2050: sustainable aviation fuels*. 2023. Disponível em: <https://www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/>.

THIRD CONFERENCE ON AVIATION AND ALTERNATIVE FUELS (CAAF/3) Agenda Item 2: Supporting policies to promote the development and deployment of cleaner energy for aviation. Disponível em: <https://www.icao.int/Meetings/CAAF3/Documents/CAAF.3>.

Quantum. Sweden fails to meet 2023 SAF mandate target. 2024. Disponível em: <https://www.qcintel.com/bio-fuels/article/sweden-fails-to-meet-2023-saf-mandate-target-21498.html>.

Air France. Combustíveis Sustentáveis de Aviação. 2023. Disponível em: <https://www.airfrance.com.br/>.

NESTE Company. Annual Report 2023. Disponível em: https://www.neste.com/files/pdf/Neste_Business_review_2023.pdf.

US Departamento of Treasury. IRS Release Guidance to Drive American Innovation, Cut Aviation Sector Emissions. 2024. Disponível em: <https://home.treasury.gov/news>.

LANZAJET. LanzaJet Commends Governor Pritzker and Illinois Legislators on the Passage and Signing of the Sustainable Aviation Fuel Purchase Credit, 02 jun. 2023. Disponível em: <https://www.lanzajet.com/news-insights/>.

Rural Development. *Biorefinery, Renewable Chemical, and Biobased Product Manufacturing Assistance Program*. USDA, 2021) Disponível em: <https://www.rd.usda.gov/programs-services/energy-programs>

US GOA. Sustainable Aviation Fuel: Agencies Should Track Progress Toward Ambitious Federal Goals. 2023. Disponível em: <https://www.gao.gov/products>

BRASIL. Lei Nº 14.248, de 25 de novembro de 2021. Estabelece o Programa Nacional do Bioquerosene para o incentivo à pesquisa e o fomento da produção de energia à base de biomassas, visando à sustentabilidade da aviação brasileira. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2021.

Piovesan E. Projeto aprovado pela Câmara prevê incentivo a combustível sustentável na aviação, 13 de mar. 2024. Agência Câmara de Notícias, Câmara dos Deputados. Disponível em: <https://www.camara.leg.br>





ÁREA 5 - COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS E COPROCESSAMENTO

Hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise da microalga *Monoraphidium sp.* acetilada

Alyxandra Carla de Medeiros Batista (UFRN, alyxandra.batista@ufrn.edu.br); Isabelle Mariane de Lima Ferreira; Edjane Fabiula Buriti da Silva; Aruzza Mabel de Moraes Araújo; Amanda Duarte Gondim

Área 05: Combustíveis sintéticos e coprocessamento.

1 - Resumo

O aumento das emissões dos gases do efeito estufa, fez aumentar a busca por novas fontes de energia, principalmente renováveis. Diante disso, a biomassa de microalgas surge como opção por apresentar potencial para mitigar os gases poluentes, diminuir a dependência de combustíveis fósseis e prover energia na forma líquida, sólida e gasosa. O presente trabalho avaliou os produtos obtidos do bio-óleo proveniente da pirólise da biomassa de microalgas *Monoraphidium sp.* Os processos de pré-tratamento como a liofilização e a acetilação foram aplicados e este último confirmado pelas bandas de infravermelho em 1742 cm⁻¹ referente ao estiramento da carbonila (C=O) do éster e uma banda em 1372 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação C-H da metila (CH₃) do grupo acetil. A pirólise da microalga foi realizada antes e após o processo de acetilação e identificado os produtos obtidos presentes no bio-óleo diante das análises realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa. A partir do CG/EM, verificou-se que a acetilação proporcionou a desoxigenação (12.4%), a formação de alcanos (12.2%), os quais podem constituir a gasolina, o diesel verde e o bioquerosene de aviação, dependendo da cadeia carbônica que apresentar. Portanto, verifica-se que a acetilação contribuiu para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir da biomassa de microalgas.

Palavras-chave: *Monoraphidium sp.*; Pirólise; cg/em; Hidrocarbonetos Renováveis.

2 - Introdução

A biomassa de microalgas apresenta potencial para mitigar os gases poluentes, diminuir a dependência de combustíveis fósseis e prover energia na forma líquida, sólida e gasosa (TOMAR *et al.*, 2023; RAJAMOHAN *et al.*, 2023). Desse modo, o presente trabalho avalia a utilização da biomassa de microalgas *Monoraphidium sp.* como potencial para obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

3 – Objetivos

O presente estudo teve como objetivo obter hidrocarbonetos renováveis a partir da pirólise da biomassa de microalgas *Monoraphidium sp.* após aplicação do processo de pré-tratamento da acetilação.

4 - Material e Métodos

A biomassa congelada foi colocada em tubos de vidros do liofilizador Labconco, sob pressão de 0,014 mBar, temperatura de -50 °C durante 03 dias, obtendo assim a biomassa liofilizada. A acetilação foi realizada em um forno micro-ondas (CEM Mars 6), utilizando reatores contendo em cada um 3 g da biomassa liofilizada, 24 mL de anidrido acético ((CH₃CO)₂O, DINÂMICA, 98%) e 0,3 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄, SCIAVICCO, 95-98 %), sob a potência de 270 W durante 10 minutos de acordo com Ferreira *et al.* (2023). Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada, com auxílio de uma bomba à vácuo, até obter o pH neutro e secas à temperatura ambiente por 2 dias.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados usando Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR/FIR Spectrometer/Perkin Elmer), modelo Spectrum 65, na faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, no modo de 32 varreduras, com resolução de 4.0 cm⁻¹.

A pirólise térmica foi realizada em um reator de leito fixo FT-1200 (FLYOVER), com vazão de 100 mL.min⁻¹ de N₂. Com 04 estágios de decomposição (300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C), rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e o tempo de permanência de 8 min para os dois primeiros estágios e 3 min para os dois últimos.

Os bio-óleos obtidos foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado à um espectrômetro de massa (THERMO SCIENTIFIC). Foi utilizado 1 µL de amostra diluída em 1.5 mL de diclometano. A temperatura do injetor, da fonte de íons e da linha de transferência foi de 250 °C, respectivamente. O procedimento do espectrômetro de massas seguiu o modo de ionização por elétrons (EI) a 70 eV. Os compostos presentes no bio-óleo foram identificados a partir da comparação com a biblioteca de dados do CG/EM NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Version 2.0) apresentados em porcentagem de área (%).

5 - Resultados e Discussão

Comparando os espectros das amostras liofilizada e acetilada, observa-se a redução na intensidade relativa da banda em 3280 cm⁻¹, tal fato pode ser justificado devido a ocorrência da reação de acetilação acontecer justamente na hidroxila da fibra (BATISTA, 2024).

A banda por volta de 1736 cm⁻¹ refere-se ao estiramento da carbonila (C=O) do éster, obtido após o processo de acetilação, confirmando a esterificação. A banda em 1372 cm⁻¹ corresponde aos estiramentos das ligações C-H da metila (CH₃) do grupo acetil e a outra por volta de 1223 cm⁻¹ é característica do alongamento simétrico da ligação C-O do grupo -O-(C=O)-CH₃ (BATISTA, 2014; FERREIRA *et al.*, 2023).



Figura 1. Espectros de FTIR das amostras *Monoraphidium* sp. liofilizada (ML) e *Monoraphidium* sp. acetilada (MA) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

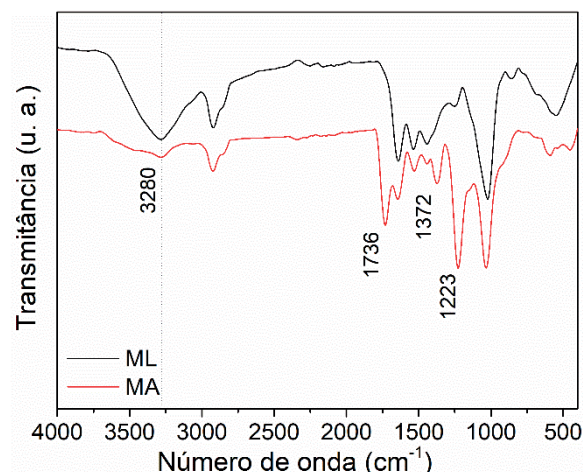
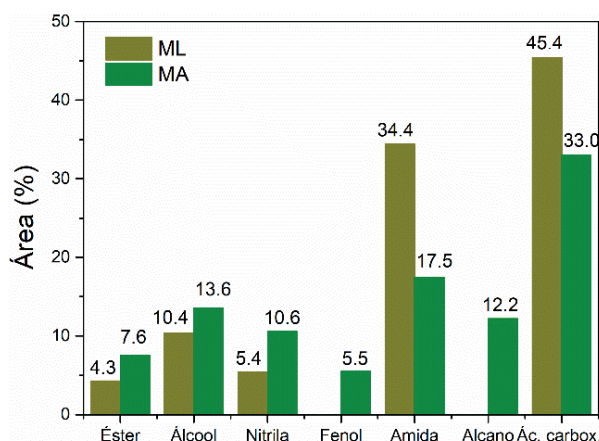


Figura 2. Rendimento dos compostos presentes nos bio-óleos das amostras *Monoraphidium* sp. liofilizada (ML) e *Monoraphidium* sp. acetilada (MA).



A pirólise da MA apresentou 31 % de bio-óleo, 36 % de biocarvão e 33% de biogás. A partir do bio-óleo obtido, **Figura 2**, observa-se que o processo de acetilação proporcionou a desoxigenação dos ácidos carboxílicos presentes nos lipídios (12.4%) em relação à amostra do bio-óleo de ML, contribuindo para a formação dos alcanos lineares (12.2%); proporcionou também a redução das amidas (16.9%) podendo ser provenientes de processos de desnitrificação dos aminoácidos (TANG *et al.*, 2020).

Houve o aumento da fração alcoólica, que pode favorecer a obtenção de bioetanol e biobutanol, e proporcionou a formação dos alcanos, provenientes de reação de desoxigenação das macromoléculas das proteínas e carboidratos, como também dos ácidos graxos presentes na fração lipídica, estes alcanos podem compor a fração da gasolina ou do diesel verde ou o do bioquerosene de aviação (OOI *et al.*, 2019; TOMAR *et al.*, 2023; BATISTA *et al.*, 2024). Com isso, verifica-se que a acetilação promoveu a formação de hidrocarbonetos renováveis a partir da biomassa de microalgas.

6 – Conclusões

A partir dos produtos obtidos da pirólise *Monoraphidium* sp. concluiu-se que a acetilação proporcionou uma maior formação da fração alcoólica e alcanos, contribuindo para a obtenção hidrocarbonetos renováveis na faixa gasolina ou diesel verde ou do bioquerosene de aviação.

7 – Agradecimentos

PRH-ANP 37.1/UFRN, IQ/UFRN, PPGQ/UFRN e UFRN.

8 - Bibliografia

- BATISTA, A. C. de M.; QUEIROZ, G. S. de M.; FERREIRA, I. M. de L.; VIANA, G. A. C. de M.; ARAÚJO, A. M. de M.; CAVALCANTI, L. N.; ARAUJO, A. S. de; SÁ, M. S. de; WISNIEWSKI, A.; GONDIM, A. D. Thermal and thermocatalytic degradation of *Desmodesmus* sp. microalgae with HBeta 38. **Fuel**, v. 365, p. 131156, jun. 2024.
- FERREIRA, I. M. de L.; ARAÚJO, N. K.C.de; QUEIROZ, G. S. de M.; BATISTA, A. C. de M.; VIANA, G. A. C. de M.; GALVÃO, L. P. F. de C.; ARAUJO, A. M. de M.; GONDIM, A. D. Study of thermal decomposition of microalgae biomass pre-treated by acetylation for biofuel production. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 29 set. 2023.
- OOI, X Y.; GAO, W.; ONG, H. C.; LEE, H. V.; JUAN, J. C.; CHEN, W. H.; LEE, K. T. Overview on catalytic deoxygenation for biofuel synthesis using metal oxide supported catalysts. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p. 834-852, set. 2019.
- RAJAMOHAN, S.; CHIDAMBARESH, S.; SUNDARRAJAN, H.; BALAKRISHNAN, S.; SIROHI, R.; CAO, D. N.; HOANG, A. T. Investigation of thermodynamic and kinetic parameters of Albizia lebbeck seed pods using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 384, p. 129333, set. 2023.
- TANG, Fangfang; YU, Zhaosheng; LI, Yang; CHEN, Liyao; MA, Xiaoqian. Catalytic co-pyrolysis behaviors, product characteristics and kinetics of rural solid waste and chlorella vulgaris. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122636, mar. 2020.
- TOMAR, S.; AGARWAL, S.; SINGH, H.; KUMAR, R.; QURESHI, K. A.; JAREMKO, M.; EMWAS, A.; RAI, P. K. Microalgae: a promising source for biofuel production. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 53, p. 102877, out. 2023.



Conversão do biodiesel de óleos e gorduras residuais em hidrocarbonetos por catálise heterogênea

Camila F. Amantino (IFSP-Matão, camila.amantino@gmail.com); Júlio P. Maia (IFSP-Matão); Claudia R. C. S. Tininis (IFSP-Matão); Aristeu G. Tininis (IFSP-Matão)

Área 5: Combustíveis sintéticos e coprocessamentos.

1 - Resumo

Os biocombustíveis apresentam-se como uma solução atraente na substituição dos combustíveis fósseis, por alinharem sustentabilidade, emissão neutra de gases de efeito estufa, diminuindo os efeitos ambientais. O biodiesel e etanol são biocombustíveis já bem estabelecidos e comercializados, porém por serem estruturas oxigenadas, diferente dos derivados de petróleo que são basicamente formados por hidrocarbonetos, com isso para sua utilização é necessário que os motores sejam modificados, ou que eles sejam misturados aos derivados de petróleo. Diante disso a fim de produzir um biocombustível cada vez mais próximo da estrutura do petróleo, uma modificação na estrutura molecular dos constituintes se faz necessário. Essa modificação consiste na retirada dos átomos de oxigênio, transformando-os em hidrocarbonetos. Para isso, algumas rotas são empregadas, tais como craqueamento catalítico, hidrotratamento catalítico e a hidrodesoxigenação. Catalisadores são empregados buscando o aumento do rendimento e melhoria das condições reacionais; dentre estes, o paládio em carvão ativado (Pd/C) apresenta rendimento de conversões satisfatórios, tendo sido trabalhado com óleos vegetais. O presente trabalho investiga a hidrodesoxigenação dos constituintes de um biodiesel de óleo de gordura residual catalisado por Pd/C utilizando para isso as condições mais simples dentre as reportadas para as reações com óleos vegetais. Os resultados apresentam uma conversão de ésteres em hidrocarbonetos bastante promissora, com a vantagem de uma distribuição de moléculas mais homogênea.

Palavras-chave: Desoxigenação; Biohidrocarbonetos; Biocombustível; Pd/C; Óleos Vegetais; ogr

2 - Introdução

Nos últimos anos o aumento com a preocupação com o desenvolvimento de processos tecnológicos verdes e aumento da procura por fontes renováveis e alternativas de matérias-primas se tornou cada vez mais evidente. Isto se deve às atuais preocupações com a sustentabilidade e redução dos impactos ambientais (Ekaab *et al.*, 2019).

Os biocombustíveis mais empregados são o biodiesel que é utilizado em blends com diesel e o etanol que necessitou de uma adaptação nos motores movidos a gasolina. No entanto, por serem compostos por oxigenados, é necessário cuidados extras na estocagem e utilização. Com isso, a busca por processos que a remoção do oxigênio das matérias primas no processo de produção do combustível tem sido cada vez recorrente (Julio *et al.*, 2021).

Algumas rotas reacionais são empregadas, dentre elas o craqueamento catalítico, o hidrotratamento catalítico e a hidrodesoxigenação, sendo que as duas últimas trabalham em atmosfera de hidrogênio a alta pressão e temperatura. Nessas reações o oxigênio é eliminado como água, transformando as moléculas em hidrocarbonetos na faixa de comprimento de cadeias do diesel de petróleo (Pujan *et al.*, 2017; Gutiérrez *et al.*, 2018). Para estes processos, são empregados alguns catalisadores, tais como catalisador NiMo/γ-Al₂O₃ Nb₂O₅ e Pb/C. Estes são empregados na busca por altas conversões de óleos em hidrocarbonetos (Silva *et al.*, 2016).

Muitos protocolos mostram a conversão de ácidos graxos em ésteres ou até mesmo utilizam ésteres metílicos como ponto de partida, para depois realizar a reação de desoxigenação (Zhou *et al.*, 2023). Neste contexto buscou investigar a hidrodesoxigenação de biodiesel oriundo de óleo de gordura residual (OGR) sobre condições típicas aplicadas a esta reação catalisada por Paládio sustentado em carvão ativado.

3 – Objetivos

O objetivo do trabalho foi converter os constituintes do biodiesel de OGR permitindo a obtenção de uma fração de hidrocarbonetos para a formulação de bioquerosene sem a necessidade de operações de craqueamento no conjunto de hidrocarbonetos obtidos.

4 - Material e Métodos

A reação foi conduzida partindo de um biodiesel de OGR que foi submetido a um processo de desoxigenação via hidrogenação catalisada por paládio sustentado em carvão ativado (5 % m/m) Pd/C.

A reação catalítica foi conduzida em reator Parr modelo 4848B em duas etapas, sendo uma etapa de redução do metal do catalisador, seguida pela etapa de desoxigenação e hidrogenação. A etapa de redução do metal do catalisador ocorreu com a adição de 2,5 g de dodecano a 0,5 g do catalisador em atmosfera pressurizada com hidrogênio a 5 bar e 200 °C por duas horas. Subsequente ao resfriamento e despressurização, iniciou-se a reação de desoxigenação e hidrogenação do biodiesel, que ocorreu com atmosfera de hidrogênio a 10 bar e temperatura de 300°C por 5 horas, conforme descrito em trabalho de Silva *et al.* (2016)

A composição dos produtos de reação foi realizada em equipamento de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas Shimadzu 2010, com uma coluna Agilent 122-5532 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e filme de 0,25 µm. A análise foi conduzida com um gradiente de temperatura que consistiu em temperatura constante de 50°C por 10 minutos, aquecimento a taxa de 2,5°C/min até 185°C, após isso uma taxa de 5°C/min até 250°C, mantendo esta temperatura por 20 minutos. As temperaturas injetor e do detector foram respectivamente 280°C e 260°C. O gás de arraste foi o Hélio, com velocidade linear de 17,7 cm/s. O volume de injeção foi de 1 µL e o *split* foi de 1/50.

5 - Resultados e Discussão

Os produtos da reação foram analisados de forma qualitativa por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e demonstraram resultados promissores onde foi detectado a presença dos hidrocarbonetos : pentadecano, heptadecano, octadecano e eicosano. a eficiência não foi avaliada, porém não foi detectado a presença de ésteres no produto analisado. Esses estudos dão suporte para realização de estudos futuros, uma vez que o tamanho de cadeia ideal seja próximo de C12- C14 para produção de bioquerosene, os resultados são bastantes satisfatórios uma vez que foi possível a conversão dos constituintes do biodiesel em hidrocarbonetos.

6 – Conclusões

A hidrodesoxigenação dos constituintes do biodiesel por catálise heterogênea apresentou resultados promissores, a produção de hidrocarbonetos com tamanho de cadeia entre C16-C20. Mostrando que a utilização de biodiesel de OGR pode ser uma alternativa promissora para produção de hidrocarbonetos sustentáveis para aviação, onde foi poss.

No entanto será necessário mais análises quantitativas para avaliar a eficiência desse processo, também será utilizado outras matérias primas provenientes de descarte ou resíduos industriais.

7 – Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, e Embrapii pelo suporte tecnológico e financeiro a este trabalho.

Agradecemos também ao grupo da professora Arlene Gonçalves Correa do DQ-UFSCar e sua doutoranda Ingrid Vieira Machado pela disponibilização do laboratório e do reator utilizado na realização deste trabalho.

EKAAB, N. S.; HAMZA, N. H.; CHAICHAN, M. T. Performance and emitted pollutants assessment of diesel engine fuelled with biokerosene. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 13, p. 100381, 2019. DOI: 10.1016/j.csite.2018.100381.

GUTIÉRREZ, J.; GALÁN, C. A.; SUÁREZ, R.; ÁLVAREZ-MURILLO, A.; GONZÁLEZ, J. F. Biofuels from cardoon pyrolysis: extraction and application of biokerosene/kerosene mixtures in a self-manufactured jet engine. *Energy Conversion and Management*, v. 157, p. 246–256, 2018. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.12.006.

JULIO, A. A. V.; BATLLE, E. A. O.; TRINDADE, A. B.; NEBRA, S. A.; REYES, A. M. M.; PALACIO, J. C. E. Energy, exergy, exergoeconomic, and environmental assessment of different technologies in the production of bio-jet fuel by palm oil biorefineries. *Energy Conversion and Management*, v. 243, 114393, 2021. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114393.

PUJAN, R.; HAUSCHILD, S.; GRÖNGRÖFT, A. Process simulation of a fluidized-bed catalytic cracking process for the conversion of algae oil to biokerosene. *Fuel Processing Technology*, v. 167, p. 582–607, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.029.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; SOUSA, F. P. de; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. *Fuel*, v. 164, p. 329–338, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.09.081.

ZHOU, Y.; REMÓN, J.; JIANG, Z.; MATHARU, A. S.; HU, C. Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: a review. *Green Energy & Environment*, v. 8, p. 722–743, 2023. DOI: 10.1016/j.gee.2022.03.001.



Co-liquefação térmica de bagaço de cana e óleo residual de fritura para produção de bio-óleo

Matheus Venancio de Oliveira (UFPR, matheus.venancio@ufpr.br); Maria Luiza Garcia Pelisson (UFPR), Fabiane Hamerski (UFPR); Luis Ricardo Shigueyki Kanda (UFPR); Fernando A. P. Voll (UFPR); Marcos Lúcio Corazza (UFPR)

Área 5: Combustíveis sintéticos e coprocessamento

1 - Resumo

Processos de Termoliquefação e Co-liquefação se apresentam como promissores para produção de combustíveis líquidos de alto valor comercial. Neste contexto, materiais como o bagaço de cana e óleos vegetais têm emergido como promissores para este tipo de processo. O presente estudo se concentra na co-liquefação térmica de bagaço de cana com óleo de soja residual, na presença de um solvente doador de hidrogênio, para produção de bio-óleo e bio-carvão. As reações foram conduzidas em um reator Parr® com capacidade de 300 mL, em temperaturas variando de 250 a 300 °C e diferentes razões mássicas de bagaço e óleo residual. Dois tipos de solvente foram empregados no processo reacional: água deionizada e uma mistura de água e etanol. Os maiores rendimentos foram obtidos em maiores temperaturas, razões de bagaço de cana e óleo e com a presença de etanol como solvente, assim como os maiores HHV e melhor qualidade do bio-óleo.

Palavras-chave: Bio-óleo. Bagaço de Cana. Coliquefação Térmica. Óleo de Soja. Solvente.

2 - Introdução

Biocombustíveis e fontes de energia renováveis vêm ganhando mais espaço no cenário mundial devido ao crescente aumento da diferença entre a necessidade de energia e a quantidade de energia disponível sendo produzida [1]. Entre as opções de novas fontes de energia e materiais, destaca-se o bagaço de cana (BG). Cerca de 151 milhões de toneladas de bagaço de cana são geradas no mundo anualmente [1], sendo que parte deste material é utilizado para geração de energia a partir da queima em caldeiras e outros tipos de queimadores. No entanto, somente queimar o bagaço pode não representar seu melhor uso, pois isso apresenta somente uma parte de sua capacidade. Melhores alternativas como a produção de óleos sintéticos, produtos químicos, biocombustíveis e combustíveis sintéticos podem ser explorados para um melhor uso do bagaço de cana e por conta disso é possível explorar o uso em outras aplicações, como na produção de biocombustíveis, óleos sintéticos, bio-carvão, combustíveis hidrogenados, entre outros [1].

Processos térmicos são uma alternativa tecnicamente viável para o processamento de diversas biomassas e sua escalabilidade tem sido demonstrada para diversos tipos de matérias-primas. Dentre os processos térmicos, destaca-se a termoliquefação (HTL) de biomassas, as quais podem possuir alto teor de umidade. É possível produzir bio-óleo pelo processo de HTL de biomassa utilizando temperaturas na faixa de 250 a 400 °C, na presença de um solvente como água, etanol, glicerol ou misturas de solventes [2].

Estudos verificam que misturar a biomassa sólida com um agente lipídico pode aumentar o rendimento da produção de bio-óleo, chegando a valores de até 80% [2]

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho foi investigar a CO-HTL de uma mistura de bagaço de cana e óleo residual de fritura, com e sem a presença de etanol e em diferentes temperaturas.

4 - Materiais e Métodos

Óleo de fritura residual, água deionizada, etanol (Neon®, 99,5% de pureza), bagaço de cana e DCM (Neon®, 99,5% de pureza).

As reações de CO-HTL foram feitas em um Reator Parr® de 300 mL com um controlador modelo 4848. Ao se atingir a temperatura e o tempo de reação desejados o reator era resfriado e posteriormente aberto para recuperação dos produtos de reação utilizado DCM (cerca de 60 mL). O material era submetido a uma filtração a vácuo (bomba de vácuo Solab® SL 60) utilizando papel filtro para separação da fase líquido e do carvão. As fases aquosa e orgânica (DCM + bio-óleo) do filtrado eram separadas em funil de separação. A fase sólida contida no meio de filtragem era secada em estufa a 105 °C por 24 horas. A fase líquida orgânica era rotoevaporada (IKA® modelo RV10 digital) para retirada dos solventes.

Para a análise dos produtos obtidos foram utilizadas técnicas de GC-FID e a técnica ASTM D5468 para medir o poder calorífico da amostra (HHV).

5 - Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados do rendimento em bio-óleo e o impacto que a razão mássica de bagaço de cana (BG) para óleo residual de fritura (OFR) e a presença de etanol ou não na reação tem no rendimento em bio-óleo na mesma temperatura.

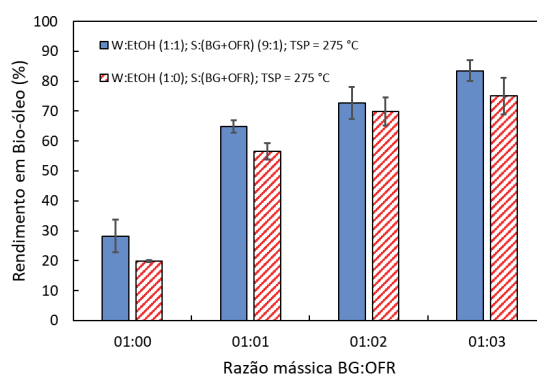


Figura 1: Efeito de diferentes solventes e razões mássicas no rendimento em bio-óleo.

A partir da **Figura 1** é possível observar que para diferentes razões mássicas de BG para ORF o rendimento em bio-óleo foi maior em todas as razões mássicas quando utilizado a mistura de água e etanol. O maior rendimento obtido nas condições observadas foi na razão mássica de 1:3 de bagaço de cana para ORF atingindo um rendimento em bio-óleo de 83,5% expondo também a importância não somente da presença de etanol como também a presença maior de óleo de fritura residual no processo reacional. Quando utilizado somente água como solvente o maior rendimento foi obtido na razão de 1:3 de bagaço para ORF, tal rendimento foi de 75,1%.

Os valores obtidos para rendimento indicam que o melhor solvente para ser utilizado nas reações de coliquefação é a combinação de água e etanol.

A adição do etanol permite que mais moléculas de hidrogênio estejam disponíveis no processo, facilitando assim as demais reações do processo, como a esterificação e impedindo que reações indesejadas como a polimerização aconteçam, por meio da captura de radicais livres [3].

Foi estudado também o efeito que diferentes temperaturas e solventes tem no rendimento em bio-óleo. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 2.

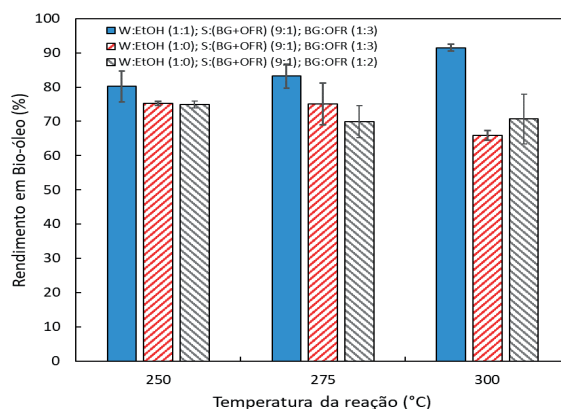


Figura 2: Efeito de diferentes temperaturas e solventes no rendimento em bio-óleo.

