



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVAVEIS**

MAYARA MESQUITA SANTIAGO

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO ÓLEO DAS
AMÊNDOAS DE MACAÚBA COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO NA
AVIAÇÃO**

MARACANAÚ, CE

2018

MAYARA MESQUITA SANTIAGO

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO ÓLEO DAS
AMÊNDOAS DE MACAÚBA COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO NA
AVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção.

MARACANAÚ, CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário
Gláucio Barreto de Lima - CRB-3/995

S235 Santiago, Mayara Mesquita.
Desenvolvimento de um biocombustível a partir
do óleo das amêndoas de macaúba com potencial
para aplicação na aviação / Mayara Mesquita
Santiago -- 2018.
90 f.

Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) -
- Instituto Federal de Educação Ciência e
Tecnologia do Ceará, *Campus* Maracanaú, 2018.
Orientador: Prof. Dr. João Carlos
da Costa Assunção.

1.BIOQUERSENE. 2.BIOCOMBUSTÍVEL. 3.ÓLEO DE
MACAÚBA. I.Título.

665.3

MAYARA MESQUITA SANTIAGO

DESENVOLVIMENTO DE UM BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO ÓLEO DAS
AMÊNDOAS DE MACAÚBA COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO NA AVIAÇÃO

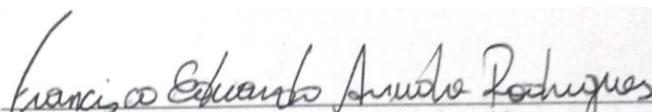
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis, linha de pesquisa Bioquímica e Meio Ambiente.

Aprovada em 17/05/2018.

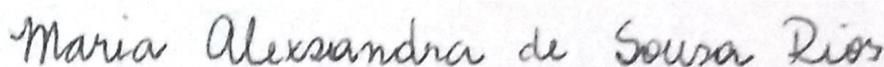
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)-campus Maracanaú



Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)-campus Caucaía



Prof. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

MARACANAÚ, CE

2018

Graças a vocês cheguei até aqui. E é por vocês que seguirei em frente. Mas saibam que não há ciências e títulos que possam ensinar os valores e princípios que vocês meus pais, Dilce Maria e Antônio Evilasio, me deixaram com herança.

Aos meus irmãos Iara Santiago, Nayara Santiago e Lázaro Santiago vocês foram enviados por Deus para trilhar comigo essa vida, com risadas e choros, conquistas e lutas. Vocês são: a minha base, meu ponto de apoio, meu orgulho e exemplo.

Aos meus sobrinhos Yuri Santiago e Laura Santiago que vieram para alegrar meus dias e dar cor à vida.

Amo-os incondicionalmente!

Com carinho, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças suficiente para concluir mais uma etapa, por seu infinito amor e pela oportunidade de evoluir ao lado de pessoas especiais;

A minha família, maiores incentivadores desta realização pessoal.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) campus Maracanaú pela oportunidade de realizar esse Mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção, pela orientação, incentivo e mensurável colaboração na realização deste trabalho e ainda por contribuir para ao meu crescimento profissional e pessoal;

Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues e Ma. Tathilene Bezerra Mota Gomes Arruda pelo inestimado apoio, disposição e dedicação na transmissão do conhecimento.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER), pelas significativas contribuições.

Aos coordenadores do Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA) e Laboratório de Análises Químicas Analíticas e Microbiologia (LAQAMB), Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado e Prof^a. Ma. Cynara Reis Aguiar, por propiciarem um ambiente de trabalho acolhedor e familiar.

A Universidade Federal do Ceará (UFC), em especial o coordenador do Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL), Francisco Murilo Tavares de Luna pelo consentimento da realização de algumas análises.

A amiga que a pós-graduação e Deus lhe presenteiam, Ma. Rita de Cassia, que ajudou, acompanhou, aconselhou na pesquisa, nas disciplinas, e na vida. Aquela amiga pra chamar de irmã caçula.

As amigas de todas as horas: Ana Patrícia, Laila Soares, Camila Helvia, Regislane Paiva, Priscila Albuquerque, Naghlee Gervazio e Nycielle Maia pelo incentivo e amizade.

Aos colegas do IFCE: Dayana Kelly, Vanessa Lacerda, André Luís, Abimael Lucas, Caio Victor e Igor Sousa.

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu, MUITÍSSIMO OBRIGADA!

*“Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o seu
Deus, estará com você por onde você andar”.*

Josué 1:9

RESUMO

Para contribuir com a diminuição das emissões de gás de efeito estufa emitidos na atmosfera, o setor da aviação tem sofrido pressão para utilização de frações de biocombustíveis em suas fontes de energia. Portanto, torna-se extremamente importante desenvolver combustíveis alternativos com propriedades adequadas que possam ser capazes de satisfazer os requisitos da indústria da aviação. Deste modo, este trabalho tem como objetivo desenvolver e investigar um combustível alternativo a partir do óleo das amêndoas de Macaúba, como fonte de aplicação na aviação, além de averiguar o quanto a adição do destilado da amêndoa de Macaúba ao querosene de aviação interfere nas propriedades físico-químicas e na sua estabilidade térmica. Para tais fins, o biocombustível foi produzido a partir do óleo da amêndoa de Macaúba, mediante processo de transesterificação por meio de catálise homogênea básica, e em seguida destilação a vácuo. O óleo das amêndoas foi extraído com solvente hexano, em um sistema Soxhlet resultando em rendimento mássico de 40,78%. A sua transesterificação sucedeu-se utilizando 1% de NaOH e 30% de CH₃OH com rendimento de conversão de 94%. A etapa de destilação do biodiesel alcançou temperatura de corte variando entre 60 °C e 150 °C, encontrando-se dentro da faixa de destilação do querosene de aviação (QAV-1). O produto destilado obtido apresentou 64,5% de rendimento, com teor de 98,9% de ésteres de cadeias semelhante, em número de carbono, ao querosene fóssil (C9 - C16), sendo determinada por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa, resultando também em uma redução drástica dos ésteres de cadeias insaturadas, de 24,30% no biodiesel para 0,35% no destilado. As blendas foram preparadas nas proporções de 5%, 10% e 20% em volume de destilado em querosene de aviação. Esse combustível e as blendas foram analisados em termos de: índice de acidez, estabilidade termo-oxidativa, massa específica a 15 e 20 °C, viscosidade cinemática a -20, 15, 20, 40 e 100 °C, fluidez e ponto de congelamento. Em relação às análises térmicas do QAV e de suas blendas avaliadas por Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), observou-se que as temperaturas iniciais de degradação das blendas aumentaram conforme a proporção do destilado. O resíduo da destilação (fração de fundo) se mostrou em conformidade com as especificações para a massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C da ANP 45/2014. É especialmente notável que, a blenda de 5% se enquadra aos parâmetros do querosene de aviação QAV-1, com exceção do índice de acidez, avaliados de acordo com a norma ASTM D1655. Portanto, o óleo das amêndoas de macaúba proporciona um viés energético alternativo, podendo atender à produção de dois combustíveis de origem renovável: o biodiesel, já consolidado no Brasil, e o biocombustível de aviação, um produto ainda em estudo, todavia com grande potencial de mercado.

Palavras – Chave: Amêndoas de Macaúba; Transesterificação; Biodiesel; Destilação; Bioquerosene; Blendas.

ABSTRACT

In order to contribute to the reduction of greenhouse gas emissions emitted in to the atmosphere, the aviation sector has been has suffered under pressure to adopt fractions of biofuels as an energy source. It is therefore extremely important to develop alternative fuels with suitable properties that may be able to meet the requirements of the aviation industry. That way, this work aims to develop and investigate an alternative fuel from Macaúba almond oil, as a source of application for aviation, besides as to investigate how much the addition of distillate of the almond of Macaúba to aviation kerosene interferes with the physico-chemical properties and their thermal stability. For such purposes, the biofuel was produced from the macaúba almond oil, through a process of a transesterification process by means of basic homogeneous catalysis, and after that by vacuum distillation. The oil of the almonds was extracted with hexane solvent, in a Soxhlet system resulting in a mass yield of 40.78%. Its transesterification was carried out using 1% NaOH and 30% CH₃OH in 94% conversion yield. The distillation stage of biodiesel reached a cut-off temperature ranging from 60 °C to 150 °C, within the aviation kerosene distillation range (QAV-1). The distilled product obtained showed 64.5% yield, with content of 98.9% chain esters similar in number of carbon, to the fossil kerosene (C9 - C16), being determined by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry, resulting also in a drastic reduction of the esters of unsaturated chains, from 24.30% in biodiesel to 0.35% in the distillate. The blends were prepared in the proportions of 5%, 10% and 20% by volume of distillate in aviation kerosene. This fuel and the blends were analyzed in terms of: acidity index, thermo-oxidative stability, specific mass at 15 and 20 °C, kinematic viscosity at -20, 15, 20, 40 and 100 °C, flowability and freezing point. In relation to the thermal analyzes of the QAV and its blends evaluated by Thermogravimetry (TG / DTG) and Differential Exploration Calorimetry (DSC), it was observed that the initial temperatures of degradation of the blends increased according to the proportion of the distillate. The distillation residue (bottom fraction) was shown to comply with the specifications for the specific mass at 20 °C and kinematic viscosity at 40 °C of ANP 45/2014. It is especially noteworthy that the 5% blend conforms to the QAV-1 aviation kerosene parameters, with the exception the of acidity index, evaluated according to ASTM D1655. Therefore, macaúba almond oil provides an alternative energy bias, being able to meet the production of two fuels of renewable origin: biodiesel, already consolidated in Brazil, and aviation biofuel, a product still under study, however with great potential of marketplace.

Key words: Almonds of Macaúba; Transesterification; Biodiesel; Distillation; Bioquerosene; Blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotografia da palmeira <i>Acrocomia aculeata</i>	38
Figura 2: Fotografia do corte transversal do fruto <i>Acrocomia aculeata</i>	39
Figura 3: Processo de obtenção das amêndoas.....	44
Figura 4: Extrator Soxhlet	45
Figura 5: Obtenção do biodiesel.....	47
Figura 6: Rancimat Metrohm 893	51
Figura 7: Sistema de destilação em escala de bancada.	53
Figura 8: Analisador do ponto de fluidez.....	55
Figura 9: Equipamento DSC.....	56
Figura 10: Degomagem do óleo.	57
Figura 11: RMN do óleo e biodiesel de AM.	62
Figura 12: Antes e depois da destilação do biodiesel.....	64
Figura 13: Cromatograma da fração destilada do biodiesel AM.....	65
Figura 14: Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar sintético a 40 mL/min e taxa de aquecimento de 30 °C/min BQAM.....	67
Figura 15: Curvas DSC sob atmosfera de ar sintético a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	68
Figura 16: Curvas TG (A)/DTG (B) obtidas em atmosfera de ar sintético a 40 mL/min e taxa de aquecimento de 30°C/min e curvas DSC (C) sob atmosfera de ar sintético a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min para BQAM, querosene (QAV) e blendas de 5%, 10% e 20% v/v.	69
Figura 17: Estabilidade a Oxidação do BQAM.....	72

Figura 18: Regressão da Viscosidade Cinemática a - 20 °C do BQAM	73
Figura 19: Curvas DSC de (A) biodestilado BQAM e (B) biodiesel BAM sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento de -10 °C/min	74
Figura 20: Variação da massa específica a 15 °C para as blendas BQAM	76
Figura 21: Regressão da Viscosidade Cinemática a - 20 °C das blendas BQAM.....	77
Figura 22: Curvas do DSC das blendas e QAV sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento - 10 °C/min.....	78
Figura 23: Variação do ponto de fluidez para BQAM	79
Figura 24: Curva DSC da fração de fundo sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento -10 °C/min.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações de qualidade para o QAV-1.	29
Tabela 2: Características físico-químicas do óleo e do Biodiesel AM.	58
Tabela 3: Composição química em ésteres metílicos do óleo das amêndoas de macaúba.	61
Tabela 4: Sinais de espectros de ^1H RMN do óleo e do biodiesel.	63
Tabela 5: Composição quantitativa dos ésteres metílicos obtidos pelo fracionamento do biodiesel.	65
Tabela 6: Temperaturas de degradação térmica das blendas	70
Tabela 7: Caracterização físico-química do BQAM	71
Tabela 8: Características físico-químicas das blendas/fração de fundo.	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Evolução dos combustíveis de aviação.	27
Quadro 2: Utilização da palmeira <i>Acrocomia Aculeata</i>	40

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1: Rotas de Biocombustíveis de aviação.	34
Fluxograma 2: Resumo geral das etapas da pesquisa.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFQRJOS – Aviation Fuel Quality Requirements for Operated Systems
- AM – Amêndoas de Macaúba
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AOCS – American Oil Chemists Society
- APPs – Áreas de Preservação Permanente
- ARL – Áreas de Reserva Legal
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- ATAG – Air Transport Action Group
- AVGAS – Aviation Gasoline
- BQAM – Bioquerosene das amêndoas de Macaúba
- BTL – Biomassa em Líquido
- CGEE – Centro de Gestão de Estudos Estratégicos
- CG-EM – Cromatografia Gasosa, Acoplado ao Espectrômetro de Massa
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- CRC – Coordinating Research Council
- CTL – Carvão para Líquidos
- EC – Conselho Europeu
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EU ETS – European Union Emissions Trading System
- FAMEs – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
- FAO – Food and Agriculture Organization
- FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
- FT - SPK – Querosene e Fischer-Tropsch - Síntese de Parafina Querosene
- GAV – Gasolina de Aviação
- GEE – Gás de Efeito Estufa
- GRIN – Germplasm Resources Information Network

GTL – Gás Líquido

HR - SPK – Hidroprocessamento Renovável - Síntese de Parafina

HRJ – hidroprocessamento renovável Jet

I.A – Índice de Ácidez

I.I – Índice de Iodo

I.P– Índice de Peróxido

IATA – International Air Transport Association

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

JP – Jet Propulsor

KLM – Koninklijke Luchtvaart Maatschappij,

LAQAMB – Química Analítica e Microbiologia Ambiental

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário

NBR – Norma Brasileira

NIST – National Institute of Standards and Technology

NPL – Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes

NUTEC/ LARBIO – Laboratório de Biocombustíveis da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCI – Poder Calorífico Inferior

PGPM – Bio – Política de Garantia de Preços Mínimos para os Produtos da Sociobiodiversidade

QAV-1– Querosene de Aviação

RMN 1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

UOP - Universal Oil Products

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1	Combustíveis para aviação	23
3.2	Principais características de qualidade	28
3.2.1	Escoamento a baixa temperatura.....	30
3.2.2	Estabilidade térmica e oxidativa	31
3.2.3	Combustão	31
3.2.4	Corrosividade	32
3.2.5	Contaminantes.....	33
3.3	Rotas de biocombustíveis para aviação	33
3.3.1	Transesterificação	34
3.3.2	Fischer-Tropsch	36
3.3.3	Hidroprocessamento.....	36
3.4	Matéria - prima	37
3.5	<i>Acrocomia aculeata</i> e seu potencial no Brasil	40
4.	METODOLOGIA	42
4.1	Materiais	44
4.2	Reagentes	45
4.3	Processo de extração do óleo de amêndoa da Macaúba	45

4.4	Degomagem do óleo.....	46
4.5	Reação de transesterificação do óleo	46
4.6	Caracterização físico-química do óleo e biodiesel das amêndoas de Macaúba (A.M)	47
4.6.1	Índice de Acidez.....	48
4.6.2	Índice de Iodo.....	49
4.6.3	Índice Peróxido	50
4.6.5	Estabilidade oxidativa	51
4.7	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG-EM)	52
4.8	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)	52
4.9	Obtenção do destilado	53
4.10	Blendas dos destilados e querosene fóssil.....	54
4.11	Caracterização dos destilados e suas misturas ao querosene.....	54
4.11.1	Ponto de fluidez	55
4.11.2	Análise Térmica	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Degomagem e rendimento do óleo	57
5.2	Propriedades Físico-Químicas	58
5.3	Composição química do Biodiesel AM.....	60
5.4	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)	61
5.5	Destilação do Biodiesel AM	64
5.6	Composição Química do destilado.....	64
5.7	Análise térmica para o BQAM.....	66

5.8	Análise termogravimétrica para as blendas	68
5.9	Características físico-químicas do BQAM.....	71
5.10	Características físico-químicas das blendas	74
5.10.1	Índice de Acidez.....	75
5.10.2	Massa específica	76
5.10.3	Viscosidade Cinemática	76
5.10.4	Ponto de Congelamento	78
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
	REFERÊNCIAS	82

1. INTRODUÇÃO

A globalização reduziu a distância entre países e continentes, reafirmando o transporte aéreo entre os setores de mais amplo crescimento. De acordo com a Air Transport Action Group (ATAG, 2016) todos os dias são transferidos 9,8 milhões de passageiros, 104 mil voos estão sendo realizados e US\$ 17,5 bilhões em bens estão sendo transportados, consolidando o setor aéreo como uma das principais redes de transporte mundial, e por consequência, elevando o consumo de energia, além de colaborar para o aumento dos Gases de Efeito Estufa – GEE.

Em geral, o dióxido de carbono (CO_2) é considerado o Gás de Efeito Estufa – GEE mais importante emitido pelas aeronaves e está incluído no regime de comércio de licenças de emissão da European Union Emissions Trading System – EU ETS. Além do dióxido de carbono, o trânsito de aviões gera emissão de outros poluentes, como óxidos de nitrogênio (NO_x), que resulta em mudanças na abundância de ozônio (O_3) e metano (CH_4); vapores de água, formando contrails (nuvens em forma de linha, desencadeada pela condensação do vapor de água a elevadas altitudes) e o enxofre de combustível que é convertido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) gasoso. O somatório de tudo isso afeta tanto a qualidade do ar, provocando não só problemas adversos à saúde humana, como a alteração do clima em escala local, regional e global (LEE et al., 2009).

Um único voo internacional de Londres para Nova York (ida/volta) produz aproximadamente o mesmo nível de emissões para aquecer uma casa por 365 dias. Tais emissões representam cerca de 3% do total GEE da União Europeia e mais de 2% das emissões globais. Esses dados revelam que, se a aviação mundial fosse um país, estaria no ranking dos dez maiores poluidores dos Gases de Efeito Estufa (EUROPEAN COMMISSION CLIMATE ACTION, 2017).

A International Air Transport Association – IATA (2014) publicou em seu relatório anual o compromisso de suas associadas, em manter o crescimento em termos de carbono neutro, nas operações aéreas globais até 2020, além de reduzir as emissões de Gás de Efeito Estufa (GEE) em 50% em relação às emissões emitidas em 2005, com prazo até 2050.

Portanto, considerando a busca de alcançar os acordos impostos pela IATA, vários voos de demonstração, e mais de 5500 voos de passageiros (ATAG, 2016) ocorreram utilizando frações de biocombustíveis, por muitas das principais companhias aéreas.

Todavia, os combustíveis para aviação devem cumprir um conjunto de propriedades segundo a RESOLUÇÃO ANP Nº 63, DE 5.12.2014 - DOU 8.12.2014, para garantir a segurança de aviões e passageiros durante todos os voos. A Sociedade Americana de Materiais de Teste - ASTM aprova para a produção de combustíveis alternativos para aviação uma proporção em até 50% em volume com Jet-A1 para o Fischer-Tropsch -Synthesized Paraffinic Kerosine (FT-SPK) que foi aprovado como Anexo A1 da ASTM D7566 em setembro de 2009 e os Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA), aprovado como Anexo A2 da ASTM D7566 em julho de 2011, podendo ainda ser utilizado o Synthesized Iso Paraffinic (SIP) aprovado pela ASTM D7566 em junho de 2014 para proporção de mistura de até 10% com combustível de jato convencional (ASTM D7566 - 17b, 2017).

Contudo, os avanços nas pesquisas em biocombustíveis a jato apresentam várias abordagens ainda em fase de estudos, entre elas, o processamento de óleos vegetais ou gorduras animais pela transesterificação, que resulta em Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos - FAMES, o biodiesel (LIU et al., 2017; YUAN et al., 2017). A metodologia de transesterificação catalítica já amadureceu bastante devido ao crescente uso de biodiesel na sua forma pura ou como misturas com óleo diesel fóssil. Estudos destinados à obtenção de biocombustíveis para aviação relatam o uso desta rota aplicada ao processo de destilação dos FAMES, para produzir ácidos graxos de cadeia mais curta e assim alcançar frações que se aproximam da faixa de destilação do querosene fóssil (LLAMAS et al., 2012a, 2012b).

No entanto, ainda existe uma literatura limitada sobre os FAMES que passam pelo método de destilação a vácuo, uma etapa que separa compostos químicos com base nos diferentes pontos de ebulição, sendo um processo de separação simples e amplamente utilizado na refinaria petroquímica, apresentando-se como uma alternativa economicamente viável e já disseminada (ZHANG et al., 2013). A busca por novas matérias-primas também se faz necessário, por exemplo, o uso das amêndoas da Macaúba (*Acrocomia aculeata*), como precursoras de biocombustível, se destaca com possível potencial.

O que atrai na palmeira *Acrocomia aculeata*, amplamente encontrada no Brasil, México, Argentina e Paraguai (HENDERSON; GALEANO e RODRIGO, 1995) é a sua capacidade de crescer em áreas de baixa precipitação, alta resistência a pragas e variações de temperatura (SILVA; ANDRADE, 2013). Podendo ser facilmente incorporado nos sistemas agrossilvipastorais, aumentando a sustentabilidade desta cadeia produtiva e não competindo com alimentos (LOBATO, 2014). Segmentar o seu cultivo como uma cultura energética é uma promessa para o futuro que vale a pena investimento, pois a quantidade do óleo produzido, sem nenhum melhoramento agrônômico, chega até 4 mil litros (L) num espaço de

1 hectare (ha), a título de comparação, a soja rende 500 L/h, além de competir com a alimentação (OLIVEIRA, 2016).

Neste contexto, o objetivo geral deste estudo foi investigar o potencial das amêndoas de Macaúba como fonte de produção de biocombustíveis, especificamente para aviação. Para tais fins, o óleo vegetal de suas amêndoas, rico em ácidos graxos de cadeia curta, foi convertido em ésteres metílicos através da transesterificação alcalina, e então a fração que se aproxima da faixa de destilação do querosene fóssil, isto é, de 175° C a 275 ° C à pressão atmosférica foi separada por destilação a vácuo em um sistema de bancada. Sendo ainda avaliados quanto à composição e propriedades físico-químicas.