Ao analisar a Figura 2 observa-se que o efeito do aumento da temperatura combinado com o solvente (água + etanol) é positivo, uma vez que quanto maior a temperatura maiores rendimentos em bio-óleo foram obtidos. O maior rendimento sendo obtido na temperatura de 300 °C no valor de 91,5%.

A GC-FID demonstrou que o bio-óleo de melhor qualidade foi produzido na presença de água e etanol, tal qualidade foi indicada pela maior presença de ésteres etílicos (44%), ácidos graxos livres (34%) e a ausência de triacilgliceróis na composição do bio-óleo. A análise de HHV demonstrou que o mesmo produto também demonstrou valor de poder calorífico mais alto (38 MJ/Kg).

5 – Conclusões

O processo de coliquefação do BG na presença de ORF, juntamente com o uso de uma mistura de água e etanol como solventes se mostrou promissor para a produção de bio-óleo, destacando-se pelos elevados rendimentos obtidos e pela qualidade do bio-óleo final.

6 – Agradecimentos

Agradecimentos ao NAPI Hidrocarbonetos renováveis e ao RBQAV.

7 - Bibliografia

- [1] AHMED BALOCH, H. *et al.* Sub-supercritical liquefaction of sugarcane bagasse for production of bio-oil and char: Effect of two solvents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 5, p. 6589–6601, out. 2018.
- [2] ZHANG, C. *et al.* Hydrothermal co-liquefaction of rice straw and waste cooking-oil model compound for bio-crude production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 160, p. 105360, nov. 2021.
- [3] RAMIREZ, J.; BROWN, R.; RAINEY, T. A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. *Energies*, v. 8, n. 7, p. 6765–6794, 1 jul. 2015.

Óleos e gorduras ácidas na produção de biocombustíveis e melhoria das propriedades

Lucas Nakashima (UFPR); Celso K. Hardoin Júnior (UFPR); Gabriel S. P. de Souza (UFPR), Amanda G. F. Villain (UFPR); Mayara Powrosnek (UFPR); Aline S. Muniz (LEQUIPE/UFPR); Valéria G. Costa (LAMAP/INT); Angelo R. S. Oliveira (LEQUIPE/UFPR); Maria Aparecida F. César-Oliveira (LEQUIPE/UFPR, mafco@ufpr.br)

Área 5: Combustíveis sintéticos e coprocessamento

1 - Resumo

A diversidade climática que vem sendo constatada mundialmente tem sido associada às variadas agressões promovidas ao meio ambiente. O uso de energia renovável, das mais variadas fontes, é extremamente urgente e importante. Nesse sentido, toda iniciativa que viabilize a produção, qualidade e uso de biocombustíveis diversos precisa ser incentivada. O Brasil tem uma produção de biodiesel instalada e em pleno crescimento, que atende tanto ao setor de combustíveis quanto à produção de energia em sistemas estacionários. Métodos simples de produção de biodiesel aplicável a matérias-primas não convencionais, oleaginosas não comestíveis, óleos e gorduras residuais de baixa qualidade e acidez elevada podem contribuir para a diversificação de matérias-primas, assim como o desenvolvimento de aditivos que aumentem a estabilidade térmica e oxidativa dos biocombustíveis e misturas é fundamental para a viabilidade dessa fonte de energia, para o desenvolvimento tecnológico e transferência de tecnologia para o setor produtivo nacional. Neste trabalho, o óleo de palma foi utilizado como modelo de matéria-prima ácida saturada, utilizado na produção de biodiesel metílico, em elevado rendimento e alto grau de pureza utilizando uma metodologia sequencial simples e eficiente de esterificação seguida de transesterificação. As propriedades de fluxo a frio do biodiesel produzido foram avaliadas pelos valores do CP (ponto de névoa) e PP (ponto de fluidez) do B100 e de blendas aditivadas com compostos poliméricos anticongelantes, previamente sintetizados no LEQUIPE/UFPR. Alguns aditivos foram capazes de reduzir o ponto de fluidez de blendas B20 até valores negativos de temperatura, com o uso de apenas 1000ppm de aditivo.

Palavras-chave: Biodiesel; Matérias-Primas Oleaginosas Ácidas; Síntese Sequencial Esterificação-Transesterificação; Catálise Ácida; Blendas Biodiesel-Diesel; Propriedades de Fluxo a Frio; Aditivos Anticongelantes; Ponto de Fluidez.

2 - Introdução

A necessidade crescente de utilização e produção de combustíveis precisa estar aliada à preocupação com a preservação do meio ambiente e à redução da emissão de poluentes. Neste sentido, apesar dos recentes avanços no desenvolvimento de novos biocombustíveis, o biodiesel ainda se mostra como uma excelente alternativa para o petrodiesel. Entretanto, apesar do grande número de vantagens que o biodiesel apresenta, algumas desvantagens são conhecidas como a tendência à solidificação com a redução da temperatura e a susceptibilidade a processos oxidativos. Cada fonte oleaginosa apresenta composição química diferente no que diz respeito ao teor e tipo de ésteres graxos que a compõem. Essa característica é transmitida para o biodiesel fazendo com que suas propriedades estejam diretamente relacionadas à matéria-prima que lhe deu origem. Sendo assim, um dos grandes desafios é o aumento da produção nacional, explorando a diversificação da matéria-prima, mas garantindo as propriedades e a qualidade do biocombustível. As mais variadas fontes oleaginosas têm sido estudadas para a produção de biocombustíveis, não apenas de biodiesel. A utilização de gordura animal, assim como de matéria-prima de baixo valor agregado, de acidez elevada, incluindo resíduos e rejeitos de indústrias alimentícias e de outros segmentos produtivos, é também um grande desafio para o aumento da produção de biodiesel, mantendo-se os padrões de qualidade necessários e exigidos pela ANP e pelo mercado. Na tentativa de diversificar a matéria-prima, em muitos casos, observa-se um alto teor de ésteres saturados. Nesses casos, um dos principais problemas encontrados é a solidificação do biodiesel com a redução da temperatura ambiente,

o que pode ocorrer mesmo em temperaturas moderadas (em torno de 10 a 15°C, por exemplo). O problema é agravado nos períodos de inverno onde grande parte do país, principalmente a região sul e parte do sudeste, enfrenta temperaturas bem mais baixas dificultando a ampla utilização do biodiesel. Uma alternativa para a diversificação de matéria-prima e propiciar a produção, transporte e utilização do combustível em todo o território nacional, indiscriminadamente, reside no desenvolvimento de aditivos capazes de interferir no processo de solidificação fazendo com que a cristalização ocorra apenas em temperaturas inferiores àquelas observadas em qualquer lugar do Brasil.

3 – Objetivos

Obter um biodiesel de qualidade, através do uso de aditivos feitos sob medida, e produzir o biocombustível utilizando metodologia simples e de baixo custo aplicada a matérias-primas de baixa qualidade, elevada acidez e baixo valor agregado.

Utilizar o óleo de palma como sistema modelo de matéria-prima de elevada acidez e de alto teor de cadeias saturadas para a produção de biodiesel metílico com o uso de metodologia sintética de catálise ácida e alcalina sequencial, que possa ser aplicada a outras matérias-primas ácidas de baixa qualidade como algumas oleaginosas e diversos óleos e gorduras residuais.

Comparar o desempenho de aditivos anticon-gelantes que, em baixa concentração, promovam a redução da temperatura de solidificação do biodiesel e de suas misturas com petrodiesel.

4 - Material e Métodos

Biodiesel metílico de palma foi obtido por um método sequencial de esterificação via catálise ácida seguida de transesterificação em meio básico[1]. Uma mistura de óleo de palma, metanol (30%) e ácido sulfúrico concentrado em quantidade catalítica, foi mantido sob refluxo e agitação magnética por 1 hora. Após neutralização do meio por adição NaOH, o sistema foi acrescido de 10 mL de solução metanólica de NaOH 0,5% e mantido novamente sob refluxo por 1 hora. Após retirada do excesso de metanol, o produto foi lavado, seco e caracterizado.

A avaliação das propriedades de fluxo a frio das amostras de biodiesel e suas misturas foi realizada por determinação dos valores de Ponto de Névoa (CP) e Ponto de Fluidez (PP) das amostras puras e aditivadas com 1000 ppm de alguns dos aditivos previamente desenvolvidos no LEQUIPE/UFPR[2]. Esses aditivos anticongelantes poliméricos da classe dos copolímeros acrílico-metacrílicos foram obtidos por copolimerização em solução, via radicais livres, pela combinação de monômeros de dodecila, tetradecila e octadecila, em diferentes proporções, caracterizados por FTIR e RMN de ¹H e ¹³C.

5 - Resultados e Discussão

Foi desenvolvida uma metodologia simples para a produção de biodiesel a partir de matéria-prima oleaginosa ácida, nesse caso, óleo de palma, cuja acidez (2,9%) foi determinada segundo a literatura[3]. Outras condições experimentais envolvendo diferentes proporções entre os reagentes, tempo e temperatura foram investigados, mas não foram tecnicamente mais vantajosos e nem geraram melhores resultados que as reações realizadas nas condições explicitadas aqui.

A mistura de ésteres metílicos produzida em 90% de rendimento, foi caracterizada por RMN de ¹H e de ¹³C[4], comprovando o elevado grau de pureza (99% de ésteres de metila) e a ausência de mono- di- e triacilglicerol, podendo ser denominado biodiesel.

Os aditivos investigados não mostraram efeitos sobre o B100 de palma (CP = PP = 11 °C). Porém, reduções importantes no ponto de fluidez foram observadas com a utilização de apenas 1000ppm dos aditivos sobre as blendas B20 com diesel S10, principalmente com os copolímeros que apresentam elevados teores de C12 e C14 (Tabela 1).

Em estudos prévios, o copolímero M12A18(90/10) apresentou excelente desempenho como aditivo anticon-gelante de blendas B13 de biodiesel de soja e diesel S10 (1000ppm; PP = -21 °C), por isso foi escolhido para

investigação sobre biodiesel de palma, mas sem produzir o mesmo efeito. No caso do B20 de palma, o copolímero M14A12 mostrou melhor desempenho atingindo um valor de PP= -14 °C.

Tabela 1 – Valores de Ponto de Névoa (CP) e de Ponto de Fluidez (PP) de Blendas B20 de biodiesel metílico de palma e óleo diesel S10 aditivadas com 1000ppm de aditivos poliméricos.

Aditivo	CP (°C)	PP (°C)
----	- 5	- 6
A12	- 7	- 9
A14	- 5	- 11
M14	- 5	- 11
M12A18 (90/10)	- 7	- 11
M14A12 (50/50)	- 7	- 14

Atualmente as propriedades de fluxo a frio do biodiesel de palma não permitem sua utilização na matriz energética, porém, com a adição de pequenas quantidades dos aditivos desenvolvidos surge a possibilidade de utilização do biodiesel de palma e de outras fontes oleaginosas ácidas e/ou altamente saturadas, no mercado, na forma de blendas com petrodiesel contendo elevados teores de biodiesel (B20). O uso de quantidades maiores de biodiesel favorece a agregação de valor às matérias-primas nacionais, desenvolve a indústria nacional, amplia a geração de emprego e renda em sua cadeia produtiva, além de ser uma fonte energética renovável de baixo impacto ambiental.

Por fim, o aumento da participação do biodiesel nas misturas biodiesel-diesel foi anunciado pelo governo federal para diversificação das fontes de energia renováveis no país, o que caracteriza uma demanda crescente por aditivos antioxidantes e anticongelantes para atender às necessidades do nosso país, de condições climáticas tão variadas.

5 – Agradecimentos

UFPR, DQUI/UFPR, PPGQ/UFPR, RBTB/MCTI, CNPq, FINEP, INT, LabRMN/UFPR.

6 - Bibliografia

- 1HAYYAN, A. *et al.* Fuel Process. Technol. **92**. p.920. 2011.
- 2MUNIZ, A. S. *et al.* Energy & Fuels. **34**, p.5907. 2020.
- 3DIB, Willian. *et al.* **Farmacopeia Brasileira**. 6ª Ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019.
- 4DOUDIN, K. I. Fuel. **284**. p.119114. 2021.

Replacing oxygen evolution reaction in water splitting process by produced water electrolysis with co-generation of green hydrogen: from wastewater to the future of the energetic industry

Danyelle M. de Araujo (UFRN, danyelle.quimica@yahoo.com.br); Herbet L. Oliveira (UFRN, 2hloliveira@gmail.com); José E. L. Santos (UFRN, jeudesls89@gmail.com); Jussara C. Cardozo (UFRN, jussara_camara@hotmail.com); Amanda D. Gondim (UFRN, amanda.gondim@ufrn.br); Livia N. Cavalcanti (UFRN, livia.cavalcanti@ufrn.br); Fabíola Correia de Carvalho (SENAI, fabiola@isi-er.com.br); Jose H.O. Nascimento (UFRN, heriberoliver@hotmail.com); Carlos A. Martínez-Huitle (UFRN, carlos.alberto.mh@ufrn.br); Elisama V. dos Santos (UFRN, elisama.vieira@ufrn.br)

05 | Combustíveis sintéticos e coprocessamento

1 - Abstract

The dual-purpose treatment of effluents with simultaneous green hydrogen (H₂) generation represents an optimal synergy, addressing environmental concerns through effective pollution control while harnessing valuable clean energy resources, thereby promoting sustainable and eco-friendly industrial practices. In this way, produced waters (PW) stemming from industrial processes like oil and gas extraction, possess varying chemical compositions, elevated salinity, temperature fluctuations, and diverse contaminant profiles. Thus, a proton-exchange membrane cell (PEM) featuring a BDD anode (15 cm²) and a 316-Ni-Fe-based stainless steel mesh as the cathode (18.2 cm²), energized by a solar source of energy through a photovoltaic (PV), was used as an integrated-hybrid approach to guarantee the decontamination of the effluent at the anodic compartment, while produces green H₂ at the cathodic one, both with a volume of 0.04 L. The electrolysis was performed by applying approximately 7, 13 and 26 mA cm⁻² for up to 600 min. The study demonstrates that anodic oxidation achieves almost total mineralization of organics in various tested scenarios. Higher current densities are found to optimize green hydrogen generation, yielding a theoretical value of 1.27 L of dry H₂ per 0.5 L of produced water (PW) treated over 10 h with favorable current efficiency (specifically 18.6 mA cm⁻²). Overall, PW treatment and simultaneous green H₂ generation emerge as a promising solution, mitigating cost barriers associated with industrial effluents while promoting carbon-neutral energy, cleaner industries, decarbonized transportation, and resilient energy solutions.

Keywords: Circular Economy; Green Hydrogen; Produced Water; pem Cell; Integrated-Hybrid Approach.

2 - Introduction

Approximately 630 million m³ of oil and gas (O&G) are produced in Brazil per day [1], appearing among the world's 10-leading oil producers. However, this huge amount of O&G can lead to the production of up to 10 times of this value in produced water (PW), depending on the age of the oil well, which represents an astounding average value of 5670 million m³ day⁻¹ [2]. This exploration has a bigger concern mainly when it happens on shore, once the high-saline effluent must be properly treated and discharged to avoid polluting clean water bodies and other nearby ecosystems [3]. This research endeavors to overcome the complexities surrounding the treatment of PW in the sector, aiming to shed light on decreasing the involved costs in its treatment by developing an innovative technique.

Production systems based on coupling water electrolyzers with solar and wind sources are promising solutions soon for the utilization of surplus power from these sources. Taking advantage of this aspect, the use of divided electrochemical cells coupled with membranes to simultaneously produce H₂, while treating real and synthetic wastewater, is efficient [3].

3 – Objectives

In the present work, the simultaneous production of green H₂ and the electrochemical treatment of PW was demonstrated using an integrated-hybrid approach with a PEM-type cell equipped with a boron-doped diamond (BDD) electrode as the anode, a Ni-Fe-based SS mesh as the cathode, and with 0.25 M of NaOH in the cathodic compartment. The proposed technology uses a photovoltaic array to power the operation of the designed cell, establishing a promising, efficient, and sustainable alternative to produce high-value-added green H₂, and second advance is related to the energy transition towards zero carbon emissions (SDG 7) [4].

4 - Methods

The effluent sample used in the study was sourced from a northeastern onshore Brazilian oil plant, specifically from the effluent stream without undergoing any prior treatment. The proton-exchange membrane cell (PEM or wastewater||H₂ cell) used in this work and all the prototype apparatus with a solar source of energy through a photovoltaic (PV) cell placed on the roof of the building where the laboratory operates. The effect of the EO of 0.5 L of the raw PW in the anodic compartment (circulated at a constant flow rate of 39 mL min⁻¹) on the production of green H₂ in the cathode was evaluated by applying approximately 7, 13 and 26 mA cm⁻², without adding any supporting electrolyte during 600 min. Organic matter removal was evaluated by the COD decaying during electrolysis by using smartphone-based protocol. Removal of specific organic compounds was demonstrated and described.

5 – Results and Discussion

In this work, seeking to avoid the inclusion of chemicals in the treatment line and make the process less dispensious and easier to operate, the electrolysis was performed directly with the raw PW. The results clearly confirms that lower j is enough to perform effective removal of organic matter, where the most important pollutants were completely eliminated after the electrochemical treatment under specific conditions. The production of heterogeneous free $\cdot\text{OH}$ at BDD surface promotes the indirect oxidation of organic matter and it can be intensified by electroproduction of the secondary oxidant species, such as active chlorine, sulfate ion radical and persulfate from the dissolved precursor salts in the PW effluent. On the other hand, it is possible to confirm that green H₂ is efficiently produced as a function of j and time.

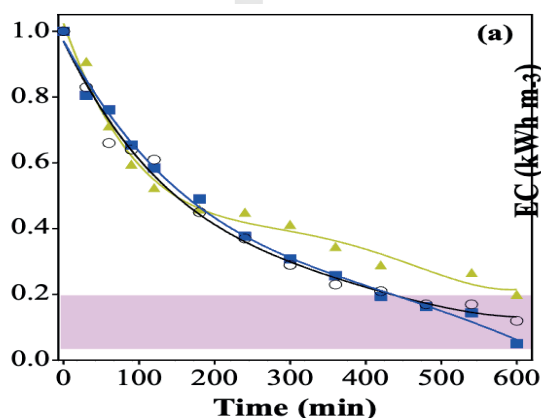


Figure 1. (a) COD decreases as a function of time and j . (b) Volume of green H₂ as a function of j . (c) Energy consumption (EC) as a function of COD removal. (d) Faradaic efficiency (FE) H₂ production as a function of time. FE and EC were calculated. j : 7 (green triangle), 13 (black circle) and 26 mAcm⁻² (blue square). Symbols: real values; lines: tendency behavior.

Despite the significant COD removals in all cases (see pink-color region in Fig. 1a), energetic requirements (see the colored regions in Fig. 1c) depends on the parallel electrochemical reactions (e.g.: oxygen evolution) and effluent conductivity features. Then, higher j implies higher COD removal and H₂ production, but also a higher EC (green region in Fig. 1c). In this way, it is proved that the system achieves significant green H₂ production even with a solution with low conductivity/salinity; and simultaneously, the wastewater treatment occurs. Faradaic efficiency

(FE) (see Fig. 1d) typically varied at the first 30–50 min of the electrolysis [5–7], depending on j and the intrinsic factors and afterwards, it always remains above 95% until the end of the process, evidencing the higher efficiency of the hybrid process to produce H₂. According to the obtained values in the previous topic and the linear tendency perceived during green H₂ production (Fig 1b) at all j , if the j_{lim} is used, a value of 1.27 L of dry H₂ is expected to be produced during 10 h of treatment in 0.5 L of PW. Scaling to the average amount of PW daily produced in Brazil (5670 million m³ day⁻¹), the total green H₂ that can be generated reaches an outstanding value of 14402 million m³ day⁻¹. Then, taking into account the costs, the hybrid-integrated approach could be economically-sustainable.

6 – Conclusions

In this proof-of-concept investigation, the authors provide insights into novel applications of EO of PW treatment, with a specific emphasis on innovative solutions for a cleaner and more sustainable energy landscape, regarding the generation of green H₂, which ushers a new era of eco-friendly and efficient energy production.

5 – Acknowledgments

Financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) (408110/2022-8), and from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), FAPESP 2014/50945-4 and 2019/13113-4, are gratefully acknowledged. Araujo, D.M, Barbosa Segundo, I.D., Cardozo, J.C., and Santos, J.E.L acknowledge the postdoctoral fellowships awarded by CNPq (116925/2022-1, 152760/2022-1, 351605/2022-3, 350643/2023-7 respectively).

6 - References

- [1] National Agency for Petroleum NG and B (Brazil). Painéis Dinâmicos de Produção de Petróleo e Gás Natural 2023 (accessed August 2, 2023).
- [2] Abdulgani I, Escalona-Durán F, de Araújo DM, dos Santos E V., Barbosa Segundo ID, Martínez-Huitle CA. Journal of Electroanalytical Chemistry 2022;910:116163.
- [3] Santos JEL, Da Silva DR, Martínez-Huitle CA, Dos Santos EV, Quiroz MA. RSC Adv 2020;10:37947–55.
- [4] Abdin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, Mérida W, Lipiński W, Khalilpour KR. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2020;120:109620.
- [5] Câmara Cardozo J, da Silva DR, Martínez-Huitle CA, Quiroz MA, Dos Santos E V. Materials 2022;15:7445.
- [6] Oliveira HL, Barros TM, Santos JEL, Gondim AD, Quiroz MA, Martínez-Huitle CA, *et al.* Electrochem Commun 2023;154:107553.
- [7] Campos da Paixão I, Cardozo JC, Sales Monteiro MK, Gondim AD, Cavalcanti LN, Fabiano de Santana Souza D, *et al.* RSC Adv 2023;13:35755–65.

Electrochemical oxidation of t-CNSL using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce green hydrogen and acetic acid

Herbet L. Oliveira (UFRN, herbet.lima.097@ufrn.edu.br); José E. L. Santos (UFRN, jeudesls89@gmail.com); Amanda D. Gondim (UFRN, amanda.gondim@ufrn.br); Livia N. Cavalcanti (UFRN, livia.cavalcanti@ufrn.br); Fabíola Correia de Carvalho (SENAI, fabiola@isi-er.com.br); Suely Souza Leal de Castro (UERN, suelycastro@uern.br); Carlos A. Martínez-Huitle (UFRN, carlos.alberto.mh@ufrn.br); Elisama V. dos Santos (UFRN, elisama.vieira@ufrn.br)

05: Combustíveis sintéticos e coprocessamento

1 - Resumo

In this study, the scale-up of electrochemical treatment was investigated by treating cashew nutshell liquid (t-CNSL) effluent using a divided reactor, for the first time, with a photovoltaic-driven anion-exchange membrane (AEM-type) reactor with a boron-doped diamond (BDD) electrode as the anode and a Ni-Fe-based SS (stainless steel) mesh as the cathode, by applying different current densities (j) (40, 70, and 100 mA cm⁻²), types of electrolytes (NaOH and Na₂SO₄), and concentrations of t-CNSL (0.01, 0.05, or 0.10%). The results clearly demonstrated that a divided electrochemical reactor was successfully scaled up (from batch in previous work to flow cell in this study), favoring a selective accumulation of the acetic acid concentration (600 mg L⁻¹) in the anodic compartment, when compared with an undivided reactor, with simultaneous production of green H₂ (0.73 L) when a biomass effluent of 0.10% t-CNSL in 1 mol L⁻¹ NaOH was electrolyzed by applying 40 mA cm⁻².

Palavras-chave: Green Hydrogen; Cashew Nutshell Liquid; Acetic Acid

2 - Introdução

One promising approach involves using waste by-products from food production as feedstock, exemplified by the use of cashew nut-shell liquid (CNSL) (Mazzetto, Lomonaco e Mele, 2009). Current studies on the valorization of CNSL are of great relevance since their main objective is the potential replacement of raw materials derived from petroleum by biomass in the production of fuels and chemical products (Mazzetto, Lomonaco e Mele, 2009). This highly attractive renewable natural resource is generated as a by-product of the cashew nut processing industry, with a global availability of around 4,450,000 tons per year (Makwana *et al.*, 2022a). However, is often considered a waste stream (Mmongoyo *et al.*, 2012). CNSL is primarily composed of phenolic compounds, including cardanol and cardol, which can be toxic, in higher concentrations (Oliveira *et al.*, 2018; Oliveira, de *et al.*, 2022). Despite this, these compounds give CNSL unique chemical and physical properties that make it an attractive biomass material for producing high value-added chemicals (Makwana *et al.*, 2022b; Mgaya *et al.*, 2019a).

3 – Objetivos

Within this framework, the aim of this work was to investigate the performance of a modified water splitting process to energize the electrochemical wastewater treatment of t-CNSL effluent by the production of organic acids and green H₂ production. To do that, a photovoltaic (PV) driven anion-exchange membrane (AEM-type) electrochemical reactor (PV-driven AEM-type E-reactor) was used with a boron-doped diamond (BDD) electrode as anode and a Ni-Fe-based stainless steel (Ni-Fe-based SS) mesh as cathode, applying different current densities (j) (40, 70, and 100 mA cm⁻²), types of electrolytes (NaOH and Na₂SO₄), and concentrations of t-CNSL (0.01, 0.05, or 0.10%).

4 - Material e Métodos

The technical CNSL (t-CNSL) was acquired from a cashew nut processing plant located in Mossoró, Rio Grande do Norte, Brazil. This type of CNSL is produced by roasting the cashew-nut shell at high temperatures and it has frequently cardanol as its main constituent [6]. The experiments were conducted using galvanostatic conditions during 240 min, with a constant current which was applied through a power supply. AEM-type E-reactor, in a sandwich configuration, consists of an anodic and cathodic compartment, separated by an AEM with a BDD (10 cm²) as anode and Ni-Fe based SS mesh as cathode.

5 - Resultados e Discussão

Initially, organic matter removal, in terms of COD, was examined under various conditions, including j (40, 70 and 100 mA cm⁻²), electrolyte and its concentration (0.05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ or 0.125, 1.00, or 2.00 mol L⁻¹ NaOH) and t-CNSL concentration (0.01, 0.05 and 0.1 %). Figure 1a shows that the electrochemical treatment of 0.01% of t-CNSL effluent in NaOH 1.0 mol L⁻¹ using a divided cell only achieved 38.54% of the organic matter removal by applying 40 mA cm⁻². Conversely, the concentration of acetic, tartaric and formic acids that was reached, when a 0.05% t-CNSL concentration was used in 1 mol L⁻¹ NaOH, was about 565.3, 41.2 and 61.2 mg L⁻¹, respectively, after 240 min of electrolysis by applying 40 mA cm⁻² (Fig. 1b). Figure 1c illustrates the impact of j (40, 70 and 100 mA cm⁻²) on the green H₂ production during the anodic treatment of 0.01% t-CNSL in 1.0 mol L⁻¹ NaOH. As can be observed in Fig. 5a, the production of green H₂ exhibits a linear behavior over time, as evidenced by the linear correlation coefficients (R^2) that exceed of a value of about 0.9994. At 240 min, the volumes of H₂ obtained were 0.73 L, 1.28 L and 1.84 L by applying 40, 70 and 100 mA cm⁻², respectively, as anodic conditions. Fig. 5a, also reveals the energy efficiencies of green H₂ production, which were approximately 44%, 38% and 33% for 40, 70 and 100 mA cm⁻², respectively.

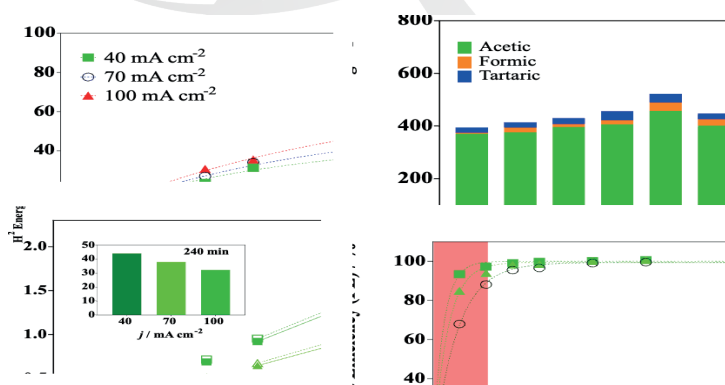


Figure 1. (a) COD removal as a function of electrolysis time: (a) effect of j (1.0 mol L⁻¹ NaOH with 0.01% of t-CNSL by applying (■) 40 mA cm⁻², (●) 70 mA cm⁻² and (▲) 100 mA cm⁻²); (b) Evolution of carboxylic acid concentration over time for 0.10% in presence of 1 mol L⁻¹ NaOH by applying 40 mA cm⁻²; (c) Variation of the volume of green H₂ produced over time at different j with simultaneous EO of 0.01 % of t-CNSL effluent in 1.0 mol L⁻¹ of NaOH (the empty symbols represent the data obtained when only electrolyte was used (no addition of t-CNSL in the effluent)); (d) FE for HER in the cathodic compartment over time at different j .