A amostra foi então misturada com querosene fóssil sem aditivos, em proporções de 5, 10 e 20%, a fim de estudar os efeitos da adição gradual deste combustível renovável ao querosene de aviação, e avaliar sua influência em termos de índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática -20 °C, estabilidade oxidativa e ponto de congelamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um biocombustível renovável para aviação, com características semelhantes ao querosene fóssil, a partir do óleo das amêndoas de Macaúba, por meio de duas etapas gerais, transesterificação alcalina para obtenção dos ésteres metílicos (biodiesel) e a destilação fracionada para a aquisição do biocombustível de Jatos.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair o óleo das amêndoas de Macaúba;
- Avaliar a qualidade do óleo através da medida de propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez, índice de iodo e peróxidos;
- Sintetizar e caracterizar os ésteres metílicos (biodiesel) das amêndoas de Macaúba pela rota de transesterificação alcalina;
- Avaliar a qualidade do biodiesel das amêndoas de Macaúba através das propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxidos e estabilidade oxidativa Rancimat;
- Avaliar a composição dos ácidos graxos do biodiesel por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa;
- Avaliar a conversão e o rendimento de biodiesel por meio da Ressonância Magnética de Hidrogênio;
- Obter o destilado através do fracionamento do biodiesel das amêndoas de Macaúba;
- Avaliar o potencial do destilado através das propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a -20 °C, índice de acidez, ponto de congelamento, análise termogravimétrica e estabilidade oxidativa;

- Avaliar a composição dos ácidos graxos da fração destilada por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa;
- Preparar, caracterizar e avaliar *blends* 5%, 10% e 20% com querosene fóssil de aviação QAV e o destilado de fundo através de medidas das propriedades físico-químicas: massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a -20 °C, índice de acidez, ponto de congelamento, fluidez, estabilidade oxidativa e termogravimétrica;
- Comparar a qualidade das misturas com os padrões estabelecidos pela RESOLUÇÃO ANP N° 63, DE 5.12.2014 - DOU 8.12.2014 (BRASIL, 2017).

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Combustíveis para aviação

O aumento da procura de petróleo no século XIX se deu especialmente para o uso na iluminação pública, com a necessidade de substituir o óleo de baleia que se tornava cada vez mais caro. O óleo iluminante, a base de petróleo, foi uma alternativa, sendo amplamente vendido como querosene (OLIVEIRA, 2016).

O querosene é um combustível de origem fóssil, produzido a partir do fracionamento do petróleo em uma unidade de destilação atmosférica, submetida a temperaturas entre 150 a 290 °C (CGEE, 2010). É constituído de hidrocarbonetos com 8 a 16 átomos de carbono, sendo 33-61% de parafinas, 33-45% naftênicos, 12-25% aromáticos e 0,5-5% de olefinas. Em concentrações mais baixas apresentam ainda compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio (SILVA, 2009).

Durante a primeira metade do século XX, os motores aeronáuticos eram basicamente abastecidos à gasolina, após muitas pesquisas, as turbinas a gás foram aperfeiçoadas e atualmente são mais adotadas em aeronaves. Contudo, para a sua implantação foi necessária a substituição da gasolina pelo querosene (CGEE, 2010).

Com a modernização das turbinas aeronáuticas, o diesel não foi apto para uso, por possuir um ponto de congelamento em torno de 0 °C enquanto o querosene congela abaixo de 47°C negativos. A gasolina também é inapta por apresentar alta volatilidade. Deste modo, o querosene se tornou a escolha mais adequada, uma vez que possui em sua composição parafinas mais pesada que a gasolina e mais leves que as do diesel, sendo ainda mais estável que a gasolina em elevadas altitudes e não apresentam problemas de congelamento como o diesel (EDUARDO; BORGES e FRAGA, 2011).

Algumas propriedades são necessárias para um combustível se enquadrar ao setor da aviação:

- Apresentar alta densidade energética que permita longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser suportado;
- Apresentar volatilidade adequada para ser utilizado na combustão do motor. O combustível deve estar na forma de vapor, porém, se for muito volátil

dificultará as operações de transporte e armazenamento, pois haverá maiores riscos de incêndio;

- Apresentar baixo ponto de congelamento para evitar a formação de cristais na tubulação do combustível quando sujeito a baixas temperaturas, características de elevadas altitudes (CGEE, 2010).

O mercado de combustíveis aeronáuticos apresenta basicamente dois tipos de produtos: a gasolina de aviação e o querosene de aviação. A *gasolina de aviação* - GAV (Brasil) ou *Aviation gasoline* - AVGAS (Internacional) é uma mistura composta de hidrocarbonetos parafínicos ramificados C5 a C9 e, em menor proporção, de hidrocarbonetos aromáticos, tendo uma faixa de ebulição entre 30 e 170 °C (PETROBRAS, 2014b). GAV é o combustível utilizado predominantemente em aviões que possuem motores a pistão, do tipo ciclo Otto com ignição por centelha, que desenvolve atividades na aviação agrícola, aviação comercial de pequeno porte, aviação particular, treinamento de pilotos, aeronaves experimentais entre outros (PETROBRAS, 2014b). No Brasil a gasolina de aviação é regulamentada pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, sendo o tipo de GAV mais utilizado em motores a pistão GAV-100 LL (“low lead”), que contém menor teor de chumbo tetraetila para a melhoria da octanagem, que confere uma coloração azul ao combustível (FIGUEIREDO, 2013).

Diferentemente da gasolina de aviação, o querosene é o combustível utilizado nas aeronaves com motores a turbina (FIGUEIREDO, 2013) e dependendo dos aditivos adicionados e/ou do corte de destilação podem ser destinadas a aviação civil comercial ou a aviação de aeronaves militares (CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2007). Entre os comercializados e produzidos no Brasil se destacam os de uso para aviação civil (QAV-1) e militar (QAV-5) (PETROBRAS, 2014a).

Internacionalmente, os dois principais tipos de combustíveis na aviação civil comercial são Jet A-1 definido pela especificação DEF STAN 91-91 e Jet A pela ASTM D 1655, ambos do tipo querosene. Há também outro grau de jet, Jet B, que é uma mistura de corte de gasolina ao querosene, mas raramente utilizado, exceto em climas muito frios (SMITH, 1970). No uso das forças militares norte-americanas, se destaca o *Jet Propulsor* (JP-8), que substituiu as especificações anteriores JP-4 e JP-5 (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

A ANP estabelece a especificação brasileira do QAV-1, sendo compatível com o AFQRJOS - *Aviation Fuel Quality Requirements for Operated Systems* para o Jet A-1 (FIGUEIREDO, 2013). A diferença principal entre Jet A e Jet A-1 são seus pontos de

congelamento. Jet A-1 é utilizado principalmente nos Estados Unidos, apresenta ponto máximo de congelamento menor do que o Jet A (- 40 °C) enquanto o Jet A-1 é (- 47 °C). O ponto de congelamento menor faz do Jet A-1 mais adequado para longos voos internacionais, especialmente em rotas polares durante o inverno (EXXONMOBIL AVIATION, 2005; CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2007).

O Jet B, definido pela especificação (CGSB-3.22) é classificado como combustível de jato do tipo wide-cut (corte da gasolina até o corte do querosene) com intervalo de destilação de 60 °C a 260 °C. Ainda é usado em alguns locais do Canadá e Alasca devido sua adequação para climas frios, tendo o seu ponto de congelamento máximo em - 51 °C (CRC, 2004; DAVIDSON et al., 2014; CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2007) Cada instituição governamental mantém especificações distintas para o uso de combustível na aviação civil e militar. Uma razão para estas especificações distintas são as diferenças operacionais e logísticas entre os sistemas (CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2007).

Nos Estados Unidos (EUA) o primeiro combustível para alimentar turbinas militares foi designado como JP-1 (Jet Propulsion) um querosene parafínico com um ponto de congelamento de -60 °C. Essa exigência muito restritiva limitou drasticamente a disponibilidade do combustível, que logo se tornou obsoleta (SALVATORE, 2003). Uma possível substituição seria pelo JP-2, desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial, um wide-cut com faixa de destilação mais ampla, variando desde o corte da gasolina até o querosene, apresentando maior disponibilidade devido aos componentes da gasolina no produto. O JP-2 apresentava pressão máxima de vapor de 2,0 psi e mesmo ponto de congelamento do JP-1, mas acabou não vingando devido a problemas de viscosidade e de inflamabilidade. (CRC, 2004; SALVATORE, 2003).

O JP-3 também do tipo wide-cut foi desenvolvido apresentando uma faixa de pressão de vapor 5-7 psi, semelhante ao da gasolina de aviação. No entanto, ocorreram perdas de combustível inaceitáveis durante o voo, devido à ebulição do combustível durante a rápida subida das aeronaves, e logo se tornou obsoleto. Para resolver o problema das evaporações do JP-3 a pressão de vapor foi reduzida para 2,0 a 3,0 psi e o produto foi chamado de JP-4 (tipo wide-cut) mistura de querosene com gasolina na proporção 50%-50% (muito volátil e perigosa), sendo amplamente utilizado em aeronaves da Organização do Tratado do Atlântico Norte - OTAN e americanas no período de 1951 a 1995, sendo futuramente substituído pelo JP-8 (SALVATORE, 2003).

A versão JP-5 passa a ser totalmente querosene, sendo desenvolvido pela marinha americana para servir como estoque de combustível para estender os suprimentos de gasolina

de aviação a bordo do navio. Trata-se de um combustível de baixa volatilidade, com ponto de fulgor mínimo relativamente elevado (60 °C) ditado pelas condições de combate a bordo e um baixo ponto de congelamento de -46 °C. Na OTAN o JP- 5 é representado pelo código F-44 (ATAG, 2012).

O JP-6 foi um querosene desenvolvido em 1956 para aeronave North American XB-70 Valkyrie. Os trabalhos sobre o combustível foram cancelados quando o programa XB-70 foi encerrado, e logo declarado obsoleto (EUROPEAN COMMISSION, 2012). Já o combustível JP-7 desenvolvido especificamente para o supersônico YF-12 e SR-71, consistiu essencialmente de naftenos e parafinas, com uma pressão de vapor muito baixa e alta estabilidade térmica (CRC, 2004).

Após extensos testes, a Força Aérea EUA começou no final de 1970 uma transição do JP-4 para JP-8, código F-34 pela OTAN, também do tipo querosene, sendo equivalente ao Jet A-1. É menos volátil do que o combustível JP-4 e apresenta ainda aditivos inibidores de corrosão e anti-congelantes. Existe ainda o JP-8 + 100, combustível ao qual é adicionado um aditivo de estabilidade térmica, que atende aos requisitos dos EUA e é estabelecido pela OTAN pelo código F-37 (EXXONMBIL AVIATION, 2005).

JP-9 e JP-10 são combustíveis especiais que foram desenvolvidos para aplicações exigentes, como lançamento de mísseis por aeronaves. As propriedades necessárias são: teor de energia volumétrica máxima, queima limpa e bom desempenho em baixa temperatura. Contudo, para atingir essas propriedades, os combustíveis são formulados com naftenos de alta densidade em forma quase pura (CRC, 2004). No Quadro 1 um esboço geral da evolução dos combustíveis de aviação de uso brasileiro e americano é apresentado.

Quadro 1: Evolução dos combustíveis de aviação.

Combustíveis	Formação	País	Uso	Tipos	Ponto de Congelamento °C max	Especificação	
Gasolina de aviação	Querosene	Brasil	Civil	GAV 100LL	-58	RANP N° 5/2009	
				AVGAS 100LL	- 60	ASTM D 910	
		EUA		Jet B	- 51	ASTM D 6615	
Querosene de aviação	Wide-cut	EUA	Militar	JP-2	- 60	Experimental	
				JP-3 *	- 60	MIL-F-5624	
				JP-4	- 72	MIL-T-5624U	
		Querosene	Brasil	Civil	QAV-1	-47	RANP N° 38/2011
					Militar	QAV-5	...
			EUA	Civil	Jet A-1	- 47	ASTM D 1655
	Jet A				-40	ASTM D 1655	
	Militar			JP-1 *	- 60	MIL-F-5616	
				JP-5	- 46	MIL-DTL-5624U	
				JP-6 *	- 54	MIL-F 25656	
	JP-7	- 43	MIL-DTL-38219				
	JP-8	- 47	MIL-DTL-83133G				
	JP-8 + 100	- 47	MIL-DTL-83133G				
JP-9	- 54	MIL-P-7107B.					
JP-10	-79						

*Absoluto / JP – JET PROPULSION

Fonte: Adaptado de CHEVRON GLOBAL AVIATION, 2007.

Portanto, atualmente o combustível para jato JP-8 ou JP-8 + 100 (similar ao combustível para Jet A-1 comercial / internacional) é o combustível militar padrão para todos os tipos de veículos, incluindo o inventário de aeronaves da Força Aérea dos EUA, baseado em querosene seguro que ainda teria confiabilidade adequada e um ponto de congelamento aceitável. Já para o uso brasileiro o QAV-5 é destinado tanto para marinha como para aeronáutica. Já para o uso geral da aviação se destaca o QAV- 1 com especificações alinhadas com as do Jet A-1 americano.

3.2 Principais características de qualidade

No Brasil a especificação do QAV-1 é compatível com o Aviation Fuel Quality Requirements for Operated Systems - AFQRJOS para JET A-1. Desde 1987, a Petrobras desenvolve o SGQ – Sistema de Garantia da Qualidade do JET A-1, no intuito de certificar a qualidade de toda a cadeia produtiva de distribuição, desde a etapa da refinaria, passando por terminais marítimos e terrestres, bases, depósitos nos aeroportos, até o abastecimento das aeronaves (PETROBRAS, 2017).

Ao longo dos anos, novos parâmetros vêm sendo estabelecidos para o querosene de aviação, de modo a adequá-lo à evolução dos motores. Deste modo a padronização mundial destas especificações é vital para todos os países consumidores, de forma a garantir a segurança e facilitar a negociação entre os mercados (PETROBRAS, 2016). O querosene de aviação QAV-1, identificado internacionalmente como JET-A1, tendo como requisitos:

- Ser claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente;
- Permanecer líquido e homogêneo até a zona de combustão das aeronaves;
- Ter poder calorífico elevado;
- Apresentar resistência química e física às variações de temperatura e pressão;
- Ter boas características lubrificantes.

Esses requisitos são amparados pela NBR (Norma Brasileira) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), além das normas internacionais ASTM (American Society for Testing and Materials) e suas especificações são determinadas pela Resolução ANP N ° 38, de 28.7.2011 – DOU 29.7.2011 (BRASIL, 2011), Tabela 1.

Tabela 1: Especificações de qualidade para o QAV-1

Característica	Unidade	Limite RANP 38/2011	ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	-	Claro, límpido e isento de água não dissolvido e material sólido à temperatura ambiente.	Visual	Visual D4176
Cor	-	Anotar	14921	D156, D6045
Partículas contaminantes, máx	mg/L	1,0	-	D5452
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	D3242
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0	14932	D1319
Aromáticos totais, máx	% volume	26,5	-	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	6563 14533	D1266, D2622 D4294, D5453
Enxofre mercaptídico, máx. ou,	% massa	0,0030	6298	D3227
Ensaio Doctor	-	Negativo	14642	D4952
COMPONENTE NA EXPEDIÇÃO DA REFINARIA PRODUTORA				
Fração hidroprocessada	% volume	Anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	% volume	Anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação	°C	-	9619	D86
P.I.E (Ponto Inicial de Ebulição)	-	Anotar	-	-
10% vol. Recuperados, máx.	-	205,0	-	-
50% vol. Recuperados	-	Anotar	-	-
9% vol. Recuperados	-	Anotar	-	-
P.F.I (Ponto Final de Ebulição)		300	-	-
Resíduo, máx.	% volume	1,5	-	-
Perda, máx.	% volume	1,5	-	-
Ponto de fulgor, mín.	° C	40,0 ou 38	7974	D56, D3828
Massa específica a 20° C	Kg/ m ³	771,3 – 836,6	7148 14065	D1298 D4052
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx.	°C	-47	7975	D2386, D5972, D7153, D7154
Viscosidade a -20 °C, máx.	mm ² /s	8,0	10441	D445
COMBUSTÃO				
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/kg	42,80	-	D4529, D3338, D4809
Ponto de fuligem, mín. ou	Mm	25,0	11909	D1322
Ponto de fuligem, mín e	Mm	19,0	-	-
Naftalenos, máx.	% volume	3,00	-	D1840

CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre (2 h a 100 °C), máx.	mm Hg	25,0	-	-
ESTABILIDADE				
Estabilidade térmica a 260 °C			-	D3412
Queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	-
Depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de cor anormal ou de pavão)	-	-
CONTAMINANTES				
Goma atual, máx.	mg/100 mL	7	14525	D381
Índice de separação de água, MSEP	-	-	-	D3948
Com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70	-	-
Sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85	-	-
CONDUTIVIDADE				
Condutividade elétrica	pS/m	50-600	-	D2624
LUBRICIDADE				
Lubricidade, BOCLE máx.	Mm	0,85	-	D5001
ADITIVOS				
Antioxidantes	mg/L	17,0 – 24,0	-	-
Desativador de metal, máx.	mg/L	5,7	-	-
Dissipador de cargas estáticas, máx.	mg/L	5,0	-	-
Inibidor de formação de gelo	% volume	0,10 -0,15	-	-
Detector de vazamentos, máx.	mg/kg	1,0	-	-
Melhorador da lubricidade		*	-	-

*A adição do aditivo melhorador da lubricidade deverá ser acordada entre o revendedor e consumidor, respeitando os limites para cada tipo de aditivo.

Fonte: Extraído da ANP, 2011.

3.2.1 Escoamento a baixa temperatura

O escoamento a baixa temperatura é caracterizado pelos ensaios de viscosidade e ponto de congelamento. Essas duas propriedades têm como finalidade garantir que o combustível apresente um escoamento contínuo durante o voo e com perfeito bombeamento do mesmo. Mesmo que a temperatura externa de trabalho alcance valores de -50 °C o combustível deve estar disperso na câmara de combustão (PETROBRAS, 2014b).

A norma ASTM D445-15a (2015) estabelece o padrão para Viscosidade Cinemática de líquidos transparentes e opacos, essa propriedade é importante para a estimativa de um bom armazenamento, manuseio, e condições operacionais. Assim, a determinação precisa da viscosidade é essencial para muitas especificações do produto.

Conforme a ASTM D2386 - 15e1 (2015), o ponto de congelamento de um combustível aeronáutico é a menor temperatura à qual o combustível se mantém livre de formação de cristais de hidrocarbonetos sólidos, que podem restringir o fluxo do combustível. É normal a temperatura do combustível no tanque da aeronave cair durante o voo, dependendo da velocidade da aeronave, altitude e a duração do voo. Portanto, o ponto de congelamento do combustível deve ser sempre menor do que a temperatura mínima do tanque operacional e por isso sua determinação é de fundamental importância para a segurança na hora do voo.

3.2.2 Estabilidade térmica e oxidativa

A estabilidade térmica é normatizada pela American Society for Testing and Materials - ASTM D3241-16 (2016). Este teste é de suma importância, pois os seus resultados demonstram indicativos de desempenho do combustível durante o funcionamento da turbina a gás, além de poder ser utilizado para avaliar o nível de depósitos que se formam quando o combustível líquido entra em contato com uma superfície aquecida que está a uma temperatura fixa (ASTM D3241 - 16, 2016).

Devido às trocas térmicas que ocorre durante o funcionamento, a temperatura do combustível pode chegar a 150 °C, que ao retornar ao tanque de armazenamento favorece a degradação térmica do combustível armazenado, produzindo depósitos que podem afetar o fluxo de combustível, a transferência de calor nos trocadores e a combustão pela obstrução de injetores. A mesma simula as condições de pressão e temperatura a que se submete o combustível na aeronave, de forma a garantir a estabilidade térmica do combustível (PETROBRAS, 2014a).

3.2.3 Combustão

O procedimento padrão de testes utilizados para avaliar o desempenho da combustão de combustíveis, convencionais e alternativos, é realizado pelo o conjunto de medidas do poder calorífico, ponto de fuligem e teor de aromáticos.

O poder calorífico é um fator importante para determinar a qualidade de todos os combustíveis de aviação, pois o escape dos motores de aeronaves contém vapores de água não condensados. A energia liberada pelo combustível na água na forma de vapor não pode ser recuperada e deve ser subtraída do calor, para calcular o calor líquido de combustão. O funcionamento correto do motor de aeronaves também requer certa energia mínima do líquido de combustão por unidade de volume de combustível fornecido. Assim, o poder calorífico é a quantidade de energia por unidade de massa liberada mediante a combustão completa (ASTM D4529-01,2001).

O ponto de fuligem é parâmetro de ensaio da ASTM D1322-15e1 (2015), que proporciona uma indicação da produção de fuligem no combustível de aviação de turbina com uma chama de difusão. O ponto de fuligem está relacionado com a composição do tipo de hidrocarbonetos de tais combustíveis e o seu elevado valor, indica que o combustível tem baixa tendência de produzir fumaça. Geralmente, quanto mais compostos aromáticos no querosene maior será a fumaça na chama.

A norma ainda ratifica que o ponto de fuligem esta quantitativamente relacionada com o potencial de transferência de calor radiante, a partir dos produtos de combustão. Devido a transferência de calor radiante exercer forte influência sobre a temperatura do metal nas câmaras de combustão, e outras partes da seção quente das turbinas a gás, o ponto de fuligem ainda fornece uma base para a correlação das características dos combustíveis com a vida desses componentes.

Em conformidade com a ASTM D1840-07 (2007) o método de ensaio de hidrocarbonetos de naftaleno é, entre um grupo de ensaios, utilizado para avaliar as características de combustão dos combustíveis de aviação de turbina. Portanto, o teor de hidrocarbonetos naftênicos é determinado em virtude desses compostos, quando queimados, tenderem a ter uma contribuição relativamente maior para uma chama de fuligem e radiação térmica do que compostos aromáticos de anéis simples.

3.2.4 Corrosividade

O principal contaminante nos combustíveis a base de petróleo são os compostos de enxofre, onde a maioria pode ser removida durante a refinação. Estes compostos de enxofre remanescentes no produto petrolífero podem ter uma ação corrosiva sobre vários metais, mas esta corrosividade não está necessariamente relacionada diretamente ao conteúdo total de enxofre (ASTM D130-12, 2012). O efeito pode variar de acordo com os tipos de compostos

químicos de enxofre presentes. Para esse fim, são utilizadas análises de corrosividade de cobre para avaliar a presença desses compostos.