As can be seen in Fig. 1d, the FEs are depicted over time by applying 40, 70 and 100 mA cm⁻² when 0.01 % of t-CNSL effluent in 1.0 mol L⁻¹ of NaOH was anodically electrolyzed. It is notable that, at first mins, FEs reach approximately 100%, remaining stable until the end of the electrolytic process. Taking into account the concentration of t-CNSL and NaOH, as well as the comparison between NaOH and Na₂SO₄, under a current density of 40 mA cm⁻²; no significant discrepancies were observed in the volume of green H₂ electrochemically produced. In all these cases, the H₂ volume remained around approximately 0.75 L.

4 – Conclusões

In conclusion, this work has demonstrated an effective strategy for energy-saving electrochemical H₂ production by replacing the conventional water splitting with the electrochemical treatment of biomass effluent. BDD anode exhibited high oxidation power to transform the organic matter in the t-CNSL waste to produce valuable chemicals and fuels in the alkaline electrolyte, reaching up to ≈ 566 mg L⁻¹ of acetic acid concentration under soft oxidation conditions (0.05% of t-CNSL, 1.0 mol L⁻¹ NaOH, $j = 40$ mA cm⁻², 240 min) with simultaneous production of green H₂. Furthermore, the feasibility of the coupled EO of t-CNSL and HER system is demonstrated in a divided cell, reducing the electrolysis voltage, with H₂ yield of nearly 100 % FE.

5 – Agradecimentos

Financial support from Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) (408110/2022-8), and from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brazil), FAPESP 2014/50945-4 and 2019/13113-4, are gratefully acknowledged. Cardozo, J.C., and Santos, J.E.L acknowledge the postdoctoral fellowships awarded by CNPq (351605/2022-3, 350643/2023-7 respectively).

6 - Bibliografia

MAKWANA, K. *et al.* Cardol: Cashew nut shell liquid (CNSL) - derived starting material for the preparation of partially bio-based epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 166, p. 111029, mar. 2022a.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Cashew nut oil: Opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

MGAYA, J. *et al.* Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019a.

_____. Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019b.

MMONGOYO, J. A. *et al.* Synthesis of a kairomone and other chemicals from cardanol, a renewable resource. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 10, p. 1183–1192, out. 2012.

OLIVEIRA, E. M. S. *et al.* Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, v. 201, p. 740–748, 2018.

OLIVEIRA, Í. L. DE *et al.* Electrochemical oxidation for treating effluents from cashew nut processing using batch reactors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 911, p. 116224, 15 abr. 2022.



ÁREA 6 - BIOREFINARIA. SISTEMAS INTEGRADOS. MODELAGEM

Degradação termocatalítica da gordura de palma utilizando $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para obtenção de combustíveis alternativos

João Paulo da Costa Evangelista (UFRN, joaopauloufrn1@gmail.com); Kauã Filgueiras de Lucena Couto (UFRN), Hélio Henrique Câmara Guimarães (UFRN); Aruzza Mabel de Moraes Araújo (UFRN); Amanda Duarte Gondim (UFRN)

Área 6: Biorrefinaria, sistemas integrados e modelagem.

1 - Resumo

Esse trabalho propôs-se a obtenção de bio-óleo a partir da conversão termocatalítica da biomassa de gordura de palma (BGP) na presença e ausência do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes % de Co (m/m). Inicialmente foi realizada a pirólise térmica e termocatalítica da amostra BGP e, em seguida, foram realizadas as análises de índice de acidez e ácidos graxos livres (AGL) para as amostras BGP e BBGP1902. Os bio-óleos obtidos foram caracterizados por: análise termogravimétrica (TGA/DTG), Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM). Os resultados indicaram aumento nos valores de acidez e AGL após a pirólise, dada a formação de compostos mais oxigenados e com maior acidez, como ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois. As curvas TGA/DTG mostraram um deslocamento na decomposição térmica dos bio-óleos para temperaturas inferiores ao BGP, indicando a eficiência do processo de pirólise térmica/termocatalítica. Os resultados do CG mostraram que as maiores conversões na fração do diesel verde (C16-C24), com valores de 66 e 65%, ocorreram na presença dos catalisadores com 10% (m/m) e 15% (m/m) de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Para a obtenção de SAF, o melhor resultado foi obtido na pirólise térmica BBGP2102 (ausente de catalisador).

Palavras-chave: Gordura de Palma; $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$; Pirólise Termocatalítica.

2 - Introdução

Devido à sua competição com fontes de alimentação humana, é notável a tendência à utilização de gorduras (ou resíduos) como biocombustível. Um recurso intrigante para a produção de combustíveis alternativos, como o SAF (*Sustainable Aviation Fuel*) e o Diesel verde, é a biomassa derivada da palma.

Pesquisas recentes com essa matéria-prima para obtenção desses biocombustíveis (Rambabu *et al.*, 2023; Hassan *et al.*, 2024; Su *et al.*, 2023; Chueapet et al., 2023) mostram uma tendência notável em que muitos pesquisadores estão optando por se aprofundar na utilização dessa biomassa utilizando rotas tecnologia alternativas, como o processo de pirólise. A pirólise é um processo termoquímico conduzido em uma condição de déficit de O_2 , adequado para conversão de biomassa em bio-óleo (óleo de pirólise), biocarvão (biochar) e gases combustíveis (Zhang *et al.*, 2021).

3 – Objetivos

O objetivo principal deste estudo é avaliar a pirólise térmica e termocatalítica da biomassa da gordura de palma utilizando catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes % (m/m) de Co impregnado. O foco desse trabalho é explorar a influência do catalisador e da otimização do processo de obtenção dos produtos desejados.

4 - Material e Métodos

Para a realização das reações de pirólise térmica e catalítica, foi utilizado um forno automatizado do tipo FT-1200 Fornos INTI da marca MAITEC. A pirólise térmica e termocatalítica foram realizadas sob as condições reacionais: Temperatura de 420-550 °C, taxa de aquecimento de 30 a 70 °C/min e tempo de reação de 5-15 min.

Os bio-óleos obtidos receberam a nomenclatura de acordo com suas particularidades: BBGP1902, BBGP2002 (ajustando a manta), BBGP2102 (com purga de N₂ por 30 min), BBGP2202 (purga de N₂ por 30 min + 30% m/m do catalisador 10% m/m Co/Al₂O₃) e BBGP1203 (purga de N₂ por 30 min + 30% m/m do catalisador 15% m/m Co/Al₂O₃).

Foram realizadas as caracterizações da gordura de palma e seus bio-óleos pelas análises de: Índice de acidez (IA), ácidos graxos livres (AGL), análise termogravimétrica (TGA/DTG) e Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM).

5 - Resultados e Discussão

A tabela 2 mostra os resultados das análises físico-químicas de acidez e AGL da gordura e do bio-óleo obtidos do processo de pirólise térmica.

Tabela 2 - Análises do índice de acidez e ácidos graxos livres para a gordura de palma e do bio-óleo BBGP1902.

Análises/Amostras	I.A. (mg KOH/g)	AGL (%)
BGP	1,57	0,65
BBGP1902	146,84	79,48

O índice de acidez mostrou valor alto para o bio-óleo da pirólise térmica, tendo em vista que se trata da formação de novos compostos ácidos oxigenados, como: ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois que provoca esse aumento, corroborando com o resultado de AGL e o rendimento, e assim, comprovando a eficiência do processo de pirólise. Essa alta quantidade de ácidos graxos livres indica a quebra das moléculas de triglicerídeos da gordura pela pirólise, e transformação em AGL.

Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A **figura 1** mostra as curvas TGA/DTG da gordura de palma e seus bio-óleos obtidos dos processos de pirólise térmica e termocatalítica.

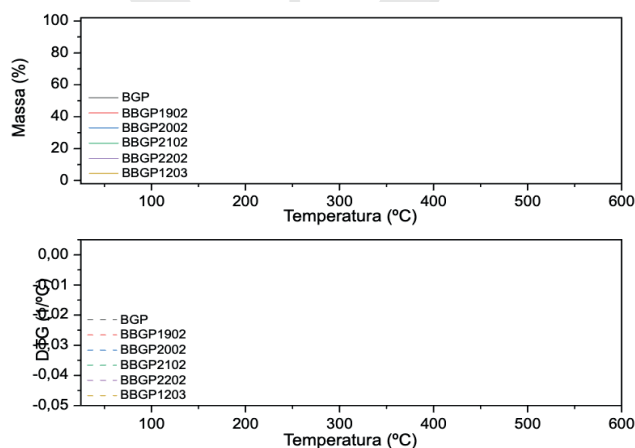


Figura 1 - Curvas de TGA/DTG da biomassa da gordura de palma (BGP) e seus bio-óleos (BBGP) obtidos da pirólise térmica e termocatalítica.

A biomassa (BGP) e os bio-óleos (BBGP) apresentaram uma única perda de massa atribuída a decomposição e/ou volatilização dos seus componentes, a valor acima de 99% o que demonstra o seu alto grau de pureza. As temperaturas iniciais da termodecomposição para BBGP observados são bem inferiores a BGP. Isso demonstra que a quebra das cadeias carbônicas provocada pelo processo de pirólise térmica e termocatalítica foram eficientes. O deslocamento do perfil na decomposição térmica foi para menores valores em relação a biomassa. Esse resultado já era esperado, tendo em vista, que a gordura de palma possui uma maior estabilidade térmica em relação aos bio-óleos de pirólise.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM)

A **Tabela 3** apresenta as frações de hidrocarbonetos obtidas nos processos de pirólise térmica e catalítica da biomassa da gordura de palma (BGP).

Tabela 3. Frações de hidrocarbonetos obtidas nos processos de pirólise térmica e catalítica da gordura de palma (BGP).

Amostras	Frações (%)		
	C5-C10 ^a	C11-C15 ^b	C16-C24 ^c
BBGP1902	26,56	13,57	59,87
BBGP2002	33,64	9,59	56,77
BBGP2102	27,10	15,04	57,85
BBGP2202	28,20	5,44	66,35
BBGP1203	20,64	6,23	65,50

^a Faixa da gasolina; ^b Faixa do bioquerosene (SAF); ^c Faixa do Diesel verde.

Tanto na pirólise térmica quanto na catalítica, os principais produtos estão faixa de interesse C16-C24 (Diesel verde), entre 59-66% de biohidrocarbonetos. Nos processos termocatalíticos com o catalisador Co/Al₂O₃ com 10% m/m (BBGP2202) e 15% m/m de Co (BBGP1203), apresentaram atividade catalítica para desoxigenação da gordura de palma, produzindo maiores percentuais de hidrocarbonetos na fração do diesel verde, comparado ao processo térmico, com valores de 66% e 65% de conversão. Dessa forma, o catalisador com 10% m/m Co/Al₂O₃ é uma excelente alternativa na conversão dessa biomassa em hidrocarbonetos na fração do Diesel verde.

No trabalho de Souza *et al.* (2024), a pirólise térmica e termocatalítica, podem ocorrer sucessivas reações de desoxigenação, descarbonilação e descarboxilação (com formação de hidrocarbonetos).

Na faixa da gasolina (C5-C10), foram obtidos produtos entre 26-33%, com maior conversão para pirólise térmica BBGP2002. Já para a fração do bioquerosene (C11-C15), a conversão foi entre 5-15%, com maior resultado para a pirólise térmica BBGP2102, que a pirólise térmica (ausência de catalisador) com purga de N₂ por 30 min. Com a presença do catalisador Co/Al₂O₃, a conversão em SAF chegou ao menor resultado, com 5%, isso pode indicar que a presença do mesmo inibe a formação de produtos na faixa do bioquerosene.

6 – Conclusões

Após o processo de pirólise térmica e termocatalítica, os resultados mostraram um aumento no IA e AGL e diminuição na degradação térmica pela TGA, quando comparado a BGP e os bio-óleos BBGP. Os resultados de CG-EM mostraram maior conversão na fração de diesel verde (C16-C24) na pirólise termocatalítica usando o catalisador 10% m/m e 15% m/m Co/Al₂O₃.

7 – Agradecimentos

CNPq, RBQav, LABPROBIO/NUPRAR-UFRN.

8 - Bibliografia

Rambabu, K.; Bharath, G.; Sivarajasekar, N.; Velu, S.; Sudha, P.N.; Wongsakulphasatch, S.; Banat, F. Sustainable production of bio-jet fuel and green gasoline from date palm seed oil via hydroprocessing over tantalum phosphate. *Fuel*, 331, 2023, 125688.

Hassan, H.; Ahmad, M.A.; Zali, N.D.A.; Musa, M.Z.; Senusi, F. Co-pyrolysis of palm kernel shell and discarded medical bottle for biofuel production: Synergistic effect and product distribution, *Waste Management Bulletin*, 1, 2024, 182-194.

Su, G.; Zulkifli, N.W.M.; Ong, H.C.; Ibrahim, S.; Cheah, M.Y.; Zhu, R.; Bu, Q. Co-pyrolysis of medical protective clothing and oil palm wastes for biofuel: Experimental, techno-economic, and environmental analyses, *Energy*, 273, 2023, 127221.

Chueaphetr, R.; Suwannaruang, T.; Khunphonoi, R.; Khemthong, P.; Wantala, K. Enhancing deoxygenation of waste cooking palm oil over CaO-MgO catalyst modified by K₂O for green bio-fuel, *Fuel*, 354, 2023, 129350.

Zhang, M.; Hu, Y.; Wang, H.; Li, H.; Han, X.; Zeng, Y. Xu, C.C. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. *Molecular Catalysis*. 504 (2021) 111438.

Márcio C.M. Souza, Francisco A.D. Maia, Vasco L. Pinto, Maria J.F. Costa, Aruzza M.M. Araújo, Djalma R. da Silva, Anne Gabriella D. Santos, Amanda D. Gondim, Highly porous cobalt and molybdenum-containing ordered silica applied to pyrolysis of sunflower oil into bio-hydrocarbons, *Renewable Energy*, 215 (2023) 118962.



Estudo sobre o custo de nivelamento de produto para produção de hidrocarbonetos via rota *Gas-to-Liquid* a partir de biomassa do bagaço de cana-de-açúcar

Jônatas Levi Campos Barbosa dos Santos (NUESC/ITP/Unit, mestrado_jonatas@souunit.com.br); Marcelo Mendonça (NUESC/ITP/Unit); Ricardo Santana (NUESC/ITP/Unit); Ranyere Lucena (NUESC/ITP/Unit); Gustavo Borges (NUESC/ITP/Unit); Cláudio Dariva (NUESC/ITP/Unit)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

A implementação de biorrefinarias para valoração de bioprodutos requer estudos de viabilidade técnica e econômica. Neste trabalho, a produção de hidrocarbonetos sustentáveis a partir do bagaço de cana-de-açúcar foi avaliada empregando a rota Gas-to-Liquid, no sentido de obter o Custo de Nivelamento de Produto (levelised cost of product – LCOP), utilizando estimativas do custo de CAPEX (Capital Expenditure) e de OPEX (Operation Expenditure). O processo foi simulado nos softwares Aspen Plus e Aspen Hysys e empregando correlações disponíveis na literatura. Os resultados da simulação indicaram que a partir do processamento de 990 kton/ano da biomassa, é possível uma produção de cerca de 50 kton/ano de fuel gas, 73 kton/ano de nafta, 108 kton/ano de bioquerosene e 17 kton/ano de diesel verde. Para tal produção, o investimento total estimado em 20 anos para o CAPEX foi de US\$ 1.788,00 milhões, um OPEX de US\$ 635,59 milhões e a geração de 85,794x10⁶ MJ de energia. Os resultados sugerem valores do custo de nivelamento em torno de US\$ 1,30 por kg de bioquerosene, de nafta verde e de diesel verde.

Palavras-chave: Biorrefinaria; Biomassa; Fischer-Tropsch; Bioquerosene.

2 - Introdução

O estudo de cenários técnicos e econômicos busca analisar as condições para viabilizar uma produção, seja em pequena ou larga escala. São avaliados os elementos determinantes para estimar o custo de produção (TOWLER; SINNOTT, 2013), de forma que seja possível comparar uma rota tecnológica com outras alternativas, principalmente se forem rotas renováveis e de ciclo de vida sustentável. Entre as rotas alternativas, estão as com recursos oriundos de biomassa e que possam ser empreendidas em biorrefinarias (SOLARTE-TORO *et al.*, 2021).

O estudo de cenários e avaliação dos custos pode ser conduzida empregando softwares de simulação de processos e, por vezes, são também conduzidos utilizando aproximações e correlações disponíveis na literatura especializada (TSAGKARI; KOKOSSIS; DUBOIS, 2020).

3 – Objetivos

Neste estudo, utilizou-se as técnicas CAPEX e OPEX para analisar o custo de investimento e preço mínimo de hidrocarbonetos renováveis através da gaseificação da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar seguida por síntese Fischer-Tropsch.

4 - Material e Métodos

A base do estudo foi uma simulação computacional de gaseificação de biomassa pré-tratada de bagaço de cana-de-açúcar, seguida por limpeza do syngas e reação Fischer-Tropsch (Motta, 2019, e Swanson, 2010). A simulação

dos processos foi realizada via softwares Aspen Plus® e Aspen Hysys® (ambos v.14). Correlações da literatura foram utilizadas para os balanços e estimativas de custos de algumas etapas.

O conceito de Custo de Nivelamento de Produto (levelised cost of product – LCOP), como apresentado por Mendicino e colaboradores (2019) foi utilizado como exposto a seguir:

$$LCOP \left[\frac{\$}{Produto} \right] = \frac{Custo(I) + \sum_n^N \frac{Custo(O\&M)_t}{(1+r)^n} + \sum_n^N \frac{Custo(F)_t}{(1+r)^n}}{\sum_n^N \frac{Unidades\ de\ Energia(E)_t}{(1+r)^n}}$$

- Onde,
- (I): custo do investimento, no período total de 20 anos (em US\$)
 - (O&M)_t: custos de operação e manutenção, no ano t (em US\$)
 - (F)_t: custo de combustível, no ano t (em US\$)
 - (E)_t: energia gerada com produtos, no ano t (em Mega Joule)
 - r: taxa de desconto anual
 - n: número de anos

No procedimento de cálculo foram considerados os parâmetros fornecidos em estudos disponíveis na literatura (SCHMIDT TAGOMORI, 2017; THE ENGINEERING TOOLBOX, 2023). Foi empregado um período total análise de 20 anos, usando uma taxa de desconto de 10% ao ano e adotando como base de cálculo o processamento de 990 kton/ano de biomassa úmida.

5 - Resultados e Discussão

A determinação do CAPEX foi realizada a partir do somatório dos custos de cada setor de processamento da Tabela 1. No BOP (Balance of plant) foram incluídos os componentes de suporte e sistemas auxiliares (utilities, offsite, infrastructure) para a produção de energia.

Os resultados indicaram um investimento total estimado para o CAPEX em 20 anos de US\$ 1.788,00 milhões. Na composição deste cálculo foram utilizados os valores dos equipamentos de cada unidade de processamento (US\$ 1.120,00 milhões) somados ao BOP (US\$ 204,00 milhões) e demais custos de implementação da unidade, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Custos de referência para investimento (CAPEX) no setor de gaseificação da biomassa de cana-de-açúcar relativos às unidades de processamento. **Fonte:** Elaboração própria.

Investimento - CAPEX				
Área	Descrição	Fluxo de entrada Na Área		Valor total, instalado 20 anos (MMUS\$ - 2023)
		ton/dia	Kton/ano	
100	Pré-tratamento	3.000,00	990,00	250,00
200	Gaseificação	4.800,00	1.584,00	465,00
300	Limpeza	3.618,00	1.194,00	125,00
400	Síntese de combustível (FT)	1.985,00	655,00	178,00
500	Hidrocrackamento e Separação	187,30	62,00	102,00
600	BOP (Balance of plant)	-	-	204,00
	Engineering	-	-	90,00
	Site works	-	-	118,00
	Other EPC costs	-	-	70,00
Total				1.602,00
	Contingency	10%	-	160,20

Cost of land	-	-	10,00
Insurance construction	-	-	8,00
Commissioning	-	-	8,00
Total Geral			1.788,20

Quando comparado aos processos de geração de calor que fazem utilização de fonte de energia gasosa, a geração de calor com biomassa possui maior OPEX (NEVES, 2022). Foram incluídos os gastos com a biomassa do bagaço de cana-de-açúcar (custo de referência de US\$ 32,4/ton) e a operação e manutenção (O&M) da unidade de processamento, excluindo-se os insumos, apresentados nas Tabela 2 e Tabela 3 (CHANDEL *et al.*, 2019).

Tabela 2. Custos de referência para operação e manutenção (O&M) e de biomassa de cana-de-açúcar (OPEX) da unidade de processamento, para o período de um ano. Fonte: Elaboração própria.

Custos Totais de Produção				
Descrição	Valor unitário (US\$/ton)	Quantidade (Kton/ano)	Valor - ano (MMUS\$ 2023)	Valor total 20 anos (MMUS\$ 2023)
Operação e Manutenção (O&M)	-	-	35,8	334,9
Operação e Manutenção (O&M)			35,8	
Custo com matéria-prima*	32,4	990,0	32,1	300,6
Biomassa (bagaço de cana)	32,4	990,0	32,1	
Total Geral			67,8	635,5

Tabela 3. Custos totais de produção da planta de produção de biocombustíveis avançados de biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) via síntese de Fischer-Tropsch. Fonte: Elaboração própria.

Custos Totais de Produção		
Descrição	Valor total - anual - (MMUS\$ - 2023)	Valor total - 20 anos - (MMUS\$ - 2023)
Investimento (I)		1.788,20
CAPEX	-	1.788,20
Operação e Manutenção (O&M)	35,8	334,93
Operação e Manutenção (O&M)	R\$35,8	R\$334,93
Custo com matéria-prima*	32,1	300,67
Biomassa (bagaço de cana)	32,1	300,67
Combustível e Materiais (F)	-	-
Total Geral	67,9	2.423,79

Em relação à energia total produzida, a quantidade foi estimada no Aspen Plus e Aspen Hysys levando em consideração o HHV (MJ/kg) de 51,2 para o fuel gas, 46,4 para a nafta, 46,2 para o bioquerosene e 45,6 para o biodiesel (THE ENGINEERING TOOLBOX, 2023). A partir destas informações, foi obtido um total de energia gerada de 9,161x10⁶ MJ/ano e 85,794x10⁶ MJ em 20 anos. Os parâmetros de cálculo do LCOP são expostos

na Tabela 4. O fuel gas produzido não foi considerado para compor o total de combustíveis e energia devido sua perspectiva de ser reutilizado no processo.

Tabela 4. Custo de nivelamento dos produtos obtidos para o custo total (US\$) e para a energia total produzida (MJ), pelo período de 20 anos. Fonte: Elaboração própria, a partir de estimativas do ASPEN e do fator de conversão (THE ENGINEERING TOOLBOX, 2023).

Custo Total		Valor total - 20 anos -	
		(US\$ - 2023)	
		2.423.794.317,15	
Energia Total		Valor total - 20 anos -	
		(Mega Joule - MJ)	
		85.794.476.099,58	
Custo de Nivelamento (LCOP)			
Produtos	Fator de conversão HHV (MJ/Kg)	Valor total - 20 anos -	
		US\$/MJ	US\$/Kg
		0,0283	
Nafta	46,40		1,31
Querosene	46,20		1,31
Diesel	45,60		1,29

Comparado com o preço do querosene de aviação tradicional, o bioquerosene e demais hidrocarbonetos oriundos de biomassa ainda possuem um valor elevado, perfazendo neste estudo os valores (quilo) de US\$ 1,31 para o bioquerosene e bionafta, e US\$ 1,29 para o biodiesel. Entretanto, o investimento em pesquisas, a integração energética e a otimização dos processos trarão competitividade comercial, aliada a sustentabilidade e economia circular.

5 – Agradecimentos

Unit, ITP, Fapitec/SE, CNPq, Capes.

6 - Bibliografia

- CHANDEL, A. K. *et al.* Comparative analysis of key technologies for cellulosic ethanol production from Brazilian sugarcane bagasse at a commercial scale. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 13, n. 4, p. 994–1014, 1 jul. 2019.
- MENDICINO, L. *et al.* Corporate power purchase agreement: Formulation of the related levelized cost of energy and its application to a real life case study. *Applied Energy*, v. 253, p. 113577, 1 nov. 2019.
- MOTTA, I. L. *et al.* Sugarcane bagasse gasification: Simulation and analysis of different operating parameters, fluidizing media, and gasifier types. *Biomass and Bioenergy*, v. 122, p. 433–445, 1 mar. 2019.
- NEVES, Ricardo Cecílio Moreno das. Aprimoramento do método Levelized Cost of Heat para comparação de investimentos em GLP, gás natural e biomassa em processo de combustão industrial. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- SCHMIDT TAGOMORI, I. Potencial técnico e econômico para a produção de fischer-tropsch diesel a partir de biomassa (ft-btl) associada à captura de carbono no Brasil. Dissertação—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio De Janeiro, fev. 2017.
- SOLARTE-TORO, J. C. *et al.* A comprehensive review on the economic assessment of biorefineries: The first step towards sustainable biomass conversion. *Bioresource Technology Reports*, v. 15, p. 100776, 1 set. 2021.

SWANSON, R. M. *et al.* Techno-Economic Analysis of Biofuels Production Based on Gasification. National Renewable Energy Laboratory, nov. 2010.

TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K. Chemical engineering design : principles, practice, and economics of plant and process design. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2013.

TSAGKARI, M.; KOKOSSIS, A.; DUBOIS, J. L. A method for quick capital cost estimation of biorefineries beyond the state of the art. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 14, n. 5, p. 1061–1088, 1 set. 2020.

THE ENGINEERING TOOLBOX. Fuels - Higher and Lower Calorific Values. [online] Available at: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html. Acesso em: 01 de nov. de 2023. 2003



Simulação de rota de hidrólise e hidroprocessamento para obtenção de *Sustainable Aviation Fuel*

Francisco E. M. Silva Filho (UFC); Aurélia R. O. Ferreira (UFC), Rodolpho R. C. Monteiro (UFC), Célio L. Cavalcante Jr (UFC), F. Murilo T. Luna (UFC, murilo@gpsa.ufc.br)

Área 6: Biorefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

Com a crescente demanda por combustíveis renováveis, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de assegurar uma transição energética eficiente e competitiva. No mercado de combustível de aviação não é diferente, várias pesquisas têm como foco a obtenção de *Sustainable Aviation Fuel* (SAF). Este trabalho teve como objetivo estudar, via simulação computacional, a integração do processo de hidrólise e hidroprocessamento visando a obtenção de SAFs. As simulações foram realizadas em DWSIM®, considerando a integração entre as etapas de hidrólise e a hidrogenação de ácidos graxos. O modelo de processo integrado é importante para prever as demandas energéticas e avaliar os cenários que podem favorecer a redução do consumo de hidrogênio.

Palavras-chave: Simulação; Hidrólise; Hidroprocessamento; Óleos Vegetais.

2 - Introdução

No cenário de descarbonização e transição energética que se encontra atualmente, o setor de aviação é um dos principais focos de pesquisadores, que visam o desenvolvimento de *Sustainable Aviation Fuel* (SAF). Os componentes presentes neste combustível (querosene) são os hidrocarbonetos parafínicos (C9-12) com alta densidade energética e uma queima mais limpa [1]. O SAF pode ser proveniente de origem vegetal, onde o óleo extraído é constituído de triglicerídeos, que passaram pelo processo HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*), utilizando H₂ em excesso e altas pressões e temperaturas [2].

A simulação computacional é útil para a análise, projeto e a otimização de processos industriais. A realização de experimentos virtuais pode prever o comportamento de plantas em escala piloto e em escala industrial. O software utilizado para este trabalho foi o DWSIM®, que é um simulador *open-source* de processos que está sendo muito utilizado e que tem performance equivalente aos simuladores comerciais. Provido por pacotes termodinâmicos representativos avançados, possui diversas operações unitárias, com os devidos equipamentos, que podem ser simuladas de forma estacionária ou dinâmica.