3.2.5 Contaminantes

Alguns compostos presentes no combustível durante os processos de produção, distribuição e uso (voo) podem favorecer o aumento da solubilidade da água. A solubilidade da água em hidrocarbonetos diminui com a redução da temperatura e essa água livre, que precipita a partir do combustível em pequenas gotículas, acarreta na formação de emulsificantes (ZHEREBTSOV; PEGANOVA, 2012). A água livre pode afetar a confiabilidade dos componentes do sistema de combustível e levar a atrasos operacionais e aumento das atividades de manutenção (MERCULOV, 2011). Para avaliar essa característica é realizada ensaios que proporcionam uma medida da presença de agentes tensoativos em combustíveis de aviação de turbina.

Em conformidade com a ASTM D3948-14 (2014) os métodos de ensaio, como os testes D2550 e D3602, fornece a presença de surfactantes em combustíveis de turbinas de aviação. Certos aditivos também podem ter um efeito adverso sobre a classificação de contaminantes. Algumas destas substâncias afetam a capacidade dos separadores de água livre por filtragem a partir do combustível.

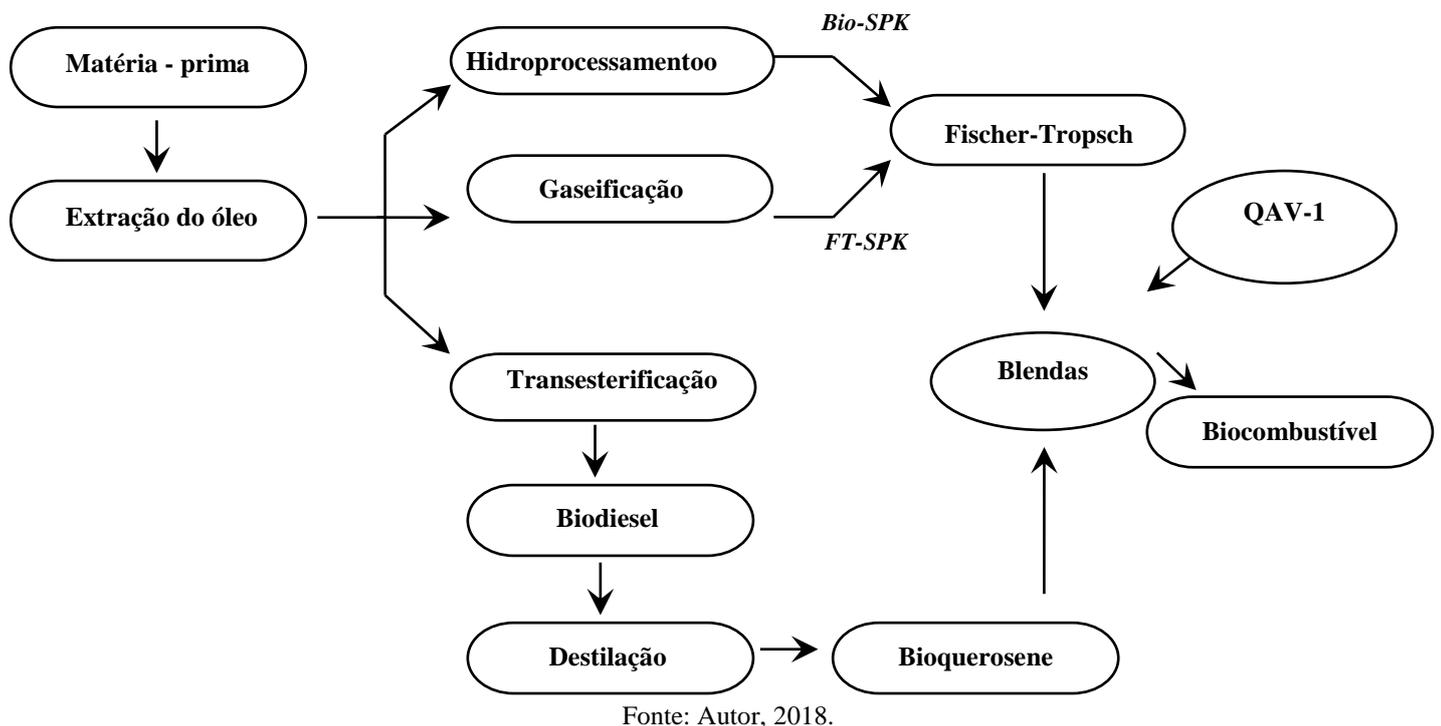
3.3 Rotas de biocombustíveis para aviação

Segundo o Portal do Brasil (2011), o termo biocombustível refere-se a qualquer forma de energia renovável derivada da biomassa e que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os combustíveis alternativos podem ser de origem sólida (por exemplo, a madeira), líquida ou gasosa, produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas e resíduos (SALVATORE, 2003).

No entanto, a fim de produzir biocombustíveis com características químicas e físicas necessárias para o uso em motores de aeronaves, técnicas de processamentos avançados precisam ser desenvolvidas (CHUCK; DONNELLY, 2014). O biocombustível de aviação pode ser obtido por diferentes processos, dentre eles: químicos (esterificação e transesterificação), termoquímicos (craqueamento catalítico, hidrocraqueamento catalítico, gaseificação e síntese catalítica) e bioquímicos (fermentação). Atualmente, três principais

rotas são utilizadas nas pesquisas sobre combustíveis de aviação alternativos a partir de óleos: Transesterificação/Destilação - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAMEs), Hidroprocessamento Renovável - Síntese de Querosene Parafínico (HR - SPK) e Fischer-Tropsch - Síntese de Querosene Parafínico (FT - SPK), como ilustrado no Fluxograma 1 a seguir.

Fluxograma 1: Rotas de Biocombustíveis de aviação.



3.3.1 Transesterificação

A transesterificação de triglicerídeos oriundos de óleos vegetais, animais ou residuais é o processo mais usual para obtenção do biodiesel (FAMEs). Consiste em uma reação de transformação de um éster em outro, na presença de um álcool e um catalisador, originando glicerina e mono-álquil ésteres (biodiesel) (DABDOUB, M. J.; BRONZEL, 2009).

Llamas *et al.* (2012a, 2012b) transesterificou com metanol os óleos de coco, palmiste, babaçu e camelina, pelo método básico de catálise homogênea. Em seguida, as frações dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAMEs) do coco, palmiste e babaçu que se aproximavam do intervalo de destilação do querosene fóssil, 175-185 °C e 240-275 °C à pressão atmosférica foram separados por destilação fracionada a vácuo.

Porém, os bioquerosenes de coco e palmiste (2012a), babaçu e camelina (2012b) puros, não se enquadraram às exigências das especificações, mas ao serem misturadas com o querosene fóssil se ajustaram as normas. Segundo Llamas *et al.* as misturas bioquerosene de palmiste 5 a 10% com Jet A-1 atenderam as principais especificações da norma ASTM D1655, como o ponto de fumaça, densidade, ponto de fulgor, viscosidade a menos 20 °C e ponto de congelamento. Já o PCI (Poder Calorífico Inferior) não ficou em conformidade por uma margem muito pequena (0,16 MJ/kg para 5 vol.% e 0,62 MJ/kg para 10 vol.% de bioquerosene).

Por outro lado, as misturas de querosene do tipo wide-cut com o bioquerosene palmítico a 5 vol.%, teve enquadramento apenas no parâmetro de densidade, já as de bioquerosene de coco com wide-cut a 5 vol.% atenderam as especificações da densidade, viscosidade a -20 °C e lubrificidade, mas o baixo poder calorífico não alcançou as exigências das normas por uma margem muito estreita, sendo menor do que 1,0 MJ/kg.

As misturas de bioquerosene de babaçu com querosene Jet-A1 atenderam às especificações de cor, acidez, densidade, poder calorífico, corrosão de fita de cobre, estabilidade oxidativa e ponto de fumaça inferior, em misturas a 5% e 10%. O ponto de congelamento não foi averiguado pelo autor. O bioquerosene de babaçu misturado com querosene wide-cut atendeu as especificações da ASTM D1655 nos parâmetros de cor, acidez, densidade, corrosão de cobre, estabilidade à oxidação, e PCI apenas a um volume de 5% da mistura. Os autores também investigaram a viabilidade do FAME (biodiesel) de camelina na mistura com querosene fóssil wide-cut. Estas misturas atenderam às especificações da ASTM D1655 em cor, densidade, viscosidade a -20 °C, e a estabilidade oxidativa em uma mistura até 10%.

Em outro estudo Baroutian *et al.* (2013) converteram óleo residual (fritura) e óleo vegetal de pinhão-manso em FAMES, através de reação de esterificação e transesterificação, utilizando catalisador ácido e básico, respectivamente. O biodiesel do óleo residual e pinhão-manso foram misturados com Jet A-1 em proporções volumétricas de 10 a 60%. Para os parâmetros densidade, viscosidade a 15 °C, ponto de nuvem, ponto de inflamação, poder calorífico, índice de acidez e teor de água, misturas de até 20% do biodiesel se enquadraram aos requisitos para um combustível drop-in, para ambos os óleos.

3.3.2 Fischer-Tropsch

Os querosenes parafínicos sintéticos Fischer-Tropsch (FT-SPK) são produzidos a partir de uma matéria-prima submetida à gaseificação, seguido pelo processo de síntese Fischer-Tropsch (IATA, 2014). As matérias-primas para a rota de gaseificação incluem carvão, gás natural e biomassa. Estes processos também são comumente chamados de carvão para líquido (CTL), gás para líquido (GTL) e da biomassa para líquido (BTL) e todos são aprovados para uso comercial na forma de misturas em proporções de até 50% com Jet A-1 (IATA, 2014).

O gás de síntese, uma combinação de monóxido de carbono e hidrogénio é convertida em uma mistura líquida de hidrocarbonetos de cadeia longa através do processo de Fischer-Tropsch, que posteriormente passará por uma etapa adicional de tratamento sendo polimerizada ou ainda processada por reação catalítica com hidrogénio, conhecida como hidrotratamento. O produto de interesse é fracionado para produzir um SPK com as propriedades adequadas a serem utilizadas em motores de turbinas (IATA, 2014).

Neste processo o bioquerosene obtido apresenta propriedades similares à matéria-prima, mas leva a uma redução significativa na fuligem do motor e nas emissões de SO_x devido ao teor reduzido de aromáticos e enxofre, representando uma queima limpa (SWAFEA, 2011).

3.3.3 Hidroprocessamento

Outro método relevante é o hidroprocessamento renovável Jet (HRJ), cujo produto é conhecido como Bio-Querosene Sintético Parafínico (Bio-SPK), triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais, ou ácidos graxos, são refinados para posteriormente serem submetidos ao processo FT (BAENA-ZAMBRANA et al., 2013; KINDER e RAHMES, 2009). A produção do Bio-SPK requer inicialmente desoxigenação (remoção das moléculas de oxigênio por reação com hidrogênio) dos triglicerídeos e ácidos graxos para a conversão em parafinas, com cadeias C₈ – C₂₂ (IATA, 2014). O processo HRJ produz biodiesel, mas pode produzir entre 50-70% de combustível de jato, com um passo de craqueamento adicional (SkyNRG, 2016). Em uma segunda etapa, os hidrocarbonetos resultantes são ainda quebrados e isomerizados para reduzir o número de carbonos das parafinas, se enquadrando na faixa de ebulição do combustível de jato (C₈ – C₁₆). O produto final, combustível Bio-SPK, contém o mesmo tipo de moléculas que são tipicamente

encontradas em petróleo convencional do combustível de aviação (BAENA-ZAMBRANA et al., 2013; IATA, 2014).