Para obtenção de querosene para aviação a partir de biomassas podem ser utilizados vários processos: HEFA, pirólise seguida de HEFA, hidrólise hidrotérmica seguida de HEFA, gaseificação e Fischer Tropsch, hidrólise seguida de fermentação e oligomerização e fermentação e oligomerização [3].

O processo HEFA oferece potencial para produção de curto prazo em larga escala. Comparado aos demais processos, apresenta menor complexidade tecnológica e com maior eficiência energética. Os processos de hidrotratamento catalítico de correntes de petróleo já são uma tecnologia bem estabelecida para hidrodesoxigenação, bem como para a saturação de olefinas e aromáticos.

3 - Objetivos

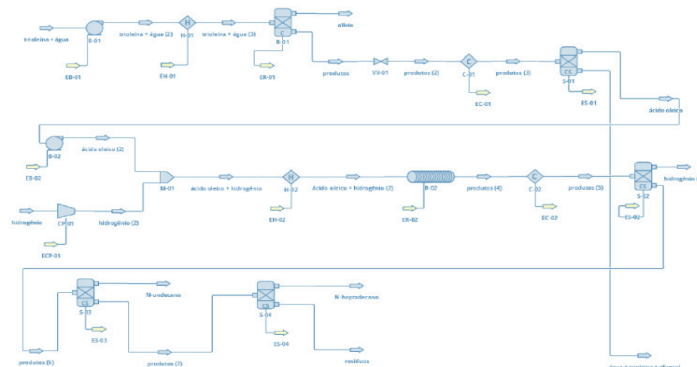
O principal objetivo deste trabalho foi implementar e avaliar por simulação computacional o processo de hidrólise e HEFA visando a obtenção de SAFs. O modelo de processo integrado é importante para prever demandas energéticas e avaliar possibilidade de redução do consumo de hidrogênio no processo.

4 - Modelo e condições

O flowsheet do processo foi implementado no software DWSIM® (versão 8.1.1) utilizando o pacote termodinâmico PR (Peng-Robinson) [1]. Na rota estudada foi utilizado o ácido oleico como molécula-modelo para representar os ácidos graxos e a trioleína, para representar os triglicerídeos (Fig. 1).

A corrente de alimentação é composta por uma razão mássica triglicerídeo/água de 1:4, inicialmente em condições ambiente, que é aquecida a 250 °C para entrar no reator de hidrólise subcrítica [2].

Fig. 1. Flowsheet da rota integrada de hidrólise subcrítica e hidroprocessamento de triglicerídeos.



A corrente de processo é então resfriada e ocorre a separação dos produtos. Posteriormente, o fluxo de ácidos graxos é pressurizado a 30 bar e hidrogenado a temperatura de 320°C. A corrente que sai do segundo reator é composta por mistura de hidrocarbonetos que passa por processos de separação para obtenção de hidrocarbonetos na faixa dos encontrados em querosene de origem fóssil. O conjunto de reações e parâmetros cinéticos para o hidrocessamento fora utilizados de Tirado *et al.* [3].

5 - Resultados

Um sistema industrial flexível capaz de produzir hidrocarbonetos utilizando a rota de hidrólise e hidrogenação foi simulado usando DWSIM. Os equipamentos incluídos na simulação foram bombas, trocadores de calor, reatores, separadores e um compressor. O foco deste estudo foi iniciar a avaliação da combinação da rota de produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação utilizando as etapas de hidrólise subcrítica e hidroprocessamento. O fluxograma dos processos de purificação foi simplificado e não foi considerada a integração energética e nem a recuperação do hidrogênio não reagido para ser alimentado novamente no reator de hidroprocessamento.

Após a implementação do flowsheet do processo integrado e a validação das simulações considerando as referências para os dados de hidrólise subcrítica [2] e de hidrogenação [3], foram calculadas as demandas energéticas para cada etapa do processo. Os dados foram calculados com base no fluxo mássico de 2,80 kg/s de trioleína e 11,20 kg/s de água.

O consumo específico de energia, em MJ/kg de produto, é uma abordagem básica para estimar as necessidades energéticas de um determinado processo. Para calcular o consumo específico deve-se calcular o consumo de energia, considerando as demandas energéticas de todos os equipamentos. O processo global foi dividido em quatro seções e os resultados de demanda energética estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Demanda energética por processos.

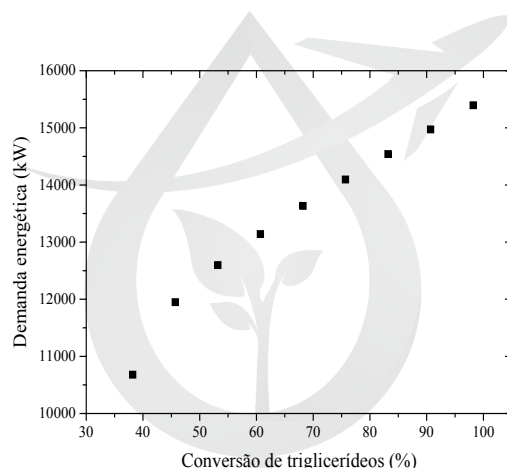
Processos	Demanda energética (kW)
Hidrólise	29.326,09
Purificação 1*	17.545,15
Hidrogenação	12.259,99
Purificação 2*	10.885,82

*Purificação 1 considera todos os equipamentos após o reator de hidrólise e antes do carregamento do reator de hidrogenação. Purificação 2 considera todos os equipamentos após o reator de hidrogenação.

Os valores estimados para a demanda total requerida e para o consumo específico de energia foram de 70,0 MW e 78,6 MJ/kg, respectivamente. Esses valores são importantes para avaliar a viabilidade do processo e a necessidade de integração energética. Pode ser observado que a maior demanda energética foi no processo de hidrólise, devido às condições de temperatura para as reações de hidrólise subcrítica.

Devido ao maior consumo de energia estar associado ao processo de hidrólise (14,3 MW para o reator), foi realizado uma análise de sensibilidade da demanda energética do reator de hidrólise subcrítica, considerando diferentes temperaturas e consequentemente diferentes conversões de triglicerídeos foram obtidas, conforme apresentado na Fig. 2.

Fig. 2. Análise de sensibilidade da demanda energética do reator de hidrólise com relação à conversão de triglicerídeos.



Os resultados foram importantes para compreender como pode ser reduzido o consumo de energia no processo de hidrólise, entretanto é necessário estudar como a redução no conteúdo de ácidos graxos demandaria maior consumo de hidrogênio.

6 - Conclusões

O processo de hidrólise subcrítica e HEFA visando a obtenção de SAFs foi simulado em DWSIM. O modelo de processo integrado foi utilizado para prever as demandas energéticas do processo global indicando a necessidade de estudos de integração energética e otimização. A análise de sensibilidade foi importante para investigar as potenciais estratégias de redução de consumo energético. A rota de hidrólise pode ser importante para redução do consumo de hidrogênio no processo global.

7 - Agradecimentos

Ao CNPq e a FUNCAP pelo apoio financeiro.

8 - Bibliografia

- [1] BLAKEY, S., RYE, L., WILSON, C.W. Aviation gas turbine alternative fuels: a review. Proc. Comb. Inst., 2011.
- [2] RUEDA, E.D.M. Estudo da produção de biocombustíveis para o setor da aviação obtidos pela desoxigenação de ácidos graxos do óleo de babaçu. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.
- [3] TIRADO, A., ANCHEYTA, J. TREJO, F. Kinetic and Reactor Modeling of Catalytic Hydrotreatment of Vegetable Oils, Instituto Mexicano del Petróleo, México, 2018.



Aprimoramento da cadeia de produção de bioquerosene de aviação: maximização da mitigação de gases de efeito estufa

Henrique Baeninger Pescarini (LNBR/CNPEM, - henrique.pescarini@lnbr.cnpem.br); Gabriel Palma Petrielli (LNBR/CNPEM); Henrique Real Guimarães; Mateus Ferreira Chagas (LNBR/CNPEM); Jéssica Marcon Bressanin (UFPE); Caroline da Silva (LNBR/CNPEM); Diogo Ardaillon Simões (UFPE); Antonio Bonomi; (LNBR/CNPEM); Edvaldo Rodrigo de Moraes (LNBR/CNPEM), Thayse Aparecida Dourado Hernandez (LNBR/CNPEM – thayse.hernandes@lnbr.cnpem.br)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

Devido às dificuldades de diminuir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) no setor aeronáutico (“*hard to abate*”), o bioquerosene de aviação (SAF) vem sendo tratado como uma solução para a redução dessas emissões. Deste modo, é pertinente encontrar locais para a produção desse biocombustível que reduzam sua pegada de carbono. Assim, este trabalho visa o aprimoramento da cadeia produtiva desse biocombustível considerando a maximização da mitigação das emissões de GEE oriundas da sua produção e distribuição para suprir a demanda dos aeroportos de Guarulhos, Galeão e Juscelino Kubistchek. Avaliações georreferenciadas do ciclo de vida foram realizadas para estimar as emissões nas etapas agrícola, industrial e de distribuição. Um modelo de otimização foi desenvolvido para selecionar as unidades candidatas que mais mitigam as emissões de GEE e atendem a demanda por SAF. Considerou-se duas rotas tecnológicas, Acohol-to-Jet (ATJ), a partir de cana-de-açúcar e Gaseificação+Fischer-Tropsch (GFT) utilizando cana-de-açúcar ou eucalipto, em cenários com e sem biometano em substituição ao diesel na etapa agrícola. A produtividade da matéria-prima, alterações nos estoques de carbono devido à mudança direta no uso da terra (MUT) e a distância dos aeroportos foram os principais fatores para seleção das regiões produtoras de SAF. Os resultados mostram que quando o MUT não foi considerado, as usinas foram selecionadas próximas aos aeroportos, enquanto que, considerando o MUT, os locais produtores de SAF seguiram regiões de captura de carbono, localizadas principalmente no Mato Grosso do Sul. A rota GFT é a que mais mitiga as emissões de GEE.

Palavras-chave: Combustível Sustentável de Aviação; Emissões de Gases de Efeito Estufa; acv Georreferenciada; Logística

2 - Introdução

O setor da aviação é considerado como um dos mais difíceis para a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), visto que novas tecnologias menos poluentes são tidas como soluções de longo prazo. Para reduzir essas emissões, diferentes alternativas para a produção de bioquerosene de aviação (SAF) vem sendo propostas. A cana-de-açúcar e o eucalipto podem ser convertidos em SAF por meio de diferentes processos e, como o Brasil possui grandes extensões de terra com potencial para a expansão dessas culturas (Hernandes *et al*, 2021), novas usinas de SAF podem ser instaladas nessas áreas. Atualmente, há pouca produção desse biocombustível no Brasil, havendo espaço de crescimento para esse setor.

3 – Objetivos

O objetivo do trabalho foi realizar uma avaliação georreferenciada para contabilizar as emissões de GEE ao longo do ciclo de vida de diferentes cenários de produção de SAF na região Centro-Sul do Brasil, bem como desenvolver um modelo de otimização para selecionar, dentre locais candidatos, aqueles que contribuam para a maior mitigação destas emissões no processo de produção e distribuição destes biocombustíveis. Busca-se atender a demanda dos aeroportos de maior consumo: Guarulhos (1126 ML), Galeão (433 ML) e Juscelino Kubitschek (424 ML).

4 – Material e Métodos

Foram considerados cenários com e sem a substituição do diesel no maquinário agrícola por biogás, e com e sem a consideração da mudança do estoque de carbono por mudança de uso da terra (MUT). A Tabela 1 apresenta as rotas e cenários estudados. A entrada de matéria prima foi, para o caso da cana-de-açúcar, equivalente a 4Mton de planta e 0,28 Mton de palha. Para o eucalipto a entrada foi igual a 0,677 Mton de madeira, valor para produzir quantidade equivalente de SAF que uma usina abastecida com cana-de-açúcar.

Tabela 1: Rotas, cenários e matérias primas estudados

Rota	Cenário	Matéria prima
Gaseificação + Fischer-Tropsch (GFT)	Com biogás	Cana-de-açúcar
	Sem biogás	Cana-de-açúcar ou eucalipto
	Com biogás e com MUT	Cana-de-açúcar
	Sem biogás e com MUT	Cana-de-açúcar ou eucalipto
Alcohol-to-Jet 1G (ATJ1G)	Com biogás	Cana-de-açúcar
	Sem biogás	Cana-de-açúcar
	Com biogás e com MUT	Cana-de-açúcar
	Sem biogás e com MUT	Cana-de-açúcar
Alcohol-to-Jet 1G2G (ATJ1G2G)	Com biogás	Cana-de-açúcar
	Sem biogás	Cana-de-açúcar
	Com biogás e com MUT	Cana-de-açúcar
	Sem biogás e com MUT	Cana-de-açúcar

Para a seleção das usinas que minimizam a pegada de carbono, foram realizadas as etapas da Figura 1.

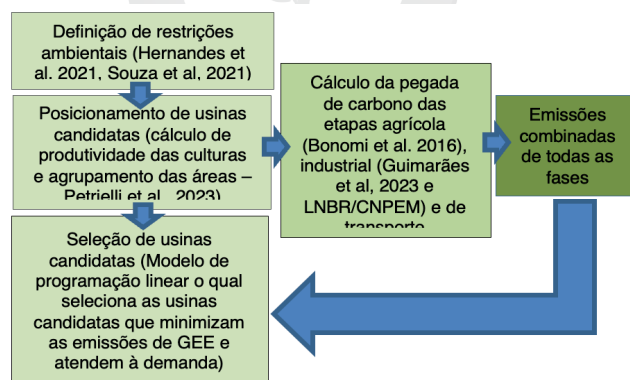


Figura 1: Etapas metodológicas realizadas.

5 - Resultados e Discussão

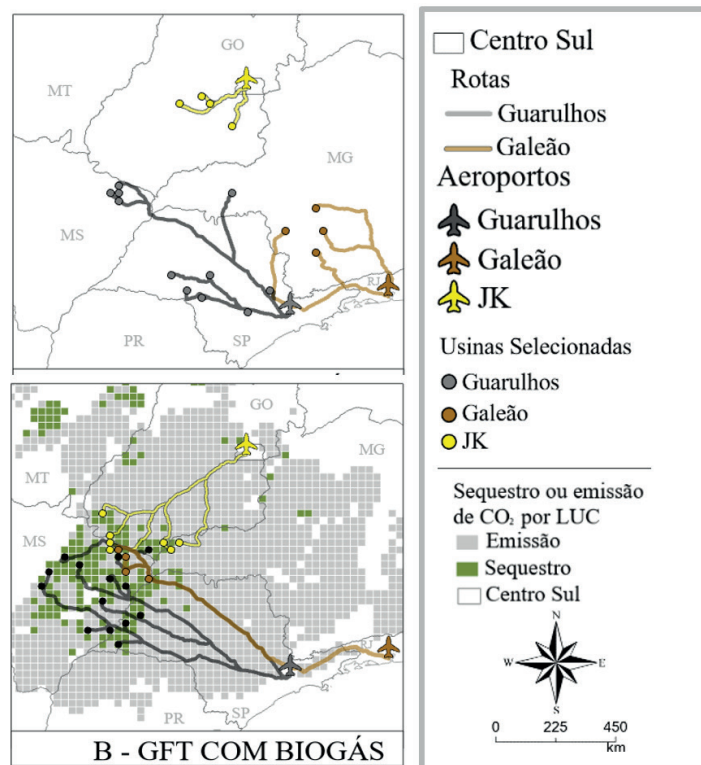


Figura 2: Mapa de seleção utilizando cana-de-açúcar sem considerar MUT (mapa A) e considerando o MUT (mapa B).

Mapas como os da Figura 2 foram gerados para todas as rotas e cenários estudados. O comportamento dos resultados para as rotas nos diferentes cenários foi semelhante, sendo possível observar:

1) Resultados com cana-de-açúcar sem considerar o MUT: Nos cenários com biogás as usinas foram alocadas mais próximas aos aeroportos, enquanto, para o caso sem biogás, há um maior número de usinas no estado do Mato Grosso do Sul (MS). Isso ocorre, pois, pegadas de carbono menores proporcionam resultados de emissões por usina mais similares nas fases agrícola+industrial, aumentando a influência da pegada de transporte. Como a utilização de biogás reduziu a pegada total de carbono para todas as rotas, a pegada de transporte influenciou mais nesse cenário.

Resultados com cana-de-açúcar considerando o MUT: As usinas candidatas foram selecionadas de acordo com a captura de carbono devido à mudança de estoque por MUT, estando localizadas, majoritariamente, no estado do MS. A captura foi suficiente evitar a emissão, em alguns cenários, de quantidade de carbono equivalente à emissão da etapa de transporte.

Resultados utilizando eucalipto: Sem o MUT, as usinas são selecionadas de acordo com a produtividade do eucalipto, majoritariamente, nos estados de São Paulo (SP), Paraná (PR) e Minas Gerais (MG). Com a consideração do MUT, as usinas são selecionadas em regiões que priorizam o maior estoque de carbono, principalmente no estado do MS, e em regiões em que há maior área para o cultivo, como é o caso de MG. O estoque de carbono equivale a mais de duas vezes as emissões para a produção do SAF.

6 – Conclusões

I) A seleção de unidades de conversão candidatas priorizou regiões onde há captura de carbono por MUT.

II) Sem considerar o MUT, a seleção das usinas candidatas variaram de acordo com a pegada de carbono dos cenários avaliados, para a cana-de-açúcar, e, para o eucalipto, foram selecionadas de acordo com a produtividade das regiões.

III) A consideração do MUT foi essencial para a seleção das usinas candidatas, mostrando-se como aspecto definidor na redução da pegada de carbono e evidenciando a importância dessas emissões ou sequestro para o cálculo da pegada de carbono do SAF.

7 – Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 2016/50403–2)/EMBRAER S.A/KLABIN S.A./ PETROBRAS S.A./SUZANO S.A. LNBR/CNPEM; Programa de Pós-graduação em Planejamento de Sistemas Energéticos (Universidade Estadual de Campinas).

8 - Bibliografia

BONOMI, A. *et al.* Decentralization of sustainable aviation fuel production in Brazil through Biomass-to-Liquids routes: A techno-economic and environmental evaluation. **Energy Conversion and Management**, 2023. 276. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116547>

GUIMARÃES, H. R. *et al.* Decentralization of sustainable aviation fuel production in Brazil through Biomass-to-Liquids routes: A techno-economic and environmental evaluation. **Energy Conversion and Management**, 2023. 276. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116547>

HERNANDES, T. A. D. *et al.* Identifying suitable areas for expanding sugarcane ethanol production in Brazil under conservation of environmentally relevant habitats. **Journal of Cleaner Production**, 2021. 292p, 125318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125318>

PETRIELLI, G. P. *et al.* Integrating carbon footprint to spatialized modeling: The mitigation potential of sugarcane ethanol production in the Brazilian Center-South. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 189, 1 (2023).

Renewable hydrocarbons from *Chlorella* sp. microalgae as sustainable strategy for CO₂ Mitigation through Catalytic Pyrolysis

Gislane Oliveira (UFRN, gislaneoliveira@gmail.com); Joemil Junior (UFRN, joemiljunior@gmail.com); José Alves (UFPB, joseluiz@cear.ufpb.br); Júlio Marques (UFRN, julio.marques.472@ufrn.edu.br); Karine Oliveira (UFRN, karine_953@hotmail.com); Dulce Melo (UFRN, daraujomelo@gmail.com); Renata Martins (UFRN, renatabraga.r@gmail.com)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 – Abstract

Flash catalytic pyrolysis of biomass from *Chlorella* sp. microalgae cultivated with a simulated industrial flue gas was investigated to generate a bio-oil with improved characteristics. Flash pyrolysis proceeded at 500 °C in an analytical micro-pyrolyzer coupled to a gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) instrument. The pyrolysis vapors were directed to a catalytic bed at 500°C, housing attapulgite under a 1/5 biomass-to-catalyst ratio, to evaluate its efficacy for producing a hydrocarbon-rich bio-oil. The low-cost catalyst (attapulgite) promoted the deoxygenation of condensable pyrolysis products from *Chlorella* sp. biomass, resulting in improved aliphatic and aromatic hydrocarbon concentrations compared to thermal pyrolysis. The low-cost catalyst exhibited high selectivity towards gasoline-equivalent hydrocarbons, increasing its concentration by more than two-fold. The hydrocarbon-rich volatiles obtained can be useful in different segments of the chemical industry and can also be used as aromatic fuel additives for formulating low-carbon biofuels.

Keywords: low-Cost Catalyst; Catalytic Pyrolysis; Attapulgite; *Chlorella*.

2 - Introduction

Microalgae are considered promising precursors for producing biofuels such as green diesel, bio-jet fuel, and green gasoline due to their remarkable adaptability to diverse environments, high growth rate and efficiency in capturing CO₂ from atmosphere. In this context, microalgae, thanks to its CO₂ biofixation capacity, can provide a solution for capturing CO₂ from industrial flue gas during its cultivation process.

Microalgae can be thermochemically converted to a bio-oil through pyrolysis processes, however this bio-oil have some undesirable characteristics such as high content in oxygenated and nitrogenated compounds which leads to a reduced calorific value, chemical instability and corrosion (MARCILLA *et al.*, 2013).

In the context of biomass catalytic pyrolysis, HZSM-5 is one of the most relevant catalysts because it promotes the deoxygenation and denitrogenation of bio-oil and increases the percentage of hydrocarbons in its composition (Liang *et al.*, 2021). However, its high-cost acts as a barrier in the development of large-scale catalytic pyrolysis processes. In pursuit of cost-reduction, there is a demand for research aimed at investigating low-cost catalysts, such as attapulgite, a clay mineral composed of aluminum, iron, and magnesium silicates.

Our working hypothesis is that the attapulgite can be a valuable catalyst for pyrolysis, owing to its high availability, low-cost and the presence of active metal oxides, which can catalyze the conversion of microalgal biomass cultivated using CO₂ emissions from industrial flue gases as a carbon source. This approach has a dual objective of mitigating CO₂ emissions and generating biomass as a precursor for obtaining value-added hydrocarbons.

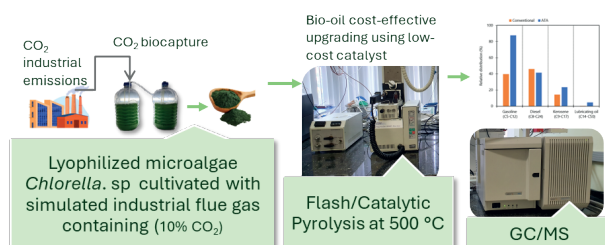
3 – Objectives

This work aims to evaluate the catalytic performance of the attapulgite as a new, low-cost catalyst in the flash pyrolysis of *Chlorella* sp. microalgae cultivated with simulated industrial flue gas (10 vol.% CO₂ balanced with air), to produce a potential precursor for low-carbon transportation fuels.

4 - Methods

Chlorella sp. biomass was cultivated in an outdoor closed vertical tubular photobioreactor (5 L volume) using a BG-11 culture medium for 10 days, with artificial aeration with a simulated industrial flue gas (10 vol.% CO₂ balanced with air), at a rate of 300 mL min⁻¹. Microalgae was then flocculated using a 2g L⁻¹ solution of CaCl₂. After cultivation, biomass was lyophilized for 72 h under vacuum at - 53 °C.

Figure 1 – Scheme of the methodology applied.



Flash pyrolysis was performed using a micro-scaled equipment model 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford-PA, US), i.e., a computer-controlled resistively heated platinum sample holder/filament. The material was pyrolyzed at 500 °C into a quartz tube and heated at 10 °C ms⁻¹ with a residence time of 20s. Vapors from flash pyrolysis were carried over by a 50 mL min⁻¹ of ultra-high purity N₂. In catalytic pyrolysis, the vapors were directed to a catalytic bed heated to 500 °C containing the attapulgite catalyst, then directed to the Tenax trap and subsequently analyzed by GC/MS. The experiment was conducted with a 1:5 biomass-to-catalyst ratio.

5 – Results and Discussion

Figure 2 - Chromatograms of condensable pyrolysis products from *Chlorella* sp. cultivated under simulated industrial flue gas comparing thermal and catalytic cracking.

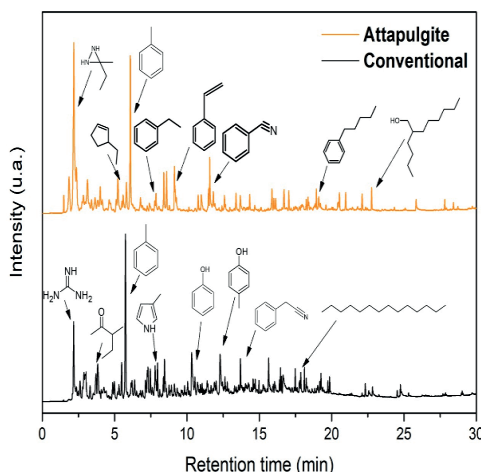


Figure 3 – Pyrolytic products distribution of *Chlorella* sp. cultivated under simulated industrial flue gas comparing thermal and catalytic cracking.

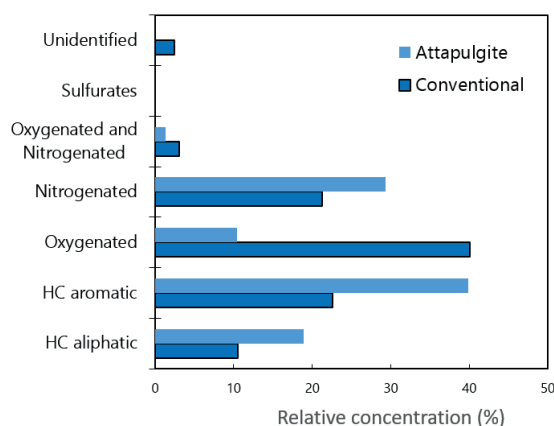


Figure 4 – Relative selectivity of the aromatic compounds of *Chlorella* sp. cultivated under simulated industrial flue gas comparing thermal and catalytic cracking.

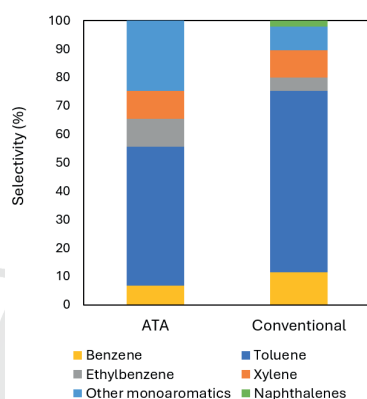
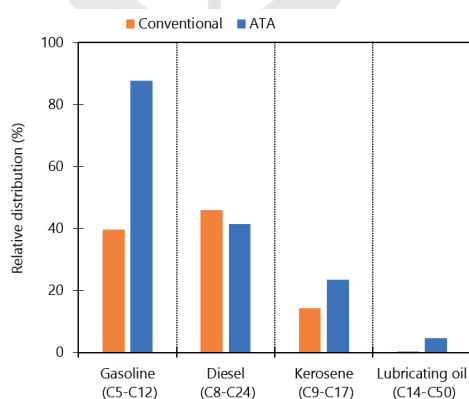


Figure 5 – Relative hydrocarbon distribution concerning the carbon number within the prevalent transportation fuel categories.



6 – Conclusions

The catalytic pyrolysis results of *Chlorella* sp. microalgae cultivated under simulated industrial flue gas at 500 °C confirm its potential to produce bio-oil with less oxygenates (such as aldehydes, ketones, and furans) and higher aliphatic and aromatic hydrocarbons content. The high content of Al₂O₃ (42%), K₂O (13%), and Fe₂O₃ (11%) in attapulgite may be responsible for its catalytic activity in the deoxygenating the bio-oil. The bio-oil obtained could be used in several applications in chemical and fuel industries. However, the catalyst did not promote effective denitrogenation reactions of condensable volatile products. Zeolites catalysts can promote denitrogenation reactions and could be investigated in the future.

The catalyst exhibited high selectivity towards gasoline-equivalent hydrocarbons, increasing its concentration by more than two-fold. Summarizing, it's possible to obtain a high-quality bio-oil using a low-cost and environmentally

friendly catalyst. This article concludes by suggesting the prospective integration of pyrolysis-based microalgae biorefinery into the industry sector, with a dual purpose of decarbonizing industrial flue gas by capturing CO₂ emissions and producing biomass for sustainable production of low-carbon transportation fuels. In future research, we aim to assess higher concentrations of CO₂ during microalgae cultivation to enhance CO₂ mitigation efforts.

7 – Acknowledgments



8 - References

- LIANG, J. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Critical role of zeolite catalysts. **Ren. and Sust. Energ. Rev.**, v. 139, n. March 2020, p. 110707, 2021. Elsevier Ltd.
- MARCILLA, A. *et al.* A review of thermochemical conversion of microalgae. **Ren. and Sust. Energ. Rev.**, v. 27, p. 11–19, nov. 2013.



CO₂ Biosequestration from simulated industrial flue gas using *Chlorella* sp. and its conversion into renewable hydrocarbons through catalytic pyrolysis

Karine Oliveira (UFRN, karine.fonseca.057@ufrn.edu.br); Gislane Oliveira (UFRN, gislaneoliveira@gmail.com); Joemil Junior (UFRN, joemiljunior@gmail.com); José Alves (UFPB, joseluiz@cear.ufpb.br); Júlio Marques (UFRN, julio.marques.472@ufrn.edu.br); Dulce Melo (UFRN, daraujomelo@gmail.com); Renata Martins (UFRN, renatabraga.r@gmail.com)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Abstract

Chlorella sp. microalgae was grown in a vertical photobioreactor with BG-11 medium for 10 days under natural photoperiod and temperature. Aeration with simulated industrial flue gas (10% CO₂) was used. The catalytic pyrolysis was performed using a palygorskite catalyst to improve bio-oil quality by reducing oxygen content and promoting aromatization. The oxygenated content of pyrolytic catalytic condensable vapors reduced from 40 % to 19%, meanwhile the aromatics content increased from 23% to 32%, compared to flash pyrolysis. The resulting bio-oil, rich in aromatics, has potential applications chemical industry as a precursor to produce green gasoline and green kerosene. Developing alternative low-cost and environmentally friendly catalysts is indeed crucial. These catalysts should match or exceed the efficiency of conventional ones while being more affordable, thus making catalytic pyrolysis a viable choice for large-scale bio-oil production from microalgae cultivated with simulated flue gas aiming at CO₂ biosequestration.

Keywords: low-Cost Catalyst; Catalytic Pyrolysis; Palygorskite; *Chlorella*.

2 - Introduction

Microalgae, as third-generation biomass, offer rapid growth, versatility, and the ability to capture CO₂ during photosynthesis (Yang et. al, 2023). They are adaptable to various cultivation conditions and can be used for biofuel production, food supplements, and wastewater treatment (Freitas *et al.*, 2019). Integrating microalgae cultivation with CO₂-rich industrial effluents enhances their environmental benefits by capturing CO₂ while generating valuable biomass, contributing to the United Nations' 2030 Agenda for Sustainable Development, including SDG 7: Affordable and Clean Energy, SDG 9: Industry, Innovation, and Infrastructure, SDG 13: Climate Action, and SDG 14: Life Below Water.

Microalgae can undergo pyrolysis, a process of thermal decomposition without oxygen, to produce a bio-oil as an alternative to the one obtained from fossil fuels (Jafarian et. al, 2018). However, some limitations exist in directly using this bio-oil as fuel, such as high nitrogen and oxygen content, leading to a low calorific value, high acidity, and viscosity. This affects the chemical stability and suitability for direct use as a transportation fuel (Mustapha *et al.*, 2021).

To overcome these disadvantages, catalytic pyrolysis is a promising approach to deoxygenate and denitrify the bio-oil, improving its quality. However, the challenge associated with the upscaling of pyrolysis catalytic processes is the high cost of conventional catalysts such as zeolites, noble metals supported on porous materials, and iron- or cobalt-based catalysts, among others (Wang *et al.*, 2020) 50 and 80. Therefore, it is crucial to develop and propose alternative low-cost and environmentally friendly catalysts that can offer comparable efficiency to conventional ones but at more affordable costs, making catalytic pyrolysis a more viable option for commercial-scale bio-oil production from microalgae.

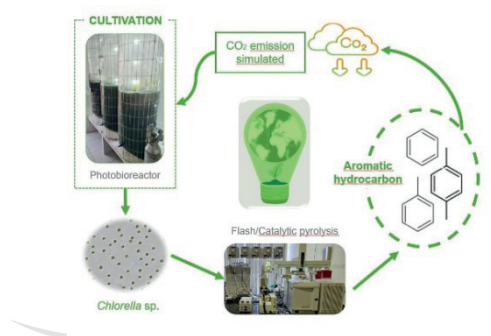
3 – Objectives

This study aims to achieve dual objectives in the context of bioenergy with carbon capture and storage: first, the cultivation of *Chlorella* sp. microalgae using a simulated industrial flue gas (with 10 vol.% CO₂) as a strategy for CO₂ emission mitigation; and second, the assessment of palygorskite's suitability as a catalyst for catalytic pyrolysis to obtain a viable precursor for low-carbon transportation fuels.

4 - Methods

Chlorella sp. microalgae was cultivated in a vertical photobioreactor (PBR) and kept in BG-11 medium for 10 days. Natural photoperiod and temperature were maintained. The aeration process was done by blowing simulated flue gas (10 vol.% CO₂). Microalgae was then flocculated using CaCl solution. After cultivation, the biomass underwent lyophilization for 72 h under vacuum conditions at -53°C.

Figure 1. Flowchart of the developed methodology.



Analytical flash pyrolysis of *Chlorella* sp. was conducted at 500°C in a micro-scale pyrolyzer model 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford, United States), with a ramp rate of 10 °C ms⁻¹ and a holding time of 20 s. Pyrolysis vapors were carried by ultra-high purity nitrogen stream flowing at a rate of 50 mL min⁻¹ towards a Tenax trap, then desorbed and directed to the GC-MS system via a heated transfer line at 300°C.

For catalytic pyrolysis, the condensable volatile products were passed through the catalytic fixed bed at 500 °C with the palygorskite catalyst. The experiment maintained a 1:5 biomass-to-catalyst ratio. Peaks were identified using the NIST library with a spectral similarity threshold of 85%, and semi-quantitative yields were estimated by normalization.

5 – Results and Discussion

Conventional pyrolysis of *Chlorella* sp. produces condensable vapors rich in nitrogenous and oxygenated compounds such as alcohols, phenols, ketones, and furans. However, these compounds are undesirable because they increase the acidity and viscosity of the bio-oil produced, making it challenging to refine and use directly as biofuel. In contrast, results show that the catalyst palygorskite enhances the bio-oil product quality by inducing deoxygenation and aromatization reactions.

The catalytic activity of palygorskite, attributed to its significant content of Al₂O₃ (45%), K₂O (15%), and Fe₂O₃ (5%), performed a role in the deoxygenation of the bio-oil, making the bio-oil result promising for several applications in the chemical and fuel sectors. However, the effectiveness of the catalyst in denitrogenation reactions of volatile condensable products remains limited.

The large amount of aromatics formed leads to the production of hydrocarbons equivalent to gasoline. Furthermore, since this bio-oil has aromatic hydrocarbons in its composition, it can be added to gasoline to improve its octane rating or incorporated into the production of biokerosene.

Figure 2. GC/MS chromatogram of pyrolysis product non-catalytic and catalytic pyrolysis.

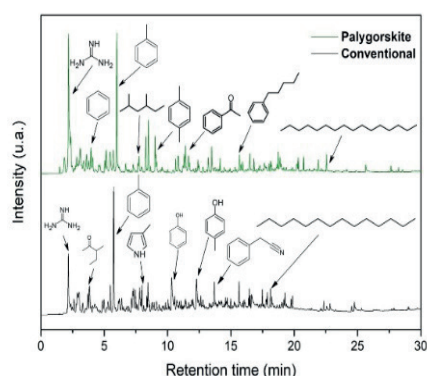


Figure 3. Conventional and catalytic pyrolysis product distribution

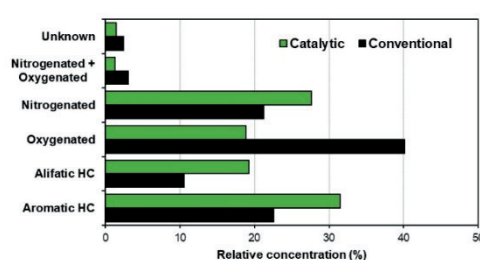
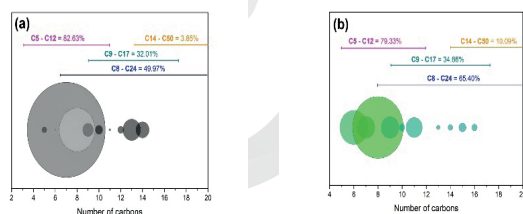


Figure 4. Hydrocarbon distribution based on carbon number distribution in prevalent transportation fuels (a) noncatalytic (b) catalytic pyrolysis.



6 – Conclusions

The integration of pyrolysis-based microalgae biorefinery into the industry sector could serve a multi-purpose: (a) decarbonize industrial flue gas by capturing CO₂ emissions, (b) sustainable and producing biomass for (c) sustainable production of low-carbon transportation fuels.

5 – Acknowledgments



6 - References

- de Freitas, et. al, 2019. Microalgae: Cultivation Aspects and Bioactive Compounds. Brazilian Arch. Biol. Technol. 62, e19180343.
- Jafarian, et. al, 2018. A comparative study on the quality of bioproducts derived from catalytic pyrolysis of green microalgae *Spirulina (Arthrospira) plantensis* over transition metals supported on HMS-ZSM5 composite. Int. J. Hydrogen Energy 43, 19902–19917.

Mustapha, et. al, 2021. Catalytic pyrolysis of nutrient-stressed *Scenedesmus obliquus* microalgae for high-quality bio-oil production. *Renew. Energy* 179, 2036–2047.

Wang, et. al, 2020. Comprehensive research of in situ upgrading of sawdust fast pyrolysis vapors over HZSM-5 catalyst for producing renewable light aromatics. *J. Energy Inst.* 93, 15–24.

Yang, H., et. al, 2023. CO₂ capture and lipid production performance of microalgae in the S-shaped photobioreactor under different culture modes. *Enzyme Microb. Technol.* 165, 110194.



Modelagem termodinâmica em Aspen Plus e Matlab de uma biorefinaria avançada para produção de metanol utilizando CO₂ residual de destilarias de etanol e H₂ de eletrólise

Pedro Anselmo Filho (UPE/Institute for Energy Technology – IFE, pedro.filho@ife.no), Antonio Geraldo de Paula Oliveira (Institute for Energy Technology – IFE, antonio.oliveira@ife.no); Sérgio Peres Ramos da Silva (UPE, sergperes@gmail.com)

Área 6: Biorefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Resumo

Este estudo aborda a necessidade de redução das emissões de CO₂ na aviação internacional e propõe uma abordagem inovadora para a produção de combustíveis de aviação sustentáveis (SAFs) por meio da integração de biorefinarias avançadas. Foi realizada uma modelagem termodinâmica com a utilização de CO₂ residual de destilarias de etanol e hidrogênio proveniente de eletrólise para produzir metanol (metOH), uma commodity promissora para SAFs. Esta análise incluiu uma revisão detalhada das tecnologias existentes e uma proposta de modelo de biorefinaria de metanol aprimorada por sorção (SEMs) utilizando ferramentas de modelagem como Aspen Plus, experimentos de desenvolvimento de materiais e foi feito um estudo de pré-viabilidade técnica e econômica dessa abordagem. Os resultados indicaram um aumento significativo na eficiência de conversão de CO₂ em metOH em um passe simples, saltando de cerca de 42% de conversão à 220°C no sistema convencional para aproximadamente 65% em um sistema por sorção. Os resultados desta análise contribuem para o avanço da pesquisa em biocombustíveis e do desenvolvimento de materiais, destacando a importância da colaboração internacional para alcançar as metas ambientais globais. Top of Form

Palavras-chave: Rwgs; saf; Biorefinaria; Metanol; Ccsu; Circularidade; Aviação

2 - Introdução

Para atingir os objetivos de redução das emissões de CO₂ na aviação internacional, é essencial integrar e intensificar os processos ao longo da cadeia de valor da produção de SAF. Não há produção de metOH no Brasil desde 2016, sendo totalmente importado. O Brasil pode vir a se destacar na utilização de metOH como commodity para SAFs, devido à sua produção a partir de fontes renováveis, como biomassa e CO₂ capturado combinado com hidrogênio sustentável (via eletrólise ou pela reforma do biogás/biometano). Apesar das vantagens, a conversão de metanol em hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch é energeticamente intensiva, impulsionando a pesquisa em rotas alternativas. O etanol também é uma matéria-prima para SAFs, com vantagens de integração aos processos industriais existentes. A concepção de uma biorefinaria integrada a uma destilaria de etanol, capturando CO₂ residual para produção de metOH, é promissora. Por isso, foi proposto um modelo de biorefinaria de metOH que captura in-situ água durante a hidrogenação de CO₂ induzida pela Reação de Deslocamento Reverso da Água-Gás (RWGS).

A implementação de biorefinarias, especialmente na hidrogenação catalítica do CO₂ para metanol via Cu/ZnO/Al₂O₃, foi amplamente examinada, mas requer mais pesquisas para economia de escala. A remoção in-situ de água por adsorção reativa é bem documentada, impulsionando esforços na modelagem de técnicas diversas, foco de análises tecnoeconômicas. Esses esforços buscam rotas promissoras para a conversão do CO₂ em metOH, otimizando a interação entre partículas, reduzindo pressão e temperatura, aumentando também a conversão de CO₂.

3 – Objetivos

O artigo proposto apresenta uma análise energética detalhada no paradigma da cadeia de ferramentas, abrangendo uma biorefinaria de metOH por sorção (SEMs). Uma planta combinada conceitual de SEMs foi proposta para produzir metOH a partir do CO₂ capturado em destilarias de etanol e do hidrogênio sustentável (via eletrólise da água ou reforma do biogás/biometano). A análise focou na utilização do dióxido de carbono recuperado/gerado como matéria-prima para a produção de metOH.

4 - Material e Métodos

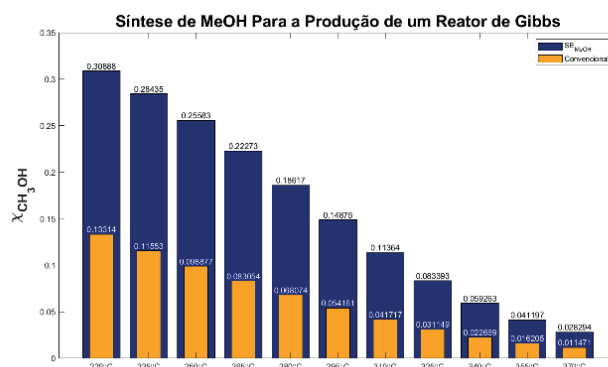
O framework analítico envolve modelagem no Aspen Plus para avaliar os requisitos de balanço de energia e massa dos métodos aprimorados por sorção, comparando sua eficiência de conversão em termos de demandas de energia. Os resultados do modelo são comparados com experimentos de desenvolvimento de materiais, incluindo Análise Termogravimétrica (TGA), contribuindo para a otimização do processo. Em seguida, foram examinadas diversas combinações de materiais catalisadores/sorventes, com reações modeladas usando Matlab para a otimização de reatores no Aspen Plus.

5 - Resultados e Discussão

Os modelos iniciais, derivados de diagramas de fluxo de simulação simplificados, passaram por uma análise termodinâmica utilizando um reator de Gibbs para a SEMs e sorvente de água. A **Figura 1** mostra que os reatores projetados para remoção in-situ de água resultaram em um aumento na fração molar de metOH (MeOH) em no mínimo 130%, exigindo um consumo de energia de resfriamento de aproximadamente 5 kW por kmol de reagentes. Uma investigação extensiva, empregando tanto simulação quanto exploração experimental de diversos materiais, como catalisadores e zeólitas, e avaliando seu impacto está sendo realizada. A conclusão esperada servirá como estudo preliminar para possíveis ampliações em escala de planta piloto e unidades de demonstração. Análises comparativas com estratégias tradicionais de síntese de metOH foram conduzidas, abrangendo considerações tanto operacionais quanto econômicas. O resultado previsto envolve o desenvolvimento de um sistema utilizando modelos realistas de reatores e posicionados como uma ferramenta avançada para o projeto de processamento de gás, facilitando assim a integração do biogás na indústria de biocompósitos.

A **Figura 2** demonstra claramente a viabilidade do processo aprimorado por sorção, ilustrando a produção de MetOH/CO₂, conversão de CO₂, seletividade de MetOH e eficácia de captura de água. Esses modelos têm apresentado resultados promissores, alinhando-se bem com a literatura recente.

Figura 1 - Fração molar de rendimento de metOH (MeOH) para o conceito SEMs comparado a um reator de Gibbs de rota convencional em um passe único, utilizando sorvente de água.



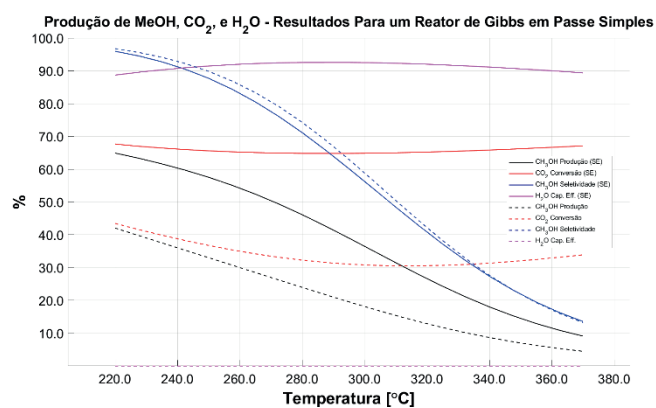


Figura 2 - Rendimentos e seletividade do Reator de Gibbs para o conceito SEMs e uma rota convencional em passe simples, utilizando sorção in-situ de água.

6 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (**Proc. 407970/2022-3**), à Universidade de Pernambuco (UPE) e ao Institute for Energy Technology, Noruega (IFE) por fomentarem a realização desta pesquisa.

7 - Bibliografia

- ICAO. **ICAO Global Framework for SAF**, LCAF and other Aviation Cleaner Energies. [Online] Disponível em: <https://www.icao.int/environmental-protection/pages/SAF.aspx>, 2023 (Acessado em: 28/04/2024).
- EPE – DEA – IT-05/2019. **Competividade do Gás natural: Estudo de caso na Indústria do Metanol**.
- Di Felice, L., Kazi, S. S., Sørby, M. H., Martinez, I., Grasa, G., Maury, D., & Meyer, J. **Combined sorbent and catalyst material for sorption enhanced reforming of methane under cyclic regeneration in presence of H2O and CO2**. Fuel Processing Technology, 183:35–47, 2019
- Martinez, I., Grasa, G., Meyer, J., Di Felice, L., Kazi, S., Sanz, C., Maury, D., & Voisin, C. **Performance and operating limits of a sorbent-catalyst system for sorption-enhanced reforming (SER) in a fluidized bed reactor**. Chemical Engineering Science, 205:94–105, 2019.
- Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., & Basile, A. **Methanol production and applications: an overview**. In: Methanol, pp. 3–28, 2018.
- Frazão, C. J. R., & Walther, T. **Syngas and methanol-based biorefinery concepts**. Chemie Ingenieur Technik, 92(11):1680–1699, 2020.
- Terreni, J., Trottmann, M., Franken, T., Heel, A., & Borgschulte, A. **Sorption-enhanced methanol synthesis**. Energy Technology, 7(4):1801093, 2019.
- Zachopoulos, A., & Heracleous, E. **Overcoming the equilibrium barriers of CO2 hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis**. Journal of CO2 Utilization, 21:360–367, 2017.
- Maksimov, P., Laari, A., Ruuskanen, V., Koiranen, T., & Ahola, J. **Methanol synthesis through sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation**. Chemical Engineering Journal, 418:129290, 2021.
- Nieminen, H., Maksimov, P., Laari, A., Väisänen, V., Vuokila, A., Huuhtanen, M., & Koiranen, T. **Process modelling and feasibility study of sorption-enhanced methanol synthesis**. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 179: 109052, 2022.

Avaliação econômica-ambiental da produção de biocombustível de aviação em condições brasileiras

Rafael Silva Capaz (UNIFEI, rafacapaz@unifei.edu.br); Joaquim Eugênio Abel Seabra (UNICAMP, jseabra@fem.unicamp.br)

Área 1: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Resumo

A busca de alternativas aos combustíveis fósseis alcançou o setor de aviação há alguns anos. Neste sentido, o uso de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF), com registros crescentes de produção e uso no mundo, tem sido apresentado como uma alternativa estratégica ao querosene fóssil; embora praticado a preços bem maiores que o substituto fóssil. O trabalho avaliou a viabilidade técnico-econômica-ambiental da produção de SAF em condições brasileiras a partir de óleo de soja e óleo residual de fritura, bem como etanol de cana-de-açúcar; sendo este último avaliado em configuração *stand-alone* ou integrada à usina de etanol. Em todos os cenários, o preço mínimo de venda do SAF esteve acima (de 10% a 126%) do preço praticado no Brasil para querosene fóssil, com destaque para o SAF a partir de **óleo** soja com o maior preço. A utilização de óleo residual de fritura como insumo auxiliar (80%/20%, soja/resíduo) implicou numa redução de apenas 3% do preço mínimo de venda. O cenário integrado baseado em etanol de cana apresentou-se mais atrativo, com o menor preço mínimo de venda e custo de mitigação (54 USD/tCO₂e), embora pelo VPL e TIR (8,4%) não seja ainda competitivo ao querosene fóssil.

Palavras-chave: Combustíveis Sustentáveis de Aviação; Viabilidade Técnico Econômica; Custo de Mitigação.

2 - Introdução

Embora o setor de aviação corresponda a menos de 4,0% das emissões globais de Gases de Efeito Estufa (GEE), a intensidade energética percapita das operações dos aviões – majoritariamente abastecidas por combustíveis fósseis – é três vezes maior que de ônibus e trens, e se aproxima de veículos de passageiros [1].

Frente às alternativas energéticas já consolidadas no setor de transporte rodoviário, nos últimos anos o setor de aviação tem almejado metas ambiciosas de redução de GEE [2]. Tais metas estariam inevitavelmente associadas à produção de uso de biocombustíveis drop-in que, dependendo do potencial de redução de GEE e da fonte de biomassa, são chamados de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF, Sustainable Aviation Fuel).

Até o momento onze rotas estão aprovadas para a produção de combustíveis alternativos de aviação. A despeito do comprovado potencial de redução de emissões, desafios técnicos e econômicos devem ser superados a fim de promover uma efetiva transição energética no setor aéreo [3].

3 – Objetivos

No contexto apresentado acima, este trabalho tem como objetivos: i) Estimar o preço mínimo de venda e custo de mitigação do “carbono evitado” a partir destas rotas; e ii) Avaliar o impacto nos resultados a partir do uso de óleo residual da fritura no hidrotratamento do óleo de soja e a configuração *stand-alone* e integrada na rota baseada em etanol. hidratado.

4 - Material e Métodos

Em geral duas rotas de produção de SAF foram consideradas: o hidrotratamento de óleos vegetais e a desidratação seguida de oligomerização e hidrotratamento do etanol de cana-de-açúcar [4], [5]. Para os óleos vegetais considerou-se um cenário com óleo de soja (OS) e outro com mistura de óleo residual de fritura (ORF) em 80/20

(m/m). Para os cenários a partir de etanol de cana (EC), assumiu-se uma planta Alcohol-to-Jet (ATJ) stand-alone e outra integrada a uma usina otimizada de etanol hidratado [6].

Para efeito de comparação, assumiu-se uma enésima planta (30 anos de vida útil) com escala de produção anual de 1,0 Mm³ SAF. Da mesma forma, assumiu-se um equity de 70%, com taxa de 8% em 5 anos. A depreciação dos equipamentos e construção deu-se de forma linear em 10 e 25 anos, respectivamente. A Taxa Mínima de Atratividade (TMA) foi assumida em 12%. Salienta-se também que foi assumido o hidrogênio obtido a partir de reforma do gás natural (USD2020 2,500/t). Quanto as matérias-primas considerou-se: óleo de soja (1370 USD/t), etanol (619,6 USD/t) e cana-de-açúcar (29,4 USD/t). Por fim, o valor atual de referência para o SAF no mercado global e querosene fóssil praticado no Brasil foi de 1947 USD2023/m³ e 1174 USD2022/m³, respectivamente. Os resultados foram expressos em USD2023, sendo as correções necessárias baseadas no IGP-DI [7], [8].

A análise foi realizada considerando os seguintes parâmetros: i) Valor Presente Líquido (VPL) e Taxa Interna de Retorno (TIR); ii) preço mínimo de venda (MSP, Minimum Selling Price) do SAF para VPL igual a zero, considerando a venda dos co-produtos a preço dos substitutos fósseis; e iii) Custo de mitigação (MC, Mitigation Cost), sinalizando o preço mínimo do carbono evitado para VPL igual a zero.

O carbono evitado foi estimado pela diferença entre a pegada de carbono sugerida pelo CORSIA [9] para as rotas analisadas e a pegada de carbono do querosene fóssil (89,0 gCO₂e/MJ).

5 - Resultados e Discussão

A Tabela 1 seguinte apresenta os principais resultados. Em todos os cenários analisados, o preço mínimo de venda (MSP) do SAF estava acima do preço praticado de querosene fóssil no Brasil, ou seja, 126% maior no cenário abastecido apenas com óleo de soja (OS) a 10% a mais no cenário abastecido por etanol em configuração integrada à usina (EC-int.). Em comparação com o preço praticado de SAF no crescente mercado global, apenas os cenários baseados em etanol de cana apresentaram valores menores, ou seja, 20% a 46% para o cenário stand-alone e integrado, respectivamente. Neste sentido, a TIR foi capturada apenas para o cenário de produção integrada de etanol de cana (8.4%), mas ainda assim menor que a TMA. Vale salientar que no cenário integrado, a produção de 1,0 Mm³ de SAF dependeria do processamento anual de cerca de 36,2 Mt de cana-de-açúcar o que corresponderia a, ao menos, nove usinas dedicadas de capacidade moagem de 4 Mt.

Em todos os cenários, a matéria-prima correspondeu a mais da metade dos custos, sendo mais relevante no cenário stand-alone baseado em etanol (80%). Os custos de capital corresponderam a até 21% dos custos do cenário integrado baseado e etanol.

Tabela 1: Resultados da análise técnico-econômica ambiental de SAF

Parâmetros	OS	OS/ORF	EC (s.a)	EC (int.)
MSP (USD/m³)	1.953	1.879	1.425	954,3
MC (USD/tCO₂e)	1.829	1.168	372,7	54,3
NPV (MM USD)	-9.764	-9.057	-4.805	-764,9
IRR (%)	n.a	n.a	n.a	8,4%

Considerando o potencial de redução de GEE, os cenários baseados em etanol garantiriam a maior redução de emissões de GEE (cerca de 1,4 MtCO₂e) considerando a pegada e carbono desta rota de 31.3 gCO₂e/MJ. Em termos de custos de mitigação, o valor da tonelada de carbono evitada nos cenários baseados em óleo de soja deveria ser de 1.830 USD/tCO₂e, em especial pela elevada pegada de carbono associada a esta rota (66.2 gCO₂e/MJ). Mesmo com a mistura de ORF, o valor decresceria para 1170 USD/tCO₂e, sendo ainda muito acima dos valores praticados do carbono no mercado. No atual programa RenovaBio, os créditos de descarbonização estão sendo praticados na ordem de R\$ 100/t [10], ou seja, cerca de 20 USD/t. Os cenários baseados em etanol, apresentaram valores mais baixos.

4 – Conclusões

Ao analisar a viabilidade tecno-econômica de rotas promissoras de biocombustíveis de aviação a curto prazo no Brasil, ou seja, a partir de óleo de soja e etanol de cana, verificou-se que todas elas ainda não são competitivas com o querosene fóssil. A rota partir de etanol de cana, em especial em rota integrada, apresentou preços menores (cerca de 10%) com custo de mitigação pouco acima (54 USD/tCO₂e) do que tem sido verificado no contexto do RenovaBio.

5 – Agradecimentos

UNIFEI, UNICAMP.