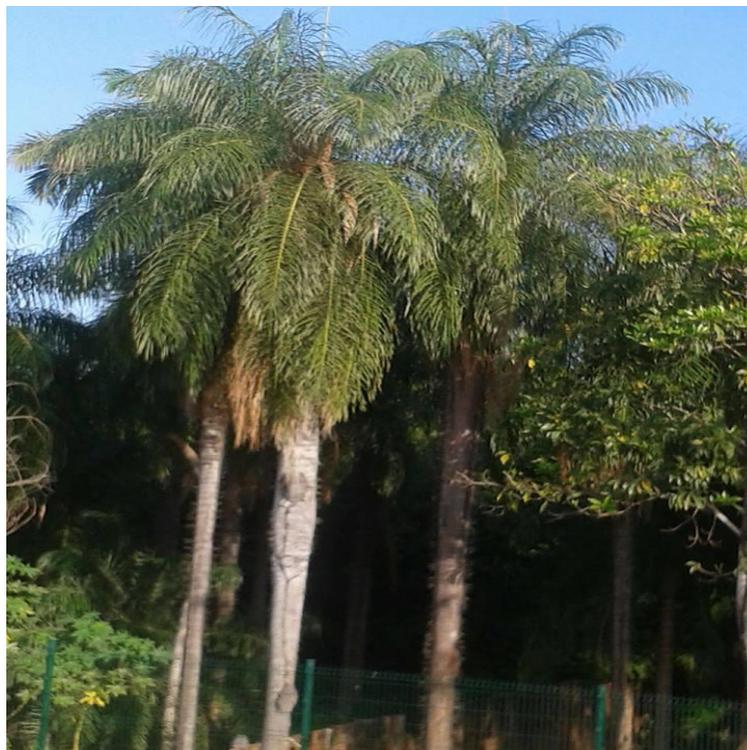
A Universal Oil Products (UOP, 2011) produz um combustível de alta qualidade a partir da tecnologia de hidrocessamento ou hidrocessamento renovável Jet (HRJ), um querosene bio-sintético parafínico (bio-SPK) que é misturado com combustível de jato padrão para uso em voo. Segunda UOP, as matérias-primas: camelina, pinhão manso e algas, geram combustíveis que atendem ou excedem todos os critérios das especificações para a aviação, numa proporção de 50% com combustível fóssil. Qualquer destas matérias-primas demonstra densidade energética elevada em voo e queima limpa (contém baixos níveis de compostos aromáticos e enxofre). Oferecem ainda uma notável redução de emissões, de 65 a 85%, de gás de efeito estufa relativas aos combustíveis à base de petróleo e não requerem alterações na tecnologia de frota, armazenamento ou infraestrutura de entrega.

Como a primeira empresa no mundo a produzir e demonstrar combustível alternativo para aviação, UOP fez uma parceria com múltiplos líderes da aviação militar e comercial, incluindo a Marinha e a Força Aérea dos EUA, além das maiores companhias aéreas globais, como a KLM, Japan Airlines e os parceiros OEM como Boeing e Airbus, para demonstrar a viabilidade do hidrocessamento. A primeira demonstração foi no final de 2008, e o combustível foi aprovado para uso comercial em voos de passageiros pela ASTM Internacional em 1 de Julho de 2011 (UOP, 2011).

3.4 Matéria - prima

A *Acrocomia aculeata* (Jack) Lood. ex Martius (Figura 1) é considerada uma palmeira rústica, arborescente e frutadora. É nativa de florestas tropicais, com predominância em vários estados do Brasil, como São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Paraná, Maranhão, Piauí e Ceará (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2007).

Figura 1: Fotografia da palmeira *Acrocomia aculeata*



Fonte: Autora, 2018.

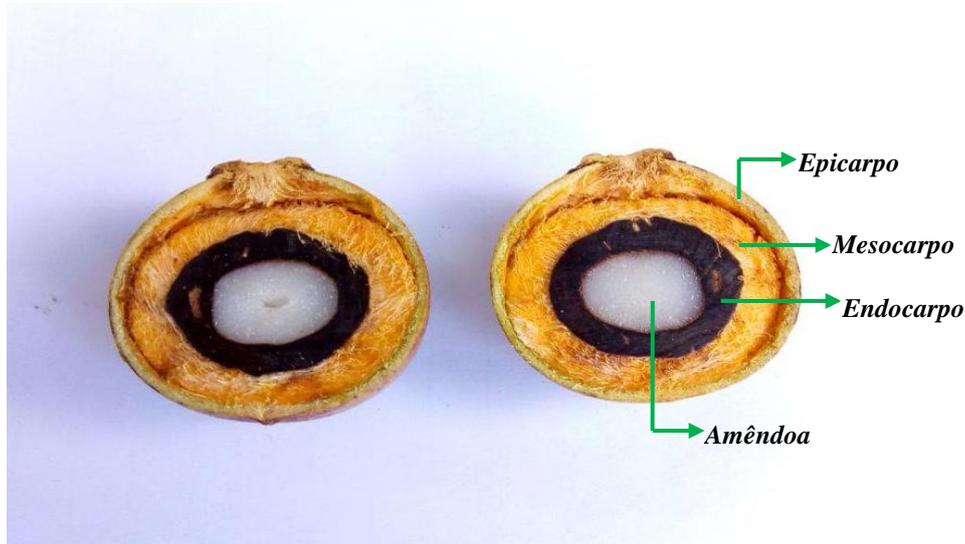
Na região central brasileira possui somente a família *Arecaceae*, com aproximadamente 11 gêneros de palmeiras, e em torno de 44 espécies, dentre elas a *Acrocomia aculeata*. (MIRISOLA, 2009). Sua frutificação ocorre, principalmente, de setembro a janeiro em toda a América Latina, com exceção da região Centro-Oeste do Brasil que ocorre no período de março a junho (ALMEIDA, 1998).

Essa espécie possui inúmeros nomes populares como: macaúba, bocaiúva, macaúva, marajuba, macacaúba, macaibeira, mucajá, mucajuba coco-de-espinho, coco-de-catarro ou coco-de-macaúba (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2007).

A palmeira de Macaúba se destaca por sua alta resistência a pragas e variações de temperatura e a capacidade de crescer em áreas de baixa precipitação (MOTTA et al., 2002). Pesquisadores da Embrapa Cerrados relatam que *Acrocomia aculeata* pode ser uma alternativa para a recuperação de terras degradadas, preservação e restauração de Áreas de Preservação Permanente – APPs e Áreas de Reserva Legal – ARL agregando valor ao solo, desde que sejam utilizadas práticas de extração sustentáveis (LOBATO, 2014).

Conforme a Figura 2, o fruto de *Acrocomia aculeata* é formado por quatro partes distintas: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa.

Figura 2: Fotografia do corte transversal do fruto *Acrocomia aculeata*



Fonte: Autora, 2018.

O tempo necessário para palmeira de *Acrocomia aculeata* começar a frutificar é cerca de 4-6 anos, visto que o tempo de germinação das sementes é de 2 anos, sendo a germinação um gargalo para o cultivo das espécies. Esse longo período juvenil, consequência da dormência da semente, trata-se de um mecanismo de sobrevivência da espécie para assegurar sua viabilidade. Entretanto, novas técnicas já foram sugeridas para reduzir esse tempo de germinação (MANFIO, 2012).

Segundo os relatos de Silva (1994) a Macaúba pode tornar-se comercialmente a palmeira oleaginosa mais importante do Brasil, em virtude dos recursos que ela proporciona. Pois dela tudo se aproveita, fornecendo de 20 a 30 % de óleo, 5 % de farinha comestível, 35 % de tortas forrageiras e 35% de combustível de alto poder calorífico.

O Quadro 2 apresenta uma síntese de informações encontradas na literatura sobre as possíveis utilizações envolvendo partes da palmeira Macaúba.

Quadro 2: Utilização da palmeira *Acrocomia Aculeata*

Macaúba	Utilização	Referência
<i>Planta inteira</i>	Ornamental /paisagismo	Almeida <i>et al.</i> , 1998.
<i>Raiz</i>	Diurético	Pott; Pott, 1994.
<i>Estipe</i>	Construção de parede, caibro, ripas, calhas para água, mourão, estacas, fécula nutritiva, palmito, vinho, medicinal febrífugo.	Pott; Pott, 1994.; Lorenzi <i>et al.</i> 1996.; Miranda <i>et al.</i> , 2001.
<i>Folha</i>	Forragem para bovino e equino, ração animal, chapéu, balaio, linha de pesca, redes, cobertura de casas.	
<i>Casca</i>	Artesanato, torta rica em proteína boa para alimentar o gado.	Mendes Filho, 2011.
<i>Fruto/Óleo do mesocarpo</i>	Biodiesel, sorvete, óleo de cozinha, analgésico medicinal, hidratante capilar, detergente e sabão.	Miranda <i>et al.</i> , 2001.; Lorenzi <i>et al.</i> 1996.;Pott; Pott, 1994.
<i>Mesocarpo (polpa)</i>	Resíduo da extração do óleo da polpa serve para alimentação humana ou para a ração animal.	Lira <i>et al.</i> , 2013.; Mendes Filho, 2011.
<i>Endocarpo</i>	Carvão, biomassa, substituto a brita no concreto, carvão ativado e adornos artesanais (anéis, abotoaduras, botões).	Pott; Pott, 1994.; Miranda <i>et al.</i> , 2001.
<i>Amêndoa</i>	Coco, paçoca.	Embrapa Cerrados, 2004.
<i>Óleo da amêndoa</i>	Biodiesel, bioquerosene, hidratante capilar, laxante e óleo de cozinha.	Fortes e Baugh, 1999.; Silva, 2001.; Miranda <i>et al.</i> , 2001.; Silva <i>et al.</i> , 2016; Tozzi, 2017.; Santin <i>et al.</i> , 2017.

Fonte: Autora, 2018.

3.5 *Acrocomia aculeata* e seu potencial no Brasil

A utilização da *Acrocomia aculeata* como fonte produtora de energia renovável é regulamentada pela Lei nº 19.485/2011 – Pró-Macaúba (BRASIL, MINAS GERAIS, 2011). O Governador do Estado de Minas Gerais, no uso de suas atribuições, decreta a política estadual de Incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da Macaúba e das demais palmeiras oleaginosas. Cabendo aos órgãos e entidades da administração direta e indireta incentivar o plantio, a comercialização e a industrialização, promover pesquisas e experimentos voltados ao desenvolvimento de sistemas de produção, além de estimular o beneficiamento dos produtos, coprodutos e derivados, entre outras (BRASIL, MINAS GERAIS, 2011).

Em 2009, houve a criação da PGPM – Bio (Política de Garantia de Preços Mínimos para os Produtos da Sociobiodiversidade) com o objetivo de consolidar um novo modelo de desenvolvimento sustentável, assegurando um desenvolvimento social e econômico justo. A PGPM – Bio veio diminuir as oscilações da renda dos produtores rurais e assegurar uma remuneração mínima, além de auxiliar na preservação dos recursos naturais.

A CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) é a responsável por planejar, normatizar e executar a PGPM-Bio que anualmente elabora as propostas de preços mínimos e as envia para o MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento) (CONAB, 2017).

De acordo com a CONAB (2016), no Estado do Ceará, regiões do Cariri e Serra da Ibiapaba são encontradas a maior concentração de palmeiras de Macaúba, destacando-se, as cidades de Crato e Barbalha. No Crato, mais especificamente na Comunidade do Sítio Currais, a coleta do fruto serve como complemento de renda para a comunidade, formada basicamente por agricultores familiares. Já na região de Barbalha, na Comunidade do Sítio Boa Esperança, os extrativistas produzem óleo de Macaúba e Babaçu.

Em 2016, no Estado de Minas Gerais, a PBIO (Petrobras Biocombustível) adquiriu da COOPER-RIACHÃO (Cooperativa de Agricultores Familiares e Agroextrativistas Ambiental do Vale do Riachão) 8 toneladas de óleo de Macaúba, no valor R\$ 2.220,00/tonelada. O grupo é formado por 400 famílias agroextrativistas do semiárido mineiro (CONAB, 2016). Esta negociação foi incentivada pelo Programa Selo Combustível Social, regulamentado pela Portaria nº 337, de 18/09/2015 (BRASIL, 2015), emitida pelo antigo Ministério do Desenvolvimento Agrário - MDA, e seus complementos: Portarias nº 362, de 16 de outubro de 2015, e nº 4, de 5 de janeiro de 2016.

O ano de 2014 marcou a inserção da Macaúba (fruto) na PGPM-Bio, sendo o estado de Minas Gerais o destaque pela maior estimativa de produção. Os preços de mercado do fruto da Macaúba são acompanhados pela CONAB, e segundo a safra de 2016 e 2017 o preço mínimo pago ao produtor extrativista é de R\$0,55 / unid, nas regiões amparadas do Centro-Oeste, Nordeste, Norte e Sudeste (MAPA, 2017).

De acordo com o IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015) a produção nacional de Macaúba ficou dividida em duas categorias: fruto e amêndoa. No estado do Mato Grosso do Sul, a produção do fruto se destaca nos municípios de Aquidauana com 6 toneladas, Bodoquena, Corumbá e Miranda com 1 tonelada cada, resultando em um total de R\$10 mil. No estado do Ceará, a produção do fruto foi contabilizada em 129 toneladas, um total de R\$245 mil, se destacando os municípios de Jardim (121 toneladas), Barbalha (7 toneladas) e Missão Velha (1 tonelada) (IBGE, 2015).

Já a produção da amêndoa que ocorreu nos estados do Ceará e de Minas Gerais gerou um montante de 341 toneladas, ao valor de R\$ 88 mil. No Ceará, os municípios responsáveis pela obtenção da amêndoa foram Crato, com apenas 3 toneladas (R\$ 12 mil) e Santana do Cariri, com valor insignificante de acordo com dados do IBGE (2015). Em Minas Gerais, a

produção da amêndoa resultou em um lucro de aproximadamente R\$ 76 mil, correspondendo a 338 toneladas, tendo como municípios responsáveis Brasília de Minas, Coração de Jesus, Indaiá, Estrela do Indaiá, Mirabela, Montes Claros, São Gotardo, São João do Pacuí, Serra da Saudade e Uba (IBGE, 2015).

Em virtude dessas informações fica evidente que o preço estimado do fruto é mais elevado que o preço da amêndoa, e que essa informação precisa ser reavaliada, uma vez que o custo de obtenção da amêndoa tende a ser mais elevada.

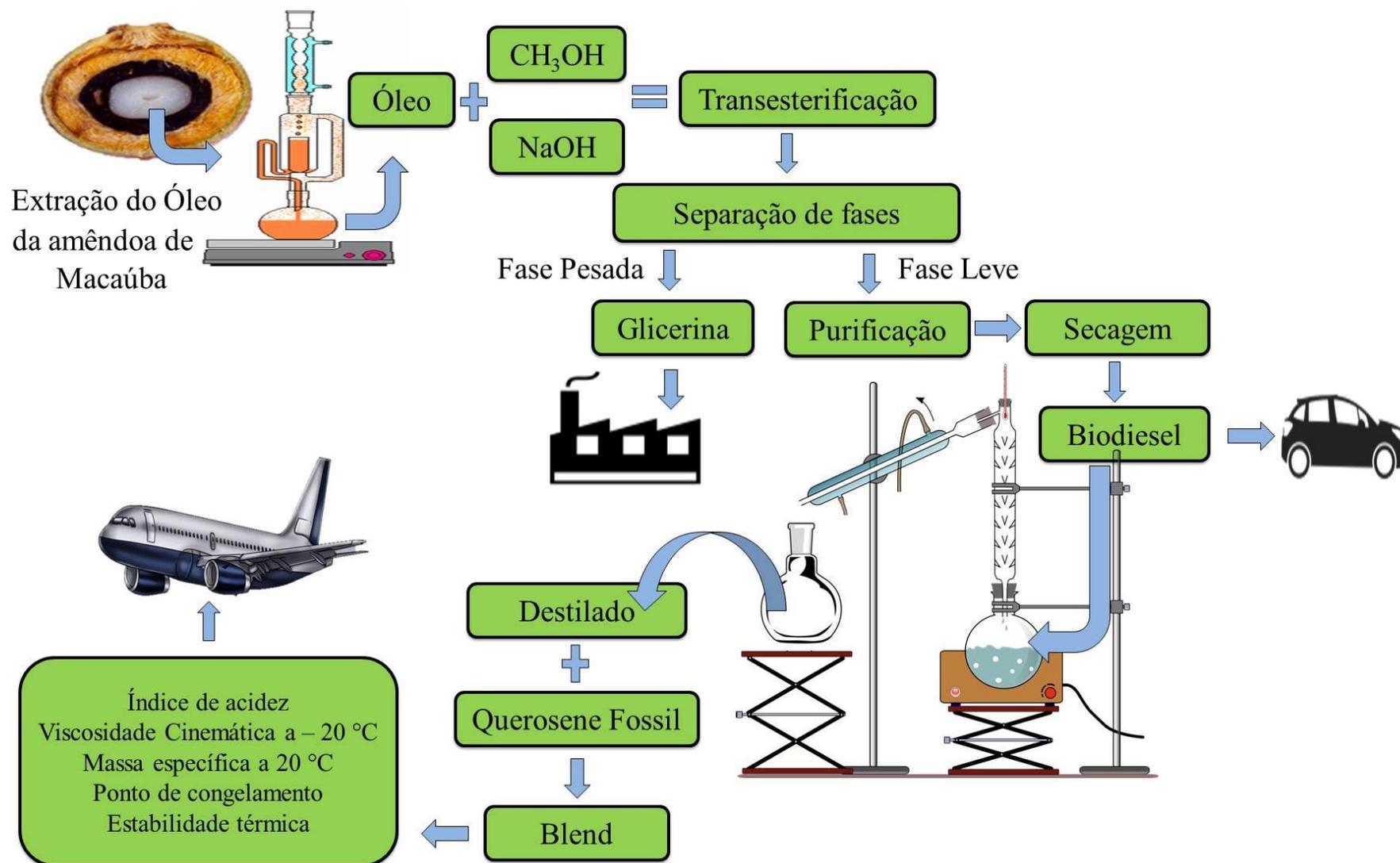
Não há informações de exportação do óleo de Macaúba até o momento, mas existe um potencial mercado para a aquisição deste produto voltado para biocombustíveis, como o biodiesel e o bioquerosene.

Outra perspectiva é a do plantio comercial da palmeira no estado de Minas Gerais. A empresa Soleá já plantou 520 hectares e pretendia expandir em mais 150 hectares até o fim de 2017. A mesma empresa ainda conta com uma propriedade de 2,6 mil hectares e, pensando no potencial de venda, projetam chegar a 5 mil hectares de Macaúba até 2020, com intuito de consolidar o sucesso do empreendimento, a Soleá comprou a Acrotech, que passa ser a fornecedora de mudas de Macaúba e de todo o pacote tecnológico de cultivo (CIPRIANI, 2017).

4. METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais foram executados em quatro etapas e estão ilustrados no Fluxograma 2.

Fluxograma 2: Resumo geral das etapas da pesquisa



Na primeira etapa foram realizadas a extração e a caracterização do óleo de amêndoa de Macaúba (AM). Na segunda, a transesterificação do óleo, para a produção de biodiesel e caracterização, visando à confirmação da sua viabilidade em termos de composição química. Na terceira etapa, trabalhou-se a separação de frações do biodiesel AM em biodestilado AM mediante destilação fracionada. Finalmente, na quarta etapa, foram preparadas blends de querosene fóssil e o biodestilado AM nas proporções 5, 10 e 20% (v/v) e sua caracterização para verificar a conformidade com a Resolução ANP N° 38, de 28.7.2011 - DOU 29.7.2011 (BRASIL, 2011).

4.1 Materiais

Os frutos da Macaúba foram selecionados e encaminhados para o Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB), localizado no IFCE – Instituto Federal do Ceará, Campus Maracanaú – CE, e armazenados em um refrigerador. Os frutos foram descascados manualmente (Figura 3A) para a remoção das amêndoas. O endocarpo, estrutura rígida responsável por proteger à amêndoa, foi quebrado sem a necessidade da retirada da polpa (Figura 3B). Em seguida, as amêndoas (Figura 3C) foram trituradas (Figura 3D) em liquidificador industrial.

Figura 3: Processo de obtenção das amêndoas



A. Remoção do epicarpo; **B.** Quebra do fruto para coleta das amêndoas; **C.** Coleta das amêndoas; **D.** Processamento das amêndoas. Fonte: Autor, 2018.

4.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: Metanol (Vetec), Hidróxido de sódio (Vetec), Sulfato de magnésio anidrido, Tiosulfato de sódio, Fenolftaleína, Hexano, Iodeto de potássio, Acetato de etila, solução Wijs, Amido, Éter etílico e Álcool etílico.

O Querosene de origem fóssil (QAV), sem aditivos, utilizado para preparação das blendas com biodestilado foi doado pela empresa Petrobras de Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste – Lubnor.

4.3 Processo de extração do óleo de amêndoa da Macaúba

A extração do óleo foi realizada por meio de sistema de extrator Soxhlet, como mostra a Figura 4.

Figura 4: Extrator Soxhlet.



Fonte: Autor, 2018.

Antes, as amêndoas já trituradas foram secas em estufa a 100 ° C por 1 hora. Estas permaneceram no dessecador até temperatura ambiente. O material seco foi disposto em cartuchos de papel filtro, sua massa de 140 g foi inserida na corneta do extrator. O balão de extração foi preenchido com aproximadamente 600 mL de solvente Hexano P.A.

O sistema foi aquecido por uma manta elétrica de 1,0 L, o processo se repete até o tempo final das 6 horas de extração. Em seguida o solvente foi recuperado em sistema de rotaevaporação a vácuo submetido à pressão reduzida de 450 mmHg a uma temperatura de 60°C. O conteúdo foi então seco durante 1 hora a 100 ° C para posteriormente refina-lo.