6 - Bibliografia

- [1] IEA, "Data and Statistics." Accessed: Apr. 27, 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics>
- [2] ICAO, "Annex 16 - Environmental Protection, Volume IV - Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation (CORSIA)," Montreal, 2018. [Online]. Available: <https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Pages/SARPs-Annex-16-Volume-IV.aspx>
- [3] R. S. Capaz, E. Guida, J. E. A. Seabra, P. Osseweijer, and J. A. Posada, "Mitigating carbon emissions through sustainable aviation fuels: costs and potential," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 15, no. 2, pp. 502–524, Mar. 2021, doi: 10.1002/bbb.2168.
- [4] S. de Jong, R. Hoefnagels, A. Faaij, R. Slade, R. Mawhood, and M. Junginger, "The feasibility of short-term production strategies for renewable jet fuels - a comprehensive techno-economic comparison," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 9, no. 6, pp. 778–800, Nov. 2015, doi: 10.1002/bbb.1613.
- [5] B. C. Klein *et al.*, "Techno-economic and environmental assessment of renewable jet fuel production in integrated Brazilian sugarcane biorefineries," *Appl Energy*, vol. 209, no. August 2017, pp. 290–305, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.10.079.
- [6] A. Bonomi, O. Cavalett, M. Pereira da Cunha, and M. A. P. Lima, Eds., *Virtual Biorefinery*, 1st ed. in *Green Energy and Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-26045-7.
- [7] Ipea, "IpeaData." Accessed: Mar. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.ipeadata.gov.br/>
- [8] Chemical Engineering, "The Chemical Engineering Plant Cost Index ®." Accessed: Feb. 14, 2024. [Online]. Available: <https://www.chemengonline.com/pci-home>
- [9] ICAO, "CORSIA Default Life Cycle Emissions Values for CORSIA Eligible Fuels," Montreal, 2022. [Online]. Available: <https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Pages/CORSIA-Eligible-Fuels.aspx>
- [10] DatAgro, "CBIO - DATAGRO," 2024. Accessed: Apr. 28, 2024. [Online]. Available: <https://cbio.datagro.com/cbio/>

Roadmap tecnológico de diesel verde

Priscila Pinheiro (UFRJ, ppinheiro@eq.ufrj.br), Suzana Borschiver (UFRJ, suzana@eq.ufrj.br), Amanda Gondim (UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com)

Área 6: Biorrefinarias, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Resumo

Introdução: A predominância dos combustíveis de origem fóssil na matriz de transportes brasileira é ainda significativa (ANP, 2023), levando a uma busca crescente por biocombustíveis para substituir parcialmente os derivados de petróleo, a fim de proporcionar uma maior diversificação no setor de transportes. Nesse contexto, como uma alternativa promissora, destaca-se o diesel verde, um combustível drop-in produzido por matéria-prima renovável. **Objetivo:** Utilizar a metodologia de *roadmap* tecnológico, desenvolvido pelo NEITEC/UFRJ, para análise do estado da arte no Brasil e no Mundo, dos processos, aplicações, players envolvidos e maturidade tecnológica do diesel verde. **Metodologia:** O processo desenvolvido pode ser resumido em três etapas: etapa pré-prospectiva, prospectiva e pós-prospectiva. No estágio atual são inseridas informações de anual *reports*, sites de empresas e artigos atuais. No Curto Prazo são analisadas as patentes já concedidas, no Médio Prazo as depositadas e no Longo Prazo os artigos de pesquisa (BORSCHIVER & da SILVA, 2016). **Resultados:** No Estágio Atual pode-se destacar algumas empresas como a *Neste Oil*, *Honeywell UOP*, *Petrobras*, *Renewable Energy Group*, *BP* e *ExxonMobil*. No médio prazo, vê-se uma tendência da *Neste Oil* como um dos grandes players do mercado, com 22 patentes depositadas. Diversas conclusões em relação a prospecção tecnológica podem ser destacadas como por exemplo que existe uma tendência da rota HEFA ser a principal rota para produção de diesel verde ainda no médio prazo. **Conclusão:** Para inserção da produção nacional do diesel verde no Brasil será necessário a disponibilidade de matéria-prima, tropicalização da tecnologia, incentivos governamentais e investimentos no país.

Palavras-chave: Diesel Verde; Diesel Renovável; Roadmap Tecnológico.

2 - Introdução

A predominância dos combustíveis de origem fóssil na matriz de transportes brasileira é ainda significativa (ANP, 2023), levando a uma busca crescente por biocombustíveis para substituir parcialmente os derivados de petróleo e gás natural, a fim de proporcionar uma maior diversificação no setor de transportes. Nesse contexto, como uma alternativa promissora, destaca-se o diesel verde, como por exemplo o óleo vegetal hidrotratado (HVO), que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa em cerca de 50%, podendo atingir até 90%, segundo os fabricantes (SCANIA, 2019).

3 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é utilizar a metodologia de *roadmap* tecnológico, desenvolvido pelo NEITEC/UFRJ para análise do estado da arte no Brasil e no Mundo, dos processos, aplicações, players e maturidade tecnológica, do diesel verde. O resultado final, após análise temporal do estado da arte do setor, no Brasil e no Mundo, tem como objetivo colaborar como direcionador de estudos e investimentos na matriz energética brasileira, de modo a colaborar não somente na redução da pegada de carbono, alinhada com a sustentabilidade ambiental, mas também para colaborar na equidade energética e na segurança energética, dentro do conceito mais amplo que é Trilema Energético.

O *technology roadmapping* (TRM), ou roadmap tecnológico constitui-se como uma ferramenta de planejamento estratégico de mercado, produto e tecnologia que auxilia a tomada de decisões de empresas, governo e sociedade, de modo a direcionar ações mais assertivas.

O processo desenvolvido neste estudo, que utiliza a Patenteometria e a Bibliometria pode ser resumido em três etapas: etapa pré-prospectiva, que inclui o estudo preliminar sobre o tema, seguido da etapa prospectiva, que inclui a definição da estratégia para uma busca orientada em bases de dados por uma seleção de palavras-chave e a análise dos resultados através da organização das informações, que serão alocadas em 4 estágios temporais: Atual, Curto Prazo, Médio Prazo e Longo Prazo. Por último, há a etapa pós-prospectiva que contempla a construção e análise do Roadmap Tecnológico.

No estágio atual são inseridas informações de anual *reports*, sites de empresas e artigos atuais. No Curto Prazo são analisadas as patentes já concedidas, no Médio Prazo as depositadas e no Longo Prazo os artigos de pesquisa (BORSCHIVER & da SILVA, 2016).

A prospecção tecnológica teve como objetivo identificar as tecnologias para produção e utilização diesel verde em diferentes locais geográficos e para diferentes áreas de conhecimento e o quão próximo esses estudos estariam de sua aplicação no mercado. As análises foram divididas em recortes de longo prazo, médio prazo, curto prazo e do estágio atual. Em cada grupo foram estudados, respectivamente: artigos científicos, patentes depositadas, patentes concedidas e empresas que estão trabalhando atualmente com diesel verde, através dos sites e *anual reports*.

Após a obtenção de 100 artigos, 93 patentes depositadas e 77 patentes concedidas, foram realizadas análises em três diferentes níveis: análise macro, análise meso e análise micro. A análise macro visa obter um panorama mundial e temporal das tecnologias utilizadas na produção de diesel verde, a análise meso classifica e identifica *drivers/taxonomias* e a análise micro é um detalhamento da análise meso, apresentando aplicações mais específicas e detalhadas para cada artigo ou patente analisada.

Para melhor avaliar o conteúdo dos documentos selecionados, foi realizada uma classificação baseada em taxonomias. Elas foram elaboradas para identificação e classificação das áreas mais abrangentes englobadas nas publicações referentes ao diesel renovável para análise meso e a partir de segmentos estratégico para cada taxonomia meso elaborada na análise micro.

Tabela 1: Descrição das taxonomias utilizadas nas análises meso e micro dos artigos e patentes.

Taxonomias da Análise Meso	Taxonomias da Análise Micro
Process	Hydrotreatment (HVO)
	Other Routes (BFT, Fermentation of CHO, oligomerization of ethanol or isobutanol or others)
	Usage
Emissions Studies	Particulates (CO, CO ₂ , PAH, NO _x , Sox, BC) and Biomarkers
	Blend comparison
Feedstock	Vegetable Oil
	Others (Biomass, CHO, ethanol or isobutanol, non-edible oil, animal fat or others)
	Algae
Analysis	Chemical Characterization Biofuel
	Chemical Characterization Process
	Catalyst
	Well to tank or LCA
	Economical / Techno-Economic Analysis (TEA)

No Estágio Atual empresas pode-se observar empresas que se destacam como a Neste Oil, Honeywell Uop, Petrobras, Renewable Energy Group, agora parte da Chevron Renewables, BP United States e ExxonMobil, produzindo tanto diesel renovável, diesel co-processado e produtos com misturas do diesel renovável e o diesel fóssil.

No Médio Prazo, que se refere a análise de patentes depositadas, observa-se uma tendência da empresa Neste Oil como um dos grandes players do mercado, com 22 patentes depositadas. Dentre estas, tivemos clusters de mesmo foco com a ExxonMobil, Halliburton, Solazyme, Kior e a Renewable Energy Group. Há 11 patentes da Neste Oil apontando para o hidrotratamento como rota, mostrando a tendência da rota HEFA ainda como a principal para produção do diesel verde. A Chevron e a Kior apontam também uma tendência para o hidrotratamento, mas tanto com óleos vegetais quanto outros tipos de óleos, como óleo de cozinha usado, óleo de pirólise e óleos provindo de biomassa de alga ou mesmo bio-óleo de biomassa.

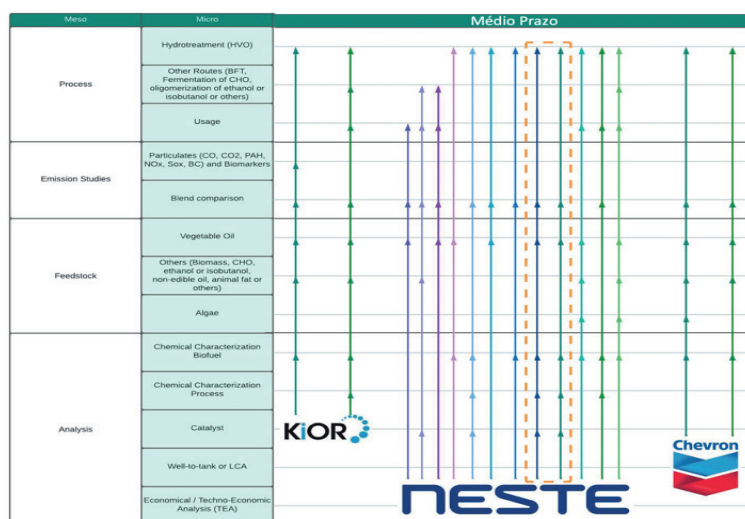


Figura 2: Recorte das Empresas presentes no roadmap no Médio Prazo.

4 – Conclusões

Após a análise inicial dos resultados da prospecção tecnológica e dos estágios atual e de médio prazo, nota-se que a produção de diesel verde ainda é uma tecnologia nova e por isso foram encontradas menos que 100 patentes tanto concedidas quanto depositadas.

Há uma tendência da rota HEFA ser a principal rota para produção de diesel verde ainda no médio prazo e a Neste Oil se destaca como um grande player do mercado para produção desse biocombustível.

Para inserção da produção nacional do diesel verde no Brasil será necessário a disponibilidade, variedade e escalabilidade de matéria-prima, tropicalização da tecnologia, incentivos governamentais e investimentos para a construção de biorrefinarias no país. Para alcançar esses resultados, será necessária a colaboração das empresas, universidades e governo. O mandato de volume mínimo de diesel verde, a ser votado no senado referente a PL dos combustíveis do futuro, fornece previsibilidade de demanda, trazendo segurança para investidores e incentivando a produção nacional deste biocombustível.

5 – Agradecimentos

UFRJ, UFRN, RBQAV.

6 - Bibliografia

ANP. Anuário Estatístico 2023. Acesso em: Agosto de 2023.

BORSCHIVER, S.; DA SILVA, A. L. R. Technology Roadmap. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2016.

SCANIA. Produtos e Serviços. Artigos. Combustíveis Alternativos, 2019. Acesso em: Maio 2021.

Avaliação técnico-econômica e ambiental da produção de combustíveis de aviação a partir de óleos microbianos

Andressa Neves Marchesan; Isabelle Lobo de Mesquita Sampaio; Mateus Ferreira Chagas; Wesley Cardoso Generoso; Tassia Lopes Junqueira; Edvaldo Rodrigo de Moraes (LNBR/CNPEN, tassia.junqueira@lnbr.cnpem.br)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Resumo

A expansão da capacidade de produção de combustíveis de aviação sustentáveis (SAF) é fundamental para a neutralidade das emissões de gases de efeito estufa. Atualmente, a rota Ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA) é a mais consolidada, porém limitada pelo custo, disponibilidade e impacto ambiental de matérias-primas. Óleos microbianos produzidos por leveduras oleaginosas possuem composição semelhante a óleos vegetais e podem ser produzidos com maior produtividade por área. Em vista disso, este estudo propõe explorar a produção de óleos microbianos a partir da cana-de-açúcar como alternativa a óleos vegetais como matéria-prima para a rota HEFA, avaliando seus impactos econômicos e ambientais. Os resultados apontam custos de produção comparáveis a outras rotas de SAF, de 2,15 US\$/L combustível de aviação, e 59% de redução nas emissões de gases de efeito estufa. A integração de matérias-primas já utilizadas para produção de biocombustíveis em larga escala, como a cana-de-açúcar, com tecnologias consolidadas como a rota HEFA pode representar uma alternativa para a diversificação e aumento de escala na produção de SAF no contexto brasileiro, contribuindo assim para a redução das emissões de gases de efeito estufa na aviação civil.

Palavras-chave: Óleo Microbiano; Combustíveis de Aviação Sustentáveis; Hidrotratamento; Leveduras Oleaginosas; Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados

2 – Introdução

Uma estratégia crucial para a neutralidade de emissões de gases de efeito estufa na aviação civil é a substituição do querosene fóssil por combustíveis de aviação sustentáveis (SAF), derivados de fontes renováveis ou resíduos, alinhados a critérios de sustentabilidade e viabilidade técnica (IATA, 2024). Embora várias rotas de produção de SAF tenham sido certificadas, os volumes atualmente disponíveis estão aquém do necessário, predominantemente concentrados na rota Ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA). Esta rota, que transforma óleos vegetais e gorduras animais em combustíveis, enfrenta limitações de custo, disponibilidade e impacto ambiental das matérias-primas (NG; FAROOQ; YANG, 2021). Assim, encontrar matérias-primas alternativas aos óleos vegetais para uma rota consolidada representa uma oportunidade para atender a necessidade de diversificação e aumento de escala da produção de SAF. Dentre essas, destacam-se os óleos microbianos, lipídios obtidos por fermentação a partir de diversas fontes de carbono e de composição semelhante aos óleos vegetais. No entanto, sua produção em larga escala ainda é limitada pelo elevado custo associado (LI; ZHAO; BAI, 2007).

Diante desses desafios, este estudo se propõe a explorar a produção de óleos microbianos a partir da cana-de-açúcar e a sua conversão em SAF via rota HEFA. Essa abordagem pode representar uma alternativa promissora, integrando fontes de matérias-primas mais abundantes e compatíveis com tecnologias já estabelecidas, acelerando sua adoção.

3 – Objetivos

Avaliar o desempenho técnico, econômico e ambiental da produção de SAF a partir da cana-de-açúcar através da fermentação e subsequente hidroprocessamento do óleo microbiano obtido.

4 - Material e Métodos

As avaliações foram realizadas utilizando a Plataforma de Sustentabilidade do CNPEM. Os custos e impactos da produção agrícola foram estimados utilizando o CanaSoft® e os balanços de massa e energia do processo industrial foram obtidos a partir de simulações no Aspen Plus™ v.12. A Figura 1 apresenta o diagrama do processo. O preço mínimo de venda do querosene de aviação (QAV) foi determinado a partir de estimativas de custos de investimento e operacionais derivadas das simulações. Por fim, a Análise de Ciclo de Vida foi realizada utilizando o software SimaPro® 9.5.0.1 com a base de dados ecoinvent® 3.9.1.

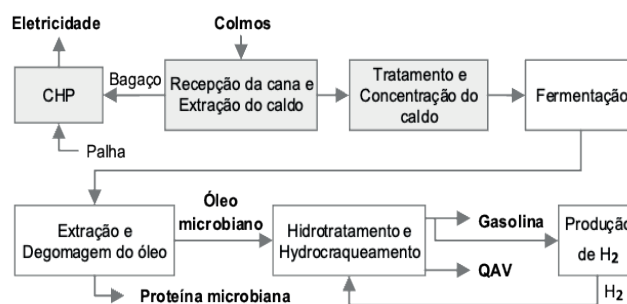


Figura 1 – Diagrama de blocos do processo.

5 – Resultados e Discussão

A avaliação foi realizada para uma unidade com capacidade de processamento anual de 4 milhões de toneladas de cana considerando-se um teor de lipídios de 67,5% e 134 h de fermentação (LI; ZHAO; BAI, 2007) e que os gases leves e parte da gasolina são usados na produção de H₂ via reforma a vapor. Nessa unidade, são produzidos 130 milhões de litros de SAF, com 0,7 milhões de litros de gasolina verde, 441 GWh de eletricidade e 66,5 milhões de kg de proteína microbiana como coprodutos. Os resultados desta avaliação indicam que a produção de SAF a partir da cana-de-açúcar e óleos microbianos pode ser viável em termos técnicos e ambientais, com uma pegada de carbono de 35,3 g CO₂ eq/MJ. O preço mínimo de venda do QAV foi calculado em 2,15 US\$/L, assumindo-se que a proteína microbiana é vendida a 0,31 US\$/kg, conforme a Figura 2. Esses resultados são compatíveis com os custos esperados do SAF (três a quatro vezes o QAV fóssil) e com resultados da literatura para outras rotas de produção, com custos estimados entre 0,75 e 6,36 US\$/L (NG; FAROOQ; YANG, 2021). No entanto, a rota proposta apresenta um preço mínimo de venda superior à rota HEFA com óleos vegetais (1,10 US\$/L) devido ao alto custo da etapa de fermentação do caldo. Essa etapa corresponde a 40% do custo com capital, devido ao longo tempo de fermentação (134 h) e a necessidade de aeração, o que exige fermentadores de maior complexidade e em maior número.

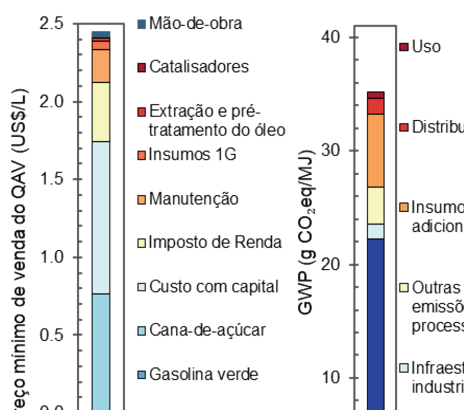


Figura 2 – Desempenho do processo: a) Preço mínimo de venda do QAV (US\$/L); b) Pegada de carbono (g CO₂ eq/MJ).

A fermentação de açúcares em lipídios é um processo aeróbico caracterizado por duas fases distintas: a primeira de crescimento celular e a segunda de acúmulo de lipídios no interior das células. O teor de lipídios em

geral varia de 30 a 70% em massa (BAO *et al.*, 2021). Assim, para viabilizar a produção do óleo microbiano, é importante que a proteína microbiana também seja valorizada, podendo ser utilizada para alimentação animal, por exemplo. A Figura 3 ilustra o impacto do tempo de fermentação (e do teor de lipídios) no preço mínimo de venda do QAV considerando-se diferentes preços de venda da proteína microbiana. Os resultados demonstram que, em um cenário em que a proteína não é vendida como coproduto, o aumento no teor de lipídios compensa o maior custo da fermentação. Por outro lado, quando a proteína é valorizada como coproduto, menores tempos de fermentação reduzem o preço mínimo do QAV, ainda que sua produção total seja reduzida devido a menor disponibilidade de óleo microbiano.

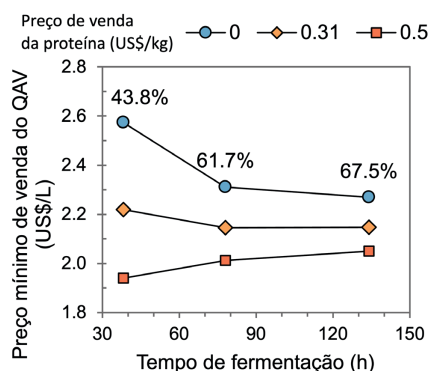


Figura 3 – Impacto do tempo de fermentação e do preço de venda da proteína no preço mínimo do QAV. Porcentagens indicam o teor de lipídios nas células (LI; ZHAO; BAI, 2007).

6 – Conclusões

Este estudo investigou a produção de combustíveis de aviação a partir de óleos microbianos obtidos da cana-de-açúcar. Os resultados indicam que a rota proposta possui potencial viabilidade técnica e ambiental, com uma redução de 59% nas emissões de gases de efeito estufa. No entanto, assim como para outras rotas de produção de SAF, os desafios econômicos são evidentes, com o preço mínimo de venda do querosene de aviação (QAV) calculado em 2,15 US\$/L. A valorização da proteína microbiana emerge como uma estratégia para melhorar a viabilidade econômica do processo, aumentando o aproveitamento da matéria-prima.

7 – Bibliografia

- BAO, W. *et al.* Approaches to improve the lipid synthesis of oleaginous yeast *Yarrowia lipolytica*: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 149, 111386, 2021.
- IATA, **CORSIA Handbook**, 2024.
- LI, Y., ZHAO, Z., BAI, F. High-density cultivation of oleaginous yeast *Rhodospiridium toruloides* Y4 in fed-batch culture. **Enzyme and Microbial Technology**, 41(3), 312–317, 2007.
- NG, K. S., FAROOQ, D., YANG, A. Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 150, 111502, 2021.

Energy and economic assessment of jet fuel, diesel and gasoline production from hydrotreatment of fast pyrolysis bio-oil from sugarcane straw

Bruna Stella de Freitas Santos; Antonio Garrido Gallego; Silvia Azucena Nebra; Adriano Viana Ensinas; Reynaldo Palacios-Bereche (reynaldo.palacios@ufabc.edu.br)

1 - Abstract

Pyrolysis is a physical-chemical process of thermal degradation of material in a nonoxidizing atmosphere, resulting in the formation of a solid residue rich in carbon (coal or char) and a volatile fraction composed of condensable organic gases and vapours. The proportions of these compounds depend on the pyrolysis method used, the process parameters and the characteristics of the treated material. Therefore, incorporating fast pyrolysis of lignocellulosic residues and the processing of bio-oil generated by this route into conventional sugarcane plants can lead to an increase in productivity and sustainability of the plant. The bio-oil is a liquid fuel that, unlike solid biomass, is easily transported, pumped and stored, however it still has certain disadvantages that do not allow its use as a fuel in the transport sector. Therefore, the objective of this study is to perform an energy and economic evaluation of the production of renewable jet fuel, diesel and gasoline from the hydrotreatment of bio-oil produced from the fast pyrolysis of sugarcane bagasse and straw. To produce the hydrogen necessary for the hydrotreatment process, production by electrolysis will be assumed. The modelling and simulation of pyrolysis process was carried out using the Aspen Plus software. A preliminary economic analysis will also be carried out to determine capital and operating costs as well as the minimum jet fuel selling price.

Palavras-chave: Fast Pyrolysis; jet Fuel; Hydrotreatment; Straw; Bagasse

2 - Introduction

The production of biofuels from lignocellulosic residues of sugarcane, such as bagasse and straw, represents a desirable alternative to increase biofuel production without the need to expand the sugarcane planted area. This approach makes it possible to diversify the Brazilian energy matrix and contribute to the reduction of greenhouse gas (GHG) emissions. Among the routes for producing biofuels from lignocellulosic residues, fast pyrolysis presents itself as a promoting route to produce liquid fuels, such as bio-oil. However, due to the presence of a variety of oxygenated compounds, bio-oil presents undesirable properties, including high corrosiveness and viscosity, poor stability, and low heating value. For this reason, the bio-oil requires upgrading in order to achieve product specifications compatible with existing transportation infrastructure. The upgrading methods aim at stabilising the crude bio-oil by removing its oxygen content and reducing its viscosity, ageing potential, and solid content. The two most implemented strategies for bio-oil deoxygenation are (i) catalytic cracking-deoxygenation and (ii) hydrodeoxygenation.

Studies in literature indicate that the product of hydrodeoxygenation process presents yields and high-quality hydrocarbon for gasoline and diesel substitution. Moreover, some studies also present the potential for jet fuel production, such as the studies of Michailos and Bridgwater (2019), and Björnsson and Ericsson (2022). Currently aviation is strongly dependent on fossil fuel and one way to reduce the climate impact of aviation is to replace fossil jet fuel with sustainable aviation fuels.

3 – Objectives

The objective of this study is to perform an energy and economic evaluation the production of aviation bio-kerosene, diesel and gasoline from the hydrotreatment of bio-oil produced from the fast pyrolysis of sugarcane bagasse and straw.

4 - Methods

Fast pyrolysis of lignocellulosic residues of sugarcane (bagasse and straw) was performed in the Aspen Plus® software.

Energy and mass balances in hydrotreatment and distillation processes were accomplished as well. Product yields were adjusted according to study of Björnsson and Ericsson (2022) to consider jet fuel production as well.

The economic assessment aims at evaluating and calculating the production cost of jet fuel keeping constant the by-products costs (gasoline, diesel and heavy oil fuel). This assessment was performed according to the following steps: i) Estimation of capital and operating costs, ii) Evaluation of revenues in each case, and iii) Determination of jet fuel production cost.

5 - Results and Discussion

Tabel 6 presents the yields of products in bio-oil upgrading subsystem. It can be observed that jet fuel represents 15.6% in energy basis.

Table 6: Product yields

	kg/kg of dry biomass	kg/kg-bio-oil
Off-gas	0.129	0.244
Heavy oil fuel	0.039	0.074
Diesel	0.047	0.089
Gasoline	0.062	0.117
Jet fuel	0.045	0.086

Concerning the economic assessment, the estimative of purchase equipment cost resulted 103.7 MMUSD. Figure 3 shows the percentage distribution of equipment costs (PEC) among the main subsystems of the plant. It can be observed that the pyrolysis subsystem has the highest percentage (62.9%) followed by hydrotreatment (13.9%). Total capital investment (TCI), calculated through the factorial method resulted in 748.2 MMUSD.

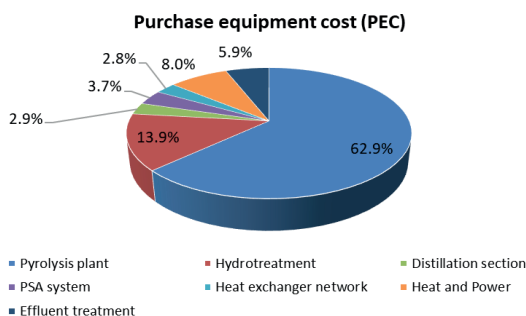


Figure. 1. Purchase equipment cost

The minimum jet fuel selling price (MJSP) obtained from the economic assessment (when NPV is equal to zero), from hypotheses assumed resulted 4.77 USD/L. This high production cost obtained in present study for jet fuel can be explained by the high cost assumed for green hydrogen the jet fuel yield assumed in mass balance and the high total investment cost. Moreover, revenues for other byproducts were set according to Brazilian market prices.

A sensitivity analysis was carried out in order to evaluate the impact of variations in some quantities, such as the price of green H₂ on the minimum jet fuel selling price (MJSP). It can be observed that a reduction of 50% in H₂ price (3.325 USD/kg) results in a reduction of 23.1% in MJSP (3.671 USD/L)

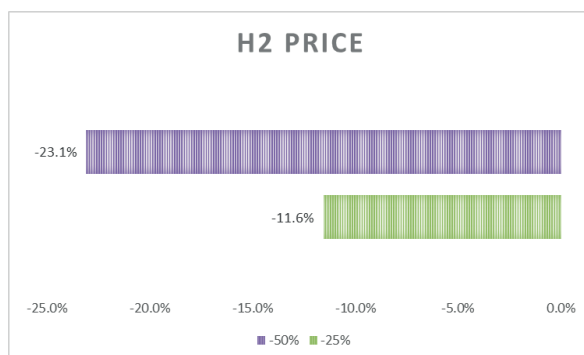


Figure. 2. Sensitivity analysis: H₂ price,

4 – Conclusions

An energy and economic assessment of the production of renewable jet fuel through fast pyrolysis of sugarcane residues (bagasse and straw) and upgrading of produced bio-oil through hydrotreatment using green hydrogen was performed. Renewable jet fuel production resulted in 0.045 kg/kg dry biomass (0.086 kg/kg bio-oil), nevertheless, other by-products obtained were: green gasoline, green diesel, green heavy fuel oil, and bioelectricity. Emissions estimative indicate a net avoided emissions of 181,077 tCO₂eq/y. Regarding the economic evaluation, from the assumed hypotheses, the minimum jet fuel selling price MJSP resulted 4.77 USD/L being that green H₂ cost has a significant contribution in operating costs. The sensitivity analysis indicated that variations in biomass price and carbon credit price have not a significant impact on MJSP, on the other hand, reductions in H₂ price and total investment costs could reduce the MJSP significantly.

5 – Acknowledgement

The authors wish to thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Process PQ 306303/2014-0 <https://doi.org/10.52202/069564-0141> 1562 and PQ 309588/2019-7) for the researcher fellowship; and for the Research Project Grant (Process 407175/2018-0 and 429938/2018-7).

6 - References

- Björnsson, L.; Ericsson K. 2022. "Emerging Technologies for the Production of Biojet Fuels from Wood—Can Greenhouse Gas Emission Reductions Meet Policy Requirements?. Biomass Conversion and Biorefinery, no. 0123456789
- Michailos, S.; Bridgwater A. 2019. "A Comparative Techno-Economic Assessment of Three Bio-Oil Upgrading Routes for Aviation Biofuel Production." International Journal of Energy Research 43 (13): 7206–28. <https://doi.org/10.1002/er.4745>.

Geração de hidrogênio e hidrocarbonetos renováveis a partir da desidrogenação catalítica do bioetanol

Bárbara Bulhões Cazula (LABMATER – UFPR, barbarabulhoes@ufpr.br); Carla Maria Beraldi Gomes (LABMATER – UFPR); Denise Aparecida Zempulski (LABMATER – UFPR); Caroline da Ros Montes D'Oca (SOMA – UFPR); Helton José Alves (LABMATER – UFPR)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem

1 - Resumo

A desidrogenação catalítica do bioetanol é uma reação promissora para a obtenção de hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos renováveis em um mesmo sistema, se destacando pela relativa simplicidade de operação bem como brandas condições experimentais. Nesse sentido, o trabalho teve como proposta obter estes produtos, aplicando catalisadores de NiO nanoparticulados na reação de desidrogenação do bioetanol. A reação foi conduzida em um reator batelada, utilizando 15 g de etanol e 10% (m/m) de NiO, submetidos a 280 °C por 8h. As frações gasosa e líquida, produto da reação, foram analisadas por cromatografia gasosa (CG). Os resultados das análises de CG para a fase gasosa evidenciaram a produção de até 89,9% de H₂ (em 5h de reação), 78,3% de propano (em 1h de reação) e 65,7% de metano (em 8h de reação). Também, foram identificados compostos de cadeia mais complexa presentes na fração líquida produto de reação, entre eles acetal 1,1-dietoxietano, do 1-butanol e, a partir de 5h de reação, hidrocarbonetos de cadeia longa (C₅-C₈), com teores máximos de 4,7% (C₅) e 1,7% (C₈), respectivamente.

Palavras-chave: Hidrogênio Renovável; Desidrogenação Catalítica; Bioetanol; Hidrocarbonetos Renováveis;

2 - Introdução

As pesquisas científicas na área de fontes renováveis de energia do mundo moderno consistem em dois pilares principais: redução máxima de impactos ambientais; e redução de custos para aplicação industrial e em larga escala se tornar plausível. Logo, encontrar uma rota sustentável para geração de biocombustíveis, SAF e de produtos de importância econômica se mostra fundamental. Muitos esforços se concentram, atualmente, em produzir hidrogênio renovável de forma descentralizada e, quando possível, associado a processos eficientes.

Dessa forma, aplicar a reação de desidrogenação catalítica do bioetanol para geração de hidrogênio e, ao mesmo tempo, de hidrocarbonetos renováveis de valor agregado, colabora significativamente para a ciência moderna. Trabalhos encontrados na literatura já reportam evidências significativas de que, a desidrogenação do bioetanol é promissora para os fins citados (PANG *et al.*, 2016; OB-EYE *et al.*, 2019; CAZULA *et al.*, 2020; CHATTERJEE *et al.*, 2021; BACH *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2023; MORAD, 2024).

3 – Objetivos

O seguinte trabalho teve como intuito obter hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos renováveis a partir da avaliação cinética da reação de desidrogenação catalítica do bioetanol, utilizando NiO nanoparticulado como catalisador, aplicando-se temperatura e tempo reacional otimizados.

4 - Material e Métodos

O catalisador a base de NiO nanoparticulado foi sintetizado seguindo os princípios da química verde, de acordo com a metodologia, resultados e discussão pertinentes, disponíveis em Bach *et al.*, 2022. As reações foram realizadas em reator de aço inoxidável tipo 316 L, com alimentação em batelada. Foram utilizados 15 g

de etanol e 10% (m/m) de NiO, em temperatura de 280 °C. A avaliação cinética da reação foi conduzida por um período de 8h, hora-a-hora. Foram analisadas as frações gasosa e líquida, produtos da reação, aplicando a técnica de cromatografia gasosa (CG-TCD, CG-FID e CG-EM). Além disso, a fração líquida foi submetida a análise de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN).

5 - Resultados e Discussão

As condições experimentais de temperatura e concentração do catalisador foram determinadas a partir de estudos prévios do grupo de pesquisa, os quais evidenciaram que as condições de 10% de NiO (m/m) e temperatura de 280 °C, colaboraram para a obtenção do melhor resultado de poder calorífico para a mistura gasosa produto de reação (268,5 kJ m⁻³). Nesse caso, é evidente que, a 280 °C, a reação produz gases com elevado poder calorífico, enfatizando ainda mais seu potencial como combustível e vetor energético.

A Figura 1 apresenta a composição e o volume dos produtos gasosos obtidos. Já na primeira hora de reação, foi possível quantificar a produção de H₂ gasoso, aumentando em 2h e atingindo ponto máximo em 5h (89,9%) de reação. O propano foi o produto gasoso majoritário na primeira hora de reação (78,3%), diminuindo conforme o tempo reacional e atingindo o ponto mínimo ao final das 8h de reação. A segunda hora de reação merece destaque, notando-se o aumento significativo no teor de H₂ (43,3%), que se mantém próximo ao teor de propano (45,3%). A partir de cinco horas de reação, a geração de metano aumenta significativamente, chegando a 65,7% em 8h de ensaio reacional, tornando-se então o principal componente do gás produzido.

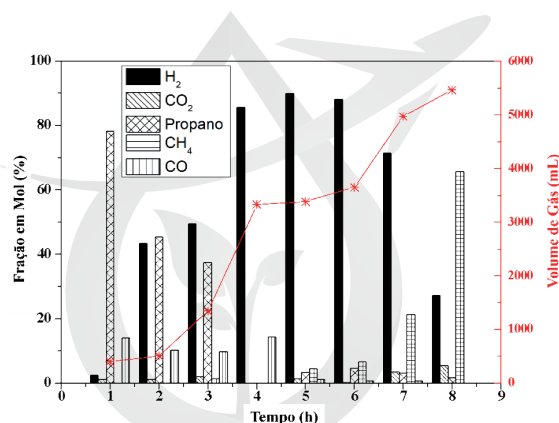


Figura 1. Estudo da cinética de reação, avaliando a composição química (fração em mol – Equação 6*) e volume correspondente ao produto gasoso com a variação do tempo reacional.

Tratando-se do volume da fração gasosa (em vermelho), observa-se um aumento contínuo ao longo do tempo, de forma que o volume total de fração gasosa para as 8h de reação foi de 5.460,0 mL. As alterações da composição da fração gasosa ao longo do tempo estão diretamente associadas à disponibilidade estequiométrica dos produtos e reagentes no meio reacional, bem como com as mudanças estruturais que ocorrem no catalisador ao longo do tempo de exposição reacional.

Nas equações 1 – 5 é possível observar que a favorabilidade para o H₂ está associada à seletividade para a reação de desidrogenação do etanol (Equação 1). Entretanto, a formação de CO é atribuída à reação de desidratação do etanol (Equação 2), reação essa que é competitiva à de desidrogenação. Nesse caso, o etileno, na presença de H₂O, sofre decomposição (Equação 3) e, se seguido pela reação de deslocamento *water-gas* (WGS), produz CO₂ (Equação 4). O metano é produto direto da decomposição do acetaldeído presente na fração líquida produto de reação, conforme apresenta a Equação 5.



Em geral, o mecanismo envolvido na conversão de etanol em hidrocarbonetos, como propano, é consideravelmente complexo associados as reações de etanol em hidrocarbonetos (ETH), que envolvem o mecanismo de polimerização de hidrocarbonetos (HCP) – um rearranjo, adição e craqueamento contínuos de moléculas – envolvendo muitas etapas e intermediários de reação (CHATTERJEE *et al.*, 2021).

A análise da fração líquida da reação evidenciou a presença de nove diferentes compostos orgânicos de cadeia complexa. Dentre eles, foi identificada a presença do acetal 1,1-dietoxietano, do 1-butanol e, a partir de 5h de reação, hidrocarbonetos de cadeia longa (C5-C8), com teores máximos de 4,7% (C5) e 1,7% (C8), respectivamente, foram identificados.

4 – Conclusões

Com o trabalho proposto foi possível obter de forma eficiente e concisa, hidrogênio e hidrocarbonetos renováveis a partir da reação de desidrogenação catalítica do bioetanol, utilizando NiO nanoparticulado como catalisador. As análises da fração gasosa de reação evidenciaram a obtenção majoritária de hidrogênio, seguida de metano e, posteriormente, propano, em 8h de ensaio reacional. Além disso, resultados de caracterização para a fração líquida mostraram que outros hidrocarbonetos de cadeia longa (C5-C8) são gerados em reação.

5 – Agradecimentos

Fundação Araucária (NAPI HCR/ PD&I 05/2021) e (NAPI Hidrogênio/ PD&I 342/2023), FINEP, UFPR.

6 – Bibliografia

BACH, V. R. *et al.* Green synthesis of NiO nanoparticles and application in production of renewable H₂ from bioethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* 47, 25229–25244, **2022**.

CAZULA, B. B. *et al.* Concomitant production of hydrogen, sodium acetate, and polymerized species from non-catalytic ethanol dehydrogenation. *J. Braz. Chem. Soc.* 31, 126–134, **2020**.

CHATTERJEE, S. *et al.* Catalytic transformation of ethanol to methane and butene over NiO NPs supported over mesoporous SBA-15. *J. Mol. Catal.* 502, 111381, **2021**.

LI, X. *et al.* Ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over a Cu^{δ+}-based Cu-MFI catalyst. *Chinese J. Catal.* 49, 91–101, **2023**.

MORAD M. H. Current status and future perspectives of efficient catalytic conversion of bioethanol to value-added chemicals and fuels. *Arab. J. Chem.* 17, 105560, **2024**.

OB-EYE, J. *et al.* Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over different metals supported on carbon catalysts. *Catal.* 9, **2019**.

PANG, J. *et al.* Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni–MgAlO catalysts. *J. Catal.* 344, 184–193, **2016**.

*Fração em mol: fração molar (X) determinada pela Equação 6

Otimização de parâmetros reacionais do hidrocessamento de óleo de soja para produção de combustíveis verdes

Sara R. Osipi (UEM); Carlos E. K. Senko (UEM); Mauro A. S. S. Ravagnani (UEM, massravagnani@uem.br)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

O hidrocessamento de biomassa é uma tecnologia interessante para a produção de combustíveis renováveis, podendo empregar uma variedade de configurações de reatores e catalisadores. Apesar da modelagem, simulação e otimização de processos serem fundamentais na análise de hidrorrefino, o detalhamento de condições cinéticas é limitado na literatura. Este trabalho tem como objetivo a otimização do lucro marginal da etapa de reação do hidrocessamento do óleo de soja para produção de diesel e querosene renováveis considerando a cinética das reações. O sistema foi simulado em Aspen Plus e o custo marginal do reator otimizado pelo método *Particle Swarm Optimization (PSO)* desenvolvido em Python, utilizando dados da literatura para o catalisador NiW, componentes de custos e receita. O ponto ótimo obtido foi de 299,37 °C de temperatura reacional e comprimento do reator de 7,62 metros, uma vez que temperaturas mais baixas reduzem o craqueamento, maximizando a produção de médios. A maior influência no custo operacional foi da água de resfriamento, apontando para a necessidade de integração energética do processo. Além disso, o consumo de hidrogênio também influencia significativamente o custo operacional, ainda que o catalisador tenha as rotas de descarbonilação e descarboxilação preferidas à hidroxidação, demandando menos H₂ do que outros catalisadores.

Palavras-chave: Hidroxidação; Reator; Custo Marginal.

2 - Introdução

Dentre as alternativas para descarbonização da matriz energética, a substituição dos combustíveis fósseis pelas suas contrapartes renováveis é urgente. As rotas produtivas mais tecnologicamente maduras de diesel e querosene renováveis envolvem a hidrogenação de biomassa, como óleos vegetais, normalmente em dois reatores. A otimização de processos é muito interessante para a investigação de tecnologias emergentes, mas muitas vezes é realizada com diversas simplificações. No caso da hidrogenação de óleos vegetais, grande parte dos trabalhos da literatura considera conversões fixas, sem avaliar o efeito de variáveis de processo como temperatura no custo e projeto de reatores. Além disso, existem catalisadores, como o NiW, com potencial de simplificação de sistemas reacionais, por catalisarem tanto reações de hidroxidação quanto craqueamento e isomerização (Anand *et al.*, 2016).

Diante disso, nesse trabalho a otimização do custo marginal de um sistema reacional foi realizada e foi avaliado o efeito dos principais parâmetros no processo.

3 – Objetivos

O objetivo desse trabalho é identificar as variáveis reacionais ótimas do hidrocessamento de óleo de soja para o maior lucro marginal do reator. Além disso, este trabalho objetiva analisar o impacto de parâmetros externos no ponto ótimo do problema.

4 - Material e Métodos

A simulação do hidrocessamento de óleo de soja foi feita no software Aspen Plus v. 14, com um reator em fluxo pistonado (RPlug) em regime isotérmico, seguido de um separador (SEP). Este é responsável por separar os

produtos e não foi considerado no custo marginal por ser comum a todas as configurações. O esquema reacional foi baseado em Tirado *et al.* (2022), bem como os parâmetros cinéticos para o catalisador NiW considerando cinética de pseudo primeira ordem. As características do catalisador, pressão e razão de hidrogênio em relação ao óleo também foram baseadas no trabalho supracitado.

A vazão de óleo de soja considerada foi de 1000 kg/h, com a composição conforme Tabela 1 (Cavalcanti *et al.*, 2022).

Tabela 1. Composição do óleo de soja

Componente	Fração mássica
Tripalmitina	12,04%
Triestearina	4,00%
Trioleína	25,98%
Linoleína	51,98%
Trilinoleína	6,00%

No cálculo do custo operacional (OPEX), foram considerados o reagente hidrogênio e água de resfriamento (utilidade fria para o reator isotérmico). Para o custo de investimento (CAPEX), os custos do catalisador NiW e do reator (Couper, 2003) foram anualizados considerando uma taxa de juros de 12%. Utilizou-se os preços de venda do diesel e do querosene de aviação listados pela ANP para o cálculo da receita (REC). O lucro (LUC) foi calculado de acordo com a Eq. 1, para um ano de operação. Não foram considerados custos relativos a outros equipamentos ou insumos pois admitiu-se que eles serão iguais ou com pouca variação para todos os casos.

Eq. (1)

A otimização do custo total foi realizada pelo método PSO (fatores de aprendizado e de inércia iguais a 0,5), codificado em Python, com 30 iterações. As variáveis manipuladas foram a temperatura e o comprimento do reator, com as regiões de busca de 280 a 390°C e 0,1 a 30,5 m, respectivamente.

5 - Resultados e Discussão

No ponto ótimo encontrado, o lucro marginal foi de R\$ 5,45 milhões por ano, com temperatura de reação de 299,37 °C e comprimento do reator de 7,62 metros, equivalente a um tempo de residência de 35,7 minutos. É interessante destacar que essa temperatura, mais próxima ao limite inferior, balanceou a produção de médios, atingindo pouco craqueamento. Além disso, temperaturas maiores também aumentam o custo operacional pelo maior consumo de hidrogênio e consumo de utilidades frias.

Também é interessante notar que, embora o aumento do tempo de residência favoreça o aumento de conversões, o custo do reator de alta pressão e os custos operacionais aumentam, sobrepondo seu efeito no lucro.

Os principais componentes do custo total (CAPEX + OPEX) estão exibidos na Figura 1.

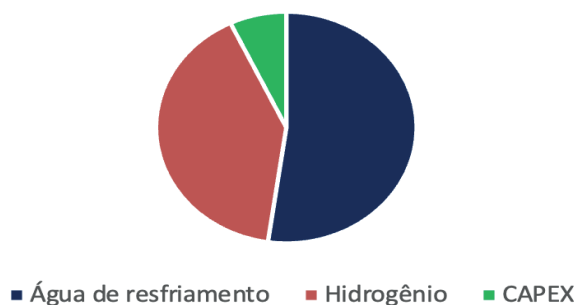


Figura 1. Frações do custo total

Destaca-se que a principal influência do custo total foi a água de resfriamento, seguida do hidrogênio. Em função da temperatura alta em grande parte do processamento, a rota produtiva como um todo deve incluir integrações energéticas a fim de diminuir custos relativos a utilidades e aumentar a eficiência. A influência do hidrogênio

se deve ao elevado consumo tanto nas reações de hidrodesoxigenação (HDO) quanto no craqueamento. Vale ressaltar, no entanto, que o catalisador NiW favorece as etapas de descarbonilação e descarboxilação em detrimento da HDO, em comparação com outros catalisadores (Tiwari *et al.*, 2011). Apesar de gerar mais CO/CO₂, essas rotas consomem menos hidrogênio do que a HDO. Adicionalmente, custos de hidrogênio menores do que US\$ 2/kg podem alterar o ponto ótimo do sistema para maiores conversões.

Apesar do preço de venda do QAV ser ligeiramente superior ao preço de venda do diesel, a maior parte da receita é referente à venda do derivado mais pesado, que é gerado em maior volume e com menos processamento/consumo de hidrogênio. A diferença entre os preços de venda de diesel e de querosene não foi suficiente para que o ponto ótimo priorizasse maior produção de QAV.

4 – Conclusões

Neste trabalho, o lucro marginal de um sistema reacional de hidroprocessamento de óleo de soja para produção de combustíveis renováveis foi otimizado. Na melhor condição do sistema, a temperatura próxima a 300°C maximiza o lucro marginal, em conjunto com um tempo de residência de aproximadamente 36 minutos. Destaca-se a elevada influência da utilidade fria (água de resfriamento) e do hidrogênio no custo total do sistema, motivando a busca por sistemas de maior integração energética e menor custo produtivo de H₂.

5 – Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processo 406544/2023-9) e à CAPES (processo 309026/2022-9) pelo auxílio financeiro.

6 - Bibliografia

Couper, James Riley. **Process engineering economics**. CRC press, 2003.

Anand, M. *et al.* Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production. **Fuel Processing Technology**, 151, 50-58, 2016.

Tirado, A., Alvarez-Majmutov, A., & Ancheyta, J. Modeling and simulation of a multi-bed industrial reactor for renewable diesel hydroprocessing. **Renewable Energy**, 186, 173-182, 2022.

Tiwari, Rashmi *et al.* Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 6, p. 559-562, 2011.

Cavalcanti, Cláudia J.S. *et al.* Simulation of the soybean oil hydrotreating process for green diesel production. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, p. 100004, 2022.

Uso de blendas HFO/Bio-óleo e DMA/Bio-óleo como alternativa no setor marítimo

Larissa Sobral Hilário, Viviane O. Campos; Hélio C. dos Santos Junior; Edjane F. Buriti da Silva, Breno G. Porfirio Bezerra; Mayara Lopes Gundim de Macêdo; Aruzza Mabel de Moraes Araújo; Amanda Duarte Gondim (UFRN, viviane.campos@ufrn.br)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

A crescente demanda de energia no setor marítimo é uma consequência direta da expansão econômica global, no entanto, o uso de energia não renovável resulta na emissão de gases depletadores da camada de ozônio para atmosfera. Por essa razão, a IMO (Organização Marítima Internacional), estabeleceu limites cada vez mais rigorosos a fim de mitigar essas emissões provenientes de embarcações marítimas. Dessa forma, esse estudo investiga o comportamento e o potencial da utilização de combustíveis DMA e HFO com adições do bio-óleo oriundo de óleo residual de fritura. Foram preparadas blendas com 7, 14 e 30% de bio-óleo em relação aos combustíveis de HFO e DMA, realizados ensaios físico-químicos, análise térmica, microscopia, teste Spot e testes de corrosão. Para o HFO, a adição de bio-óleo promoveu vantagens como: redução da massa específica e melhoria na viscosidade, com destaque para a blenda HFO30, que além de ser homogênea e monofásica, não precipitou asfalto. Já nas blendas com DMA o aumento da massa específica e da viscosidade resulta em desvantagem para uso em motores. Ademais, o uso de bio-óleo com baixo teor de enxofre 0,0054% contribuiu significativamente para a diminuição desse contaminante depletor da camada de ozônio em todas as blendas de HFO e DMA, de modo que elas apresentaram teores abaixo de 0,5%, conforme estabelecido pela IMO. Portanto, as blendas de bio-óleo de óleo residual de fritura com HFO podem ser consideradas uma alternativa viável para aplicações comerciais no setor marítimo, uma vez que, de forma geral, demonstraram resultados superiores em comparação àqueles obtidos com as misturas com DMA.

Palavras-chave: *Blendas; Bióleo; hfo; dma; Setor Marítimo.*

2 - Introdução

O transporte marítimo é responsável pela movimentação no comércio global de cargas e pessoas. Os principais combustíveis fósseis utilizados no setor são o óleo pesado (HFO) e o óleo diesel marítimo (DMA), que aumentam significativamente as emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) para a atmosfera (TANZER *et al*, 2021).

Neste sentido, a IMO pretende reduzir as emissões atmosféricas de GEE em 50% até 2050. Para isso, é importante a promoção de fontes de energia alternativas, como o uso de blendas dos principais combustíveis marítimos com bio-óleo.

3 – Objetivos

O objetivo deste estudo é investigar o comportamento das propriedades físico-químicas das blendas de bio-óleo residual de fritura com HFO e DMA, a fim de verificar se há o beneficiamento para uso e armazenamento desses combustíveis.

4 - Material e Métodos

Para realização deste trabalho foram preparadas as blendas em percentuais de 7, 14 e 30% de bio-óleo em relação aos combustíveis de HFO e DMA.

O bio-óleo utilizado foi obtido através de pirólise do óleo residual de fritura. Os combustíveis marítimos DMA e HFO foram adquiridos comercialmente.

Os ensaios físico-químicos foram conduzidos conforme as normas ANP n°903/22 para as blendas com DMA e a ISO 8217/17 para as misturas contendo o HFO.

Além disso, foram realizadas análise termogravimétrica, microscópica, teste de *spot* (ASTM 4740) e corrosividade, de acordo com a metodologia proposta por Bullermann *et al.*(2024).

5 - Resultados e Discussão

Na Tabela 1, observa-se um aumento da massa específica (μ) e viscosidade cinemáticas (v) para as misturas com o DMA, atribuídas à presença de ácidos graxos de cadeia longa no bio-óleo. Isso se deve à tendência delas se agruparem em moléculas maiores e mais complexas, contribuindo para o aumento dessas propriedades.

Já para as blendas com HFO houve a redução da massa específica e, principalmente da viscosidade, propriedade limitante para combustão direta em motores marítimos. Essa melhoria trata-se da contribuição do bio-óleo nas misturas, pois o HFO puro contém hidrocarbonetos aromáticos e parafinicos de alto peso molecular (NIYAS *et al.*, 2022).

Tabela 1- Massa específica (μ) , Viscosidade (v), água (H2O), Enxofre (S), Ferro inicial (Fe0) e Ferro após duas semanas (Fe2).

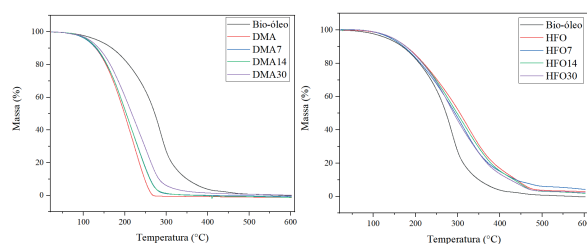
Amostra	μ 20°C (Kg/m3)	v 40°C (mm2/s)	S (%)	H2O (%)	Fe0 (mg/Kg)	Fe2 (mg/Kg)
Bio-óleo	914,0	17,70	0,0054	2,46	15,87	1301,39
DMA	846,6	3,26	0,267	0,0048	2,25	8,22
DMA7	851,9	3,72	0,052	1,15	29,59	1091,78
DMA14	856,4	4,14	0,022	1,77	11,43	1061,45
DMA30	867,4	5,45	0,018	2,11	34,29	558,81
Amostra	μ 15°C (Kg/ m3)	v 50°C (mm2/s)	S (%)	H2O (%)	Fe0 (mg/Kg)	Fe2 (mg/Kg)
Bio-óleo	917,5	12,79	0,0054	2,46	15,87	1301,39
HFO	919,5	35,19	0,378	1,74	28,21	50,70
HFO7	919,0	34,50	0,361	1,42	33,02	164,66
HFO14	918,8	28,83	0,358	1,66	25,62	163,52
HFO30	918,4	23,25	0,285	2,23	23,33	130,95

Devido às características higroscópicas, o bio-óleo resultou no aumento do teor de água nas misturas, exceto para as blendas HFO7 e HFO14, às quais a redução de água indica vantagens no armazenamento do combustível. Ademais, o teor de enxofre foi reduzido em todas as blendas, devido a baixa concentração de enxofre na composição do bio-óleo. Como resultado, todas as amostras apresentaram valores abaixo de 0,5%, conforme preconizado pela IMO.

O teste de corrosão simula um possível ataque ao tanque ou outros componentes. Os resultados mostraram que as misturas de bio-óleo com DMA aumentam significativamente o potencial de corrosão, enquanto as misturas de HFO apresentam um menor potencial. Ainda assim, entre as blendas não se observa uma tendência, visto que o processo de corrosão em combustíveis é complexo e depende da solubilidade da água e do oxigênio nos combustíveis individuais. Desta forma, este fenômeno complexo requer uma investigação mais aprofundada (BULLERMANN *et al.*,2024).

Além disso, foi observado através dos termogramas da Figura 1 que para as amostras de DMA e suas blendas houve a decomposição das moléculas menores. Já para as amostras com HFO ocorre a desvolatilização dos compostos de baixo e alto ponto de ebulição. E ainda, constatou-se que a adição de bio-óleo ao DMA resultou no aumento das temperaturas de decomposição das blendas DMA14 e DMA30. Já para as misturas com HFO, observou-se uma redução na faixa de decomposição em relação ao HFO puro (SCHUEPPEL *et al.*, 2024).

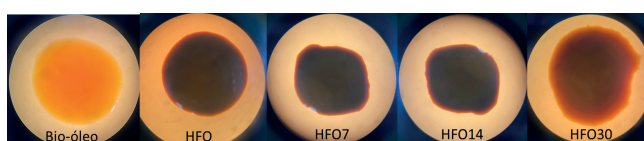
Figura 1- Termogramas das blendas DMA e HFO com bi-óleo



Devido ao fato do HFO conter frações mais pesadas em sua composição, foram realizados registros das micrografias para verificar a solubilização do bio-óleo ao HFO, conforme Figura 2.

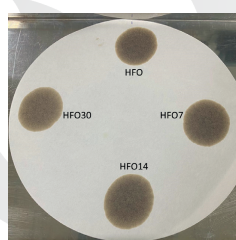
Através das micrografias é possível inferir que houve solubilização do bio-óleo ao HFO para todas as blendas propostas, constituindo assim blendas monofásicas e homogêneas (AMPAH *et al.*, 2022).

Figura 2 - Micrografias das blendas de HFO



Para verificação de compatibilidade e precipitação visual de asfaltenos nas blendas HFO foi realizado o teste *Spot*, como observado na Figura 3. Nesse teste, os padrões de manchas são examinados em busca de evidências de precipitação de asfalto, através da existência de um círculo interno mais escuro claramente delineado (Kass *et al.*, 2022). Como pode ser visto na Figura 3, não houve indicação de precipitação.

Figura 3- Teste Spot das blendas para HFO



6 – Conclusões

As blendas de bio-óleo de óleo residual de fritura com HFO podem ser consideradas uma alternativa para uso comercial no setor marítimo, pois de modo geral apresentaram melhores resultados do que as blendas com DMA. Destacando-se a blenda HFO30, que apresentou melhoria significativa na viscosidade, massa específica, teor de enxofre, além de ser homogênea, monofásica e não precipitar asfaltenos.

7 – Agradecimentos

LABPROBIO-NUPPRAR, UFRN, RBQAV.

8 - Bibliografia

NIYAS, M. M., *et al.* 2022. Effect of repeated heating of coconut, sunflower, and palm oils on their fatty acid profiles, biodiesel properties and performance, combustion, and emission, characteristics of a diesel engine fueled with their biodiesel blends. *Fuel*, v. 328, 125242.

AMPAH, J. D., *et al.* 2022. Study on characteristics of marine heavy fuel oil and low carbon alcohol blended fuels at different temperatures. *Fuel*, v. 310, Part A, 122307.

Kass, M., *et al.* 2022. Stability, rheological and combustion properties of biodiesel blends with a very-low sulfur fuel oil (VLSFO). *Fuel*, v. 316, 123365. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123365>

BULLERMANN, J., *et al.* 2024. Comparison of fuel properties of alternative drop-in fuels with standard marine diesel and the effects of their blends. *Fuel*. v. 357, p.1–2. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129937>

SCHUEPPEL, M., *et al.* 2024. Pyrolysis of Heavy Fuel Oil (HFO) – A review on physicochemical properties and pyrolytic decomposition characteristics for application in novel, industrial-scale HFO pyrolysis technology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Available online, 106432. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106432>



Avaliação da destilação do BioQAV na remoção de Hexa-hidro-farnesol

Cinthia Raquel Amarante de Souza (UPE, cras@poli.br); Deivson Cesar Silva Sales (UPE, deivsonsales@poli.br); Sergio Peres Ramos da Silva (UPE, sergperes@gmail.com)

Área 6: Biorrefinaria, sistemas integrados e modelagem: purificação de BioQAV.

1 - Resumo

A redução de emissões de gases do efeito estufa (GEE) é um desafio na indústria da aviação. Para mitigar esses efeitos, é importante o melhoramento dos combustíveis, principalmente pela adoção de biocombustíveis. Nesse sentido, o bioQAV se apresenta como uma alternativa promissora, contudo, ele deve ser purificado para remoção do hexa-hidro-farnesol, um dos principais contaminantes, visando atender a legislação. No presente trabalho, a destilação da mistura entre um bioQAV modelo e hexa-hidro-farnesol foi investigada por simulação computacional, em termos dos efeitos da vazão mássica de alimentação da mistura e temperatura, sobre a fração mássica de hexa-hidro-farnesol. O processo foi investigado em escala laboratorial, em que a vazão mássica variou entre 10,0 e 20,0 kg/s; e a temperatura entre 323,15 e 673,15 K. A legislação foi atendida (fração mássica 1,5%) apenas na vazão mássica e temperatura mais baixas. A temperatura não apresentou influência significativa sobre a redução da fração mássica.

Palavras-chave: Destilação; Bioqav; Hexa-Hidro-Farnesol.

2 - Introdução

Diversos desafios são enfrentados pela indústria da aviação, principalmente relacionados à pegada ambiental, em que se destacam as emissões de GEE (CAPAZ *et al.*, 2020). Visando a mitigação desse impacto, o aprimoramento da produção dos combustíveis usados é fundamental (LIM *et al.*, 2021). Entre esses combustíveis, o bioquerosene de aviação (bioQAV) se apresenta como uma alternativa promissora (ESCALANTE *et al.*, 2022), permitindo a redução das emissões de carbono e diminuindo a dependência dos recursos não renováveis.

Durante a produção do bioQAV por rota química (SIP - synthesized iso paraffinic), comumente são usadas leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas na etapa de fermentação. No entanto, como subproduto do processo, é produzido o hexa-hidro-farnesol (HHF; C₁₅H₃₂O; 3,7,11-trimetil-dodecanol), um dos principais contaminantes do bioQAV. De acordo com a norma ASTM D7566, o percentual máximo de HHF permitido no bioQAV é de 1,5% em massa (BUFFON; STRADIOTTO, 2019). Assim, é necessária a investigação de processos que possam reduzir percentual do HHF sem modificar as propriedades do bioQAV. Com essas características, a destilação se destaca por ser um processo simples, barato e eficiente, devendo, portanto, ser investigado para essa aplicação.

Nesse sentido, o presente trabalho aplicou simulação computacional no estudo da remoção de HHF de um bioQAV modelo, representado pela acetonitrila (ACN: C₂H₃N), por destilação em coluna. Foram investigados os efeitos da vazão mássica de alimentação e a temperatura, sobre o percentual de HHF em massa na fase gasosa.

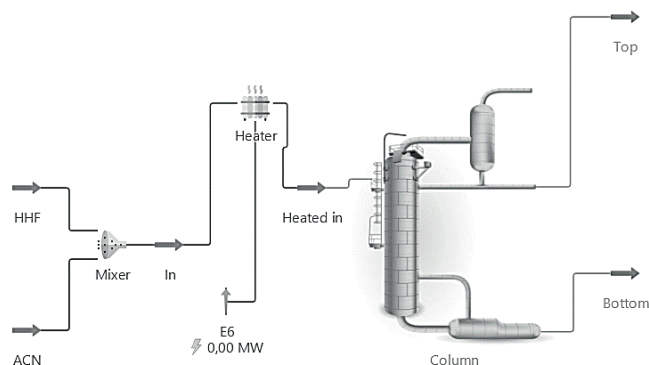
3 – Objetivos

Como objetivo primário, tem-se: aplicar a simulação computacional no estudo da remoção de HHF de um bioQAV. Como objetivos secundário, tem-se: simular a destilação da mistura entre HHF e o BioQAV em uma coluna de destilação de escala laboratorial; avaliar os efeitos da vazão mássica de alimentação e a temperatura sobre o percentual de HHF em massa na fase gasosa.

4 - Material e Métodos

A simulação do processo de destilação foi conduzida usando o software DWSIM, versão 8.6.8. Na Figura 1 se encontra apresentado o esquema o fluxograma do processo de destilação.

Figura 1. Fluxograma do processo.



As condições operacionais de simulação do processo se encontram apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais de simulação.

Parâmetro	Unidade	Valor
Vazão	kg/s	10,0 – 20,0
Temperatura	K	323,15 – 673,15
*	–	0,40
*	–	0,60
Estágios	–	5
**	m	0,05

* é a fração mássica inicial do componente na fase líquida.

** é o espaçamento entre os estágios.

A fração mássica inicial dos componentes () foi mantida constante e a queda de pressão dentro da coluna foi desconsiderada. Não foi considerado refluxo da corrente de líquido. O pacote UNIFAC foi usado na predição do equilíbrio líquido vapor.

5 - Resultados e Discussão

Na Tabela 2 se encontram apresentados os valores obtidos pela simulação das frações mássicas dos componentes (HHF e ACN) na fase vapor ().

Tabela 2. Valores das frações mássicas.

(K)	(kg/s)	(%)	(%)
323,15	10,0	1,08	98,92
	12,5	1,92	98,02
	15,0	1,55	98,45
	17,5	2,04	97,96
	20,0	1,79	98,21
523,15	10,0	1,79	98,21
	12,5	1,91	98,09
	15,0	1,55	98,45
	17,5	2,02	97,98
	20,0	1,89	98,11
673,15 K	10,0	1,79	98,21
	12,5	1,91	98,09
	15,0	1,56	98,44
	17,5	2,07	97,93
	20,0	1,79	98,21

Os resultados indicaram que valores de 1,5% (na fase vapor) foi alcançado apenas na vazão mássica de alimentação e temperatura mais baixas, 10 kg/s e 323,15 K, respectivamente. Nessas condições, o tempo de residência dos compostos dentro da coluna de destilação é mais alto, permitindo assim que um maior percentual da fase de menor ponto de ebulição (a ACN) evapore. Não houve contribuição significativa da variação da temperatura, nas condições em que a vazão mássica de alimentação foi mantida constante, sobre a fração de massa dos compostos. Por outro lado, a variação da vazão mássica de alimentação tem impacto significativo sobre os valores de alcançados, ainda de esses valores não indiquem uma tendência específica, uma vez que essa condição está associada ao equilíbrio líquido-vapor, além da interação entre as fases.

4 – Conclusões

No presente trabalho, a destilação em escala laboratorial do BioQAV contendo hexa-hidro-farnesol foi investigada, em termos da influência da temperatura e vazão mássica da solução sobre fração mássica em fase gasosa. A fração mássica inferior a 1,5% só foi alcançada nas condições de vazão mássica e temperatura mais baixas (10 kg/s e 323,15 K), pois permitem maior tempo de residência. Não foi observada contribuição significativa da temperatura nas condições investigadas.

5 – Agradecimentos

CNPq/MCTI/FNDCT (projeto 407970/2022-3), Policom/Polí-UPE, UPE.

6 - Bibliografia

- BUFFON, E.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behavior of hexahydrofarnesol: A contaminant of aviation bioke-rosene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 848, p. 113284, 2019.
- CAPAZ, R. S. *et al.* Environmental trade-offs of renewable jet fuels in Brazil: Beyond the carbon footprint. **Science of The Total Environment**, v. 714, p. 136696, abr. 2020.
- ESCALANTE, E. S. R. *et al.* Evaluation of the potential feedstock for biojet fuel production: Focus in the Brazilian context. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111716, 2022.

LIM, J. H. K. *et al.* Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111396, 2021.



Study of autothermal oxidative pyrolysis of forest residues as an alternative to improve the raw material for gasification in the FT-SPK process

Pablo de Souza Avendaño (UFU, pablo.avendano@ufu.br); Ricardo Reis Soares (UFU, rrsoares@ufu.br)

Área 6: Biorrefinaria, Sistemas Integrados e Modelagem.

1 - Resumo

The autothermal oxidative pyrolysis of forest residues was investigated in the fast pyrolysis pilot plant of the Federal University of Uberlândia (UFU), which use a fluidized bed reactor. The experiments were carried out between 450-580°C, 12 to 15m³/h and feeding mass flow of 7-13kg/h with 47.1 to 55.7%wt production in the liquid fraction that can be divided in acid extract (AE), light bio-oil (LB), and heavy bio-oil (HB). The heating value increased 36.6% when compared to the in natura biomass and similar to the inert pyrolysis in literature, 25MJ/kg. The composition of the bio-oil was made, and it can be notice a small increase in the methoxy and dimethoxy phenol compounds. In this work we were able to evaluate the mass consumption to maintain the reaction autothermal and based on the assumptions adopted, biomass consumption is around 5%wt. Based on these results, autothermal oxidative pyrolysis presents itself as a good alternative to complement the large-scale Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene (FT-SPK) process in the production of aviation biofuel.

Palavras-chave: Oxidative Pyrolysis; Autothermal Pyrolysis; Forest Residue

2 - Introdução

Technological advancement and the global growth of commercial aviation have led to growing concern about the environmental impacts associated with the sector. In this context, aviation biofuels emerge as a promising and sustainable alternative to reduce greenhouse gas emissions and mitigate the environmental impact of aviation. Unlike conventional fossil fuels, biofuels are derived from renewable sources such as vegetable oils, agricultural and forestry residues, and can be produced in a more environmentally conscious way. Furthermore, these biofuels offer the possibility of significantly reducing CO₂ emissions, as well as other atmospheric pollutants, thus contributing to the environmental sustainability of aviation and the achievement of global greenhouse gas reduction targets.

One of the alternatives for the production of aviation biofuel is through the Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene (FT-SPK) process route, which consists of gasifying the biomass and subjecting the synthesis gas to a Fischer-Tropsch process with catalysts that favor the production of aviation biofuel. Biomass pyrolysis is a good alternative as a pre-process to optimize the gasification of in natura biomass, however the use of inert and reactor heating can be a problem. Therefore, this work aims to evaluate an alternative route using autothermal oxidative pyrolysis for the production of bio-oil and biochar to be used in gasification using forest residues. Also, it takes part of BR-EU consorsion (BioValue-BECOOL) under the Horizon 2020.

3 – Objetivos

This study aims to elucidate the outcomes concerning performance, calorific value, and chemical composition of the bio-oil from forest residue (eucalyptus and pinus pruning). These results was compared with experimental observations and pertinent literature on pyrolysis conducted under inert conditions. Moreover, an evaluation of the energy balance and the compositional analysis of the purge gas was undertaken to assess the energy consumption necessary for sustaining the autothermal reaction.

4 - Material e Métodos

The eucalyptus pruning residues (EPR) and the pinus pruning residues (PPR) were obtained from a Brazilian industry. The biomass was characterized by chemical analysis (humidity, ashes, extractives, cellulose, hemicellulose, soluble and insoluble lignin) for the TAPPI and ASTM method, also realized CHNS/O elemental analysis and particle size distribution analysis.

The fast pyrolysis reactions were conducted in a recycling reactor (Figure 1 shows the Oxidative Pyrolysis Pilot Plant), with temperatures between 450 and 580°C, with 12 to 15m³/h of fluidization air flow, recycling ratio 4:1 and 7 to 13kg/h of mass flow rate. The bio-oils were collected from the condenser of the fast pyrolysis reactor. The bio-oils were divided into 3 fractions: acid extract (AE), light bio-oil (LB), and heavy bio-oil (HB), and each of the fractions was separated and analyzed. The gaseous and solid products were also collected for analysis.

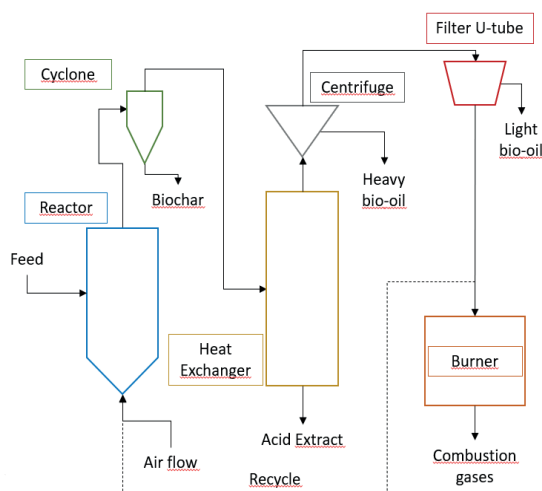


Figure 1 – BioValue Oxidative Pyrolysis Pilot Plant.

Each product was analyzed according to a respective ASTM and methodology. The performance was made by mass balance and mass consumption using gas chromatography to check the O₂ fraction in the purge gas as a basis for calculating the required energy.

5 - Resultados e Discussão

Comparing the values of lower calorific value, performance, and chemical composition of autothermal oxidative pyrolysis with the inert one in the literature, we can observe that the values are close and within what is expected for this type of process. The lower calorific value of 22.2 to 26.2 MJ/kg and 21.6 to 25.5MJ/kg for BC and HB respectively compared to the average value of 27MJ/kg and 24MJ/kg (biochar and bio-oil) among different literatures for the same type of biomass. The performance of liquid fraction was between 47.1 and 55.7%, close to the expected 50 to 70% from the literature, yet with the gas analysis, we observed that there is still room to improve the condensation system, with an increase of 15 to 25% in liquid fractions that were not possible to be recovered in the current configuration. Regarding the bio-oil composition, we observed a small increase in the methoxy and dimethoxy phenol derivatives such as guaiacol and syringol compounds.

Regarding energy consumption, with the analysis of the purge gas, it was observed that all O₂ introduced is consumed in the process, considering that the consumption was due to the biomass combustion reaction to maintain the reaction temperature, we observed that only 4 to 6%wt of the biomass is used to sustain the autothermal process. It still requires more study to define whether only biomass is consumed or whether it interacts with biochar as well.

4 – Conclusões

Autothermal oxidative pyrolysis presents itself as a good alternative in the FT-SPK process as a way of enabling the pyrolysis process on an industrial scale and providing raw material for the formation of synthesis gas and consequently producing aviation kerosene through the reaction of FT. The results are promising, but there are areas for improvement and evaluation, such as the liquid recovery system and a techno-economic asset study, both will be produced soon.

5 – Agradecimentos

CNPq, CAPES, BioValue Consortium: PETROBRAS, EMBRAER, SUZANO, KLABIN and FAPEMIG (APQ 00556-19).

6 - Bibliografia

- CHEN, W.; MCCLELLAND, D. J.; AZARPIRA, A.; RALPH, J.; LUO, Z.; HUBER, G. W. **Low Temperature Hydrogenation of Pyrolytic Lignin over Ru/TiO₂: 2S HSQC and 13C NMR Study of Reactants and Products**. v. 18. Green Chemistry, 2016.
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. **Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid**. v. 17. Energy & Fuels, 2003.
- ROUTRAY, K.; BARNETT, K. J.; HUBER, G. W. **Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oils**. v. 4. Energy Technology, 2016.
- CAO, J.; XIAO, X.; ZHANG, S.; ZHAO, X.; SATO, K.; OGAWA, Y.; WEI, X.; TAKARADA, T. **Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste**. v. 102. Bioresource Technology, 2011.
- ISAHAK, W. N. R.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; HIN, T. Y. **A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method**. v. 16. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012.
- AUERSVALD, M. S.; KEJLA, L. VRTIŠKA, D.; KROUFEK, J.; KUBIČKA, D. **Quantitative Analysis of Pyrolysis Bio-oils: A Review**. v. 126. Trends in Analytical Chemistry, 2020.
- CHAI, S.; KANG, B. S.; VALIZADEH, B.; VALIZADEH S.; HONG, J.; JAE, J.; LIN, K. A.; KHAN, M. A.; JEON, B.; PARK, Y.; SEO, M. W. **Fractional condensation of sawdust pyrolysis vapors: Separation of complex components, enhancement of bio-oil properties, and life cycle assessment**. Separation and Purification Technology, 330, 2024.

Biorrefinaria de Biometano, Hidrogênio, BioQAV, Diesel Verde e Biometanol Utilizando os Resíduos do Setor Sucroenergético

Sérgio Peres (UPE, sergio.peres@upe.br); Santulla Bernardes (BIOTEC, santulla.carvalho@gmail.com)

Área 6: Biorrefinaria, sistemas integrados e modelagem

1 - Resumo

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, com uma produção estimada em 677,6 milhões de toneladas para a Safra 2023/2024, com uma produção estimada em 46,88 milhões de toneladas de açúcar e uma produção de 34,05 bilhões de litros de etanol, sendo 14,48 bilhões de litros de etanol anidro e 19,57 bilhões de litros de etanol hidratado. Com toda esta produção de cana há uma geração enorme de resíduos incluindo o bagaço de cana, a torta de filtro, a vinhaça e o dióxido de carbono produzido na produção do etanol. Para uma usina produtora de açúcar e etanol, para cada tonelada de cana processada de cana há uma geração aproximada de 270 a 300 t de bagaço de cana com 50% de umidade, 360 a 432 m³ de vinhaça, 35 t de torta de filtro e cerca de 15,84 m³ de CO₂. Estes resíduos tem um potencial de geração de 63.937 Nm³ de biogás (com uso do bagaço) e de 7.564 Nm³ (sem o bagaço) com 60% de metano. O biogás pode ser purificado para biometano e este pode ser utilizado para a produção de combustíveis sustentáveis avançados como o hidrogênio sustentável, biometanol (MeOH), bioquerosene de aviação (bioQAV) e o Diesel verde (DV).

Palavras-chave: Resíduos da Cana de Açúcar; Biometano; Bioqav; Diesel Verde; Hidrogênio Sustentável; Biometanol.

2 - Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar, com uma produção estimada em 677,6 milhões de toneladas para a Safra 2023/2024. Segundo a UDOP (2023) e Ferreira, B. *et al.* (2018) para cada 1.000 t de cana processada são gerados 96 t de açúcar e 26 m³ de etanol, e gerados os seguintes resíduos: 270 a 300 t de bagaço de cana (base úmida, com 50% de água) e 35 t de torta de filtro que são oriundos da produção do açúcar; e, 360 a 432 m³ de vinhaça e 15,84 m³ de CO₂ (resíduos da fermentação alcoólica). Assim sendo, esta cana processada gera aproximadamente 200 milhões de toneladas de bagaço com 50% de umidade), 24 milhões de toneladas de torta de filtro. Com a produção do etanol a geração de vinhaça estimada é de 13.483,8 bilhões de litros de vinhaça. Estes resíduos podem ser utilizados como matéria-prima em biodigestores e produzir biogás, um gás combustível constituído, de metano (60%) e dióxido de carbono (40%), com traços de gás sulfídrico (ADNA *et al.*, 2019). Este biogás pode ser utilizado como insumo para produção de combustíveis sustentáveis como o biometano (bioCH₄), hidrogênio, bioQAV, biometanol (MeOH) e Diesel verde (DV), tornando o setor sucoenergético ainda mais sustentável devido à redução do passivo ambiental causado pelas emissões de gases do efeito estufa (GEE) pelos resíduos.

3 – Objetivos

Determinar o potencial de produção de combustíveis como o biometano, hidrogênio sustentável, o BioQAV, MeOH e o DV para uma biorrefinaria utilizando os resíduos gerados no processamento de 1.000 t de cana de açúcar numa usina que produz açúcar e etanol. Desta forma, as usinas do setor poderão utilizar estes dados para avaliar o potencial de produção de biocombustíveis avançados.

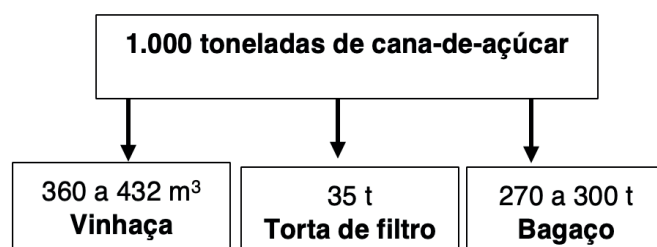
4 - Material e Métodos

Para desenvolvimento deste trabalho foram obtidos os dados de produção de resíduos do processamento de 1.000 toneladas de cana-de-açúcar, e os dados de produção de biogás obtidos com estes resíduos do CIBIOGÁS: 1 m³ de vinhaça, 1 t de bagaço e 1 t de filtro com capacidade de produzir 12,8 Nm³, 197,8 Nm³ e 71,3 Nm³ de biogás, respectivamente. Foi considerado um teor 60% de bioCH₄ e 40% CO₂ e traços de gás sulfídrico conforme ADNA *et al.* (2019). Para a produção de H₂ sustentável foi utilizado o conceito que cada molécula de CH₄ pode produzir 4 moléculas de H₂, e a eficiência média de 72% para o reformador a vapor (IRENA, 2022). Foram utilizados os resultados da Infratechnology (EUA), que reportou a produção de 184,5 L de BioQAV e 251 L de DV para cada 1.000 m³ de gás natural. Foi utilizado este valor para o processamento do bioCH₄. Em relação ao biometanol foram utilizados os resultados da IEA (2020): para cada 1 Nm³ de bioCH₄ e 0,67 Nm³ de H₂ podem ser produzidos de 2,77 L de biometanol.

5 - Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os resíduos gerados no processamento de 1.000 t de cana.

Figura 1 – Resíduos da cana de açúcar



Para determinação do potencial foram consideradas a opção do uso total dos resíduos, incluindo o bagaço e a opção de somente a vinhaça e a torta do filtro. Para a produção do MeOH e produção do gás de síntese são necessários o uso 1,86 Nm³ de CO₂ biogênico por Nm³ de bioCH₄ na reforma a vapor e ainda de 1,86 Nm³ uso de H₂ na síntese do MeOH (IEA, 2020).

A Tabela 1 ilustra o potencial de produção dos biocombustíveis para 1.000 t de cana processada.

Tabela 1 – Potencial de produção de BioCH₄, H₂ sustentável, BioQAV, Diesel Verde e MeOH

1.000 t de cana de açúcar.

BioCH ₄ Nm ³	H ₂ Sust. Nm ³	BioQAV Litros	Diesel Verde Litros	MeOH Litros
63.937	184.138	11.796	16.048	177.105
7.564*	21.784	1.395	1.898	20.952

* somente a torta de filtro e a vinhaça

4 – Conclusões

O uso dos resíduos do processamento da cana para a produção de açúcar e etanol pode ser tornar uma opção promissora para a produção de combustíveis avançados com um potencial de produção de bioCH₄ de até 63.937 Nm³ de bioCH₄, 184.128 Nm³ de H₂ sustentável, 11.796 L de BioQAV, 16.048 L de Diesel verde ou de 177.105 L de MeOH para cada 1.000 t de cana processada.

5 – Agradecimentos

Ao CNPq que através do projeto 407970/2022-3 (Chamada CNPq /MCTI/FNDCT N° 18/2022) fomentam esta pesquisa. E, a UPE – POLI, o MCTI e as redes RBQAV e RBTB.

6 - Bibliografia

ADNAN, A. I., Tech. for biogas upgrading to biomethane. Bioengineering, v6, p92 **2019**.

FERREIRA, B. S., SANTOS, D.F.L., THOMAZ, A.G.B. E REBELATO, M. G. - Rev. Gest. Ambient. Sustentabilidade, V. 7, N. 1 p.131-145. **2018**

IEA Bioenergy: task 37 – Green methanol from biogas in Denmark. **2020**.

INFRA SYNTHETIC FUELS. Production of Premium Syncrude using stranded gas. Disponível em infra-sf.com. Acesso em 09/05/2024.



SOBRE OS ORGANIZADORES

Amanda Duarte Gondim

Professora de Química do Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Coordenadora da Laboratório de Análise Ambiental, Processamento Primário e Biocombustíveis do NUPPRAR (LABPROBIO - NUPPRAR). Possui graduação (UFPB), mestrado (UFPB) e doutorado na química (UFRN). Professora dos programas de Pós-Graduação em Química e Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo - UFRN. Atualmente, Coordenadora da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis (RBQAV) e do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-ANP -37.1). Faz parte do Comitê Técnico Consultivo do Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis (ISI-ER). É Perita do Ministério Público do Rio Grande do Norte - MPURN, na Área Química Ambiental. Desenvolve Projetos de Pesquisa em Valorização de Resíduos de Petróleo, Produção de Biodiesel, Hidrocarbonetos Renováveis e Hidrogênio, principalmente Bioquerosene e Diesel Verde, através de Processos Catalíticos a partir de diversas fontes de Biomassa e Co-processamento. Também se dedica a Qualidade de Água e Contaminação Ambiental.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/6738828245487480>

Rafael Silva Menezes

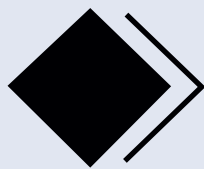
Rafael Silva Menezes - Engenheiro Agrônomo com Mestrado em Ciências Agrárias pela Universidade de Brasília (UnB) e Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Goiás (UFG). É Analista em Ciência e Tecnologia da Carreira de C&T do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). Atualmente está como Coordenador-Geral de Tecnologias Setoriais da Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (SETEC/MCTI). No Ministério atua em políticas de CT&I para o desenvolvimento das energias renováveis, em especial dos biocombustíveis (Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação) e do hidrogênio. De 2004 a 2008 exerceu funções profissionais na ABIPTI (Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica) tendo participado como Analista de C&T da Equipe Técnica da Unidade de Gestão Estratégica do Agronegócio - GEAGRO e da Unidade de Arranjos Produtivos Locais - APL's. Possui cursos na área de Gestão do Conhecimento, em Biodiesel e em Elaboração, Acompanhamento e Avaliação de Projetos. Tem experiência na área de Agronomia e Bioenergia, atuando principalmente nos seguintes temas: biocombustíveis, energias renováveis, recursos minerais, água, saneamento, transportes, desenvolvimento regional sustentável, agropolos e arranjos produtivos locais.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1509364604770954>

Eduardo Soriano Lousada

Posição atual: Diretor de Tecnologias Aplicadas (DAS 5) da Secretaria de Empreendedorismo e Inovação (SEMPI) do Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovações, Analista de C&T do MCTI concursado (2002), nos últimos 15 anos atuou em posições como Assessor, Coordenador, Coordenador-geral, Diretor Substituto, Secretário Substituto Eventual e Diretor em áreas técnicas e técnico-políticas durante a gestão de 12 diferentes Ministros. Atuação Profissional: Gestão de Políticas e Programas de Desenvolvimento Tecnológico, Inovação e Empreendedorismo; Gestão de Políticas e Programas Industriais; Estratégia Empresarial e Industrial; Gestão de Projetos, Empreendimentos e de Inovação; Negociação de Projetos e Empreendimentos; Acordos, Cooperação e Financiamento nacionais e internacionais.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7312331589684956>



científica digital



VENDA PROIBIDA - ACESSO LIVRE - OPEN ACCESS