4.4 Degomagem do óleo

A degomagem é o passo inicial no processo de refino de óleos vegetais, onde a maioria das gomas fosfolipídicas, proteínas e mucilaginosas podem ser removidas durante este processo. A remoção quase completa dos fosfolipídios é essencial para se obter óleos de alta qualidade.

O processo de degomagem com água dos óleos brutos foi estabelecido com base no método de Zhan *et al.*, (2015). Cem gramas de amostra de óleo das amêndoas de macaúba foram agitados e aquecidos a 70 °C em uma chapa aquecedora. Adicionou-se, gradualmente, 4% de água destilada, na mesma temperatura do óleo, a mistura que permaneceu em agitação a 70 °C durante 30 minutos. Em seguida, o óleo hidratado foi transferido para tubos de ensaios e submetidos à centrifugação (3500 rpm, 30 min). Posteriormente, a fase superior (óleo) foi recolhida e seca em uma estufa por 1h a 100°C.

4.5 Reação de transesterificação do óleo

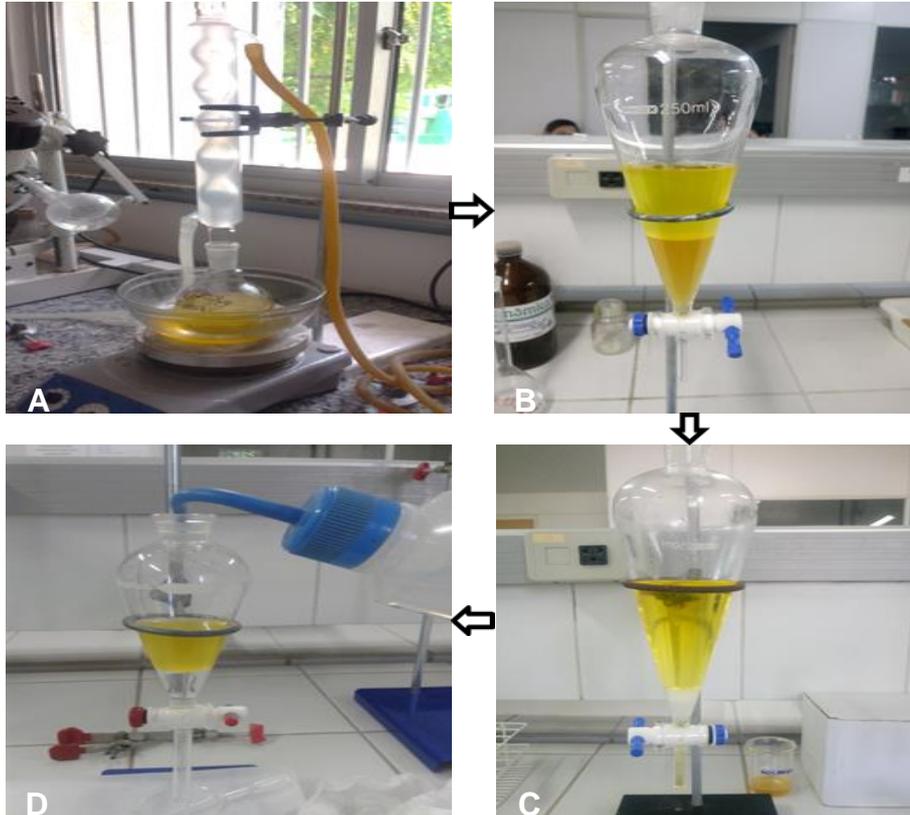
O biodiesel foi obtido através de reação química de transesterificação alcalina do óleo das amêndoas de Macaúba e metanol (CH₃OH). A proporção molar entre catalisador, hidróxido de sódio (NaOH), e metanol foi de 1:30 em relação à massa de óleo.

Em um bécker de 100 mL, para cada 100 g de óleo pesou-se 1,0 g de hidróxido de sódio, para em seguida a adição de 37,97 mL de metanol, preparação do alcóxido. A solubilização da base foi realizada com auxílio de agitação magnética, sendo o sistema vedado com filme plástico para evitar volatilização do metanol. Posteriormente, o alcóxido formado foi adicionado ao óleo e a mistura foi submetida a refluxo (Figura 5A) por 1 hora a 60 °C sobre agitação constante.

Após a reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação para permitir a separação das fases líquidas. A fase inferior, composta por glicerol, sabões, excesso de base e álcool, foi recolhida e a fase superior, biodiesel (Figura 5B), foi neutralizada (Figura 5C) com solução de ácido clorídrico 0,05 M. Lavagens sucessivas com água destilada (Figura 5D)

objetivou a remoção do excesso de catalisador, que foi verificada através da medida do pH da água de lavagem até neutralidade. O material resultante foi então levado à estufa e aquecida a 105 °C por 1h.

Figura 5: Obtenção do biodiesel



A. Sistema em Refluxo para reação de transesterificação; **B.** Separação faz fases: Biodiesel (Superior), Glicerina (Parte Inferior); **C.** Neutralização com ácido HCl 0,05 M; **D.** Lavagem com água destilada.

Fonte: Autora, 2018.

4.6 Caracterização físico-química do óleo e biodiesel das amêndoas de Macaúba (A.M)

Para a caracterização físico-química das amostras de óleo e biodiesel AM foram realizadas medidas de índice de acidez, iodo, peróxido, de acordo com normas da AOCS (American Oil Chemists Society), estabilidade oxidativa, viscosidade cinemática e massa específica, de acordo com as normas da American Society for Testing and Material (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), indicadas pela resolução N° 07/2008 (BRASIL, 2008) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP).

Além de serem realizadas: Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrometria de Massas (CG-EM) e a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H), a fim de obter a composição química e a quantificação do biodiesel A.M.

Os ensaios para medição de massa específica, viscosidade e estabilidade oxidativa foram realizados no Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL). Os ensaios de composição e quantificação foram realizados no departamento de química, ambos localizados na Universidade Federal do Ceará – Campus do Pici.

Os ensaios de índice de acidez, Iodo e Peróxido foram executados no Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB) do IFCE-Campus Maracanaú.

4.6.1 Índice de Acidez

O índice de acidez de óleos e gorduras avalia a qualidade e seu estado de conservação, por meio da medida do teor de ácidos graxos livres (IAL, 2008). Utiliza-se solução de hidróxido de sódio 0,01 N para titular o ácido graxo livre na amostra.

Para cada ensaio, realizado em triplicata, 1 g de amostra foi pesada em Erlenmeyers de 125 mL, adicionados 25 mL de solução de éter etílico – álcool etílico na proporção 2:1 (v/v) e homogeneizada. Em seguida, 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína foram adicionadas e as amostras tituladas com solução padronizada de hidróxido de sódio 0,01 N até o aparecimento de coloração rósea persistente por 30 segundos. O volume gasto foi anotado. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra. A (Equação 1 demonstra o cálculo do índice de acidez, mg KOH/g óleo:

$$\text{I.A} : [(\text{Va} - \text{Vb}) \times \text{N} \times \text{fc} \times \text{PM}] / \text{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

I.A: índice de acidez (mgKOH/g);

Va : volume gasto de NaOH para titular a amostra (mL);

Vb: o volume gasto de NaOH para titular o branco (mL);

fc: fator de correção da solução de NaOH;

N: normalidade da solução de NaOH;

PM: peso molecular do NaOH (40 g/ mol);

P: massa da amostra (g).

4.6.2 Índice de Iodo

Outro importante parâmetro de qualidade é o índice de iodo (I.I), que está relacionado à quantidade de ácidos graxos insaturados. O aquecimento de ácidos altamente insaturados pode resultar na polimerização de glicerídeos, podendo levar a formação de depósitos e a deterioração do óleo. O índice de iodo é geralmente representado por um intervalo, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar sazonalmente ou em função de diferentes processamentos do óleo (KYRIAKIDIS, KATSILOULIS, 2000).

Utilizou-se o método de Wijs, que é aplicável na determinação do índice de iodo de todos os óleos e gorduras que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico de índice de iodo (AOCS Tg 1a-64, 2003).

Pesou-se 0,25 g do óleo em erlemeyer de 500 mL, seguido da adição de 10 mL de tetracloreto de carbono e agitou-se até total diluição. Adicionou-se 25 mL de solução Wij's (iodo cloro) e, com erlemeyer fechado, agitou-se cuidadosamente, assegurando perfeita homogeneização. Deixou-se em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente de 27 °C por 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 10 mL da solução de KI 15% e 100 mL de água destilada recentemente fervida e fria. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração levemente amarela. Nesse ponto, adiciona-se 1 a 2 mL da solução indicadora de amido 1%, mudando a coloração para um azul intenso, e continuou-se a titulação até completo desaparecimento da cor azul. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas. O cálculo do II foi realizado segundo a Equação 2.

$$\text{I.I} : [(\text{Vb} - \text{Va}) \times \text{N} \times \text{fc} \times \text{PM}] / \text{P} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

II: Índice de iodo (g I₂ / 100g);

Vb: volume de tiosulfato de sódio necessário para titular o branco (mL);

Va: volume de tiosulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL);

fc: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,1);

PM: peso molecular do KI (12,69 g/ mol);

P: massa da amostra, g.

4.6.3 Índice Peróxido

O Índice de peróxido (I.P) é um parâmetro que tem a finalidade de avaliar a rancidez de óleos e gorduras, pois os peróxidos são os primeiros compostos formados na sua deterioração (CECCHI, 2003).

Pesou-se 3,0 g de óleo em um erlenmeyer de 250 mL, que em seguida foi solubilizado em solução binária de ácido acético/clorofórmio (3:2 v/v). Adicionou - se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio, deixou-se em repouso por 1 minuto ao abrigo da luz e então misturou-se 30 mL de água destilada previamente aquecida e resfriada. Titulou - se com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N até o aparecimento uma coloração amarela. Em seguida, foi adicionada solução de amido e continuou-se a titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até o desaparecimento da coloração azul (AOCS Cd 8-53, 2003). Por meio da equação 3 foi calculado o I.P do óleo.

$$\text{I.P: } [(\text{Va} - \text{Vb}) \times \text{N} \times \text{fc} \times 1000] / \text{P} \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que:

IP: Índice de Peróxido (mEq Peróxido / 1000g);

Va: volume de tiosulfato de sódio necessário para titular a amostra (mL);

Vb: volume de tiosulfato de sódio necessário para titular o branco (mL);

fc: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

N: normalidade da solução de tiosulfato de sódio (0,01);

P: massa da amostra, g.

4.6.4 Massa específica e viscosidade cinemática

A massa específica representa a relação entre a massa de um material e seu volume ocupado em uma determinada temperatura. Este parâmetro é controlado pela norma ASTM D4052. A viscosidade absoluta ou dinâmica representa a resistência de um fluido ao escoamento, podendo ser definida como a relação entre a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido e a taxa de cisalhamento decorrente da aplicação dessa tensão (BRUNETTI, 2008).

A viscosidade cinemática a 40 °C e a massa específica a 20 °C foram medidas em Viscosímetro Anton Paar modelo SVM 3000.

Para as medidas da viscosidade cinemática e massa específica inicialmente selecionou-se o método e a temperatura do experimento. Adicionou-se aproximadamente 2,0 mL da amostra na célula de vidro do equipamento, utilizando uma seringa, iniciando-se o método para ambientação das células de viscosidade e densidade. Então, mais 1,0 mL da amostra foram inseridas para a realização do teste. Houve o cuidado para a não formação de bolhas, pois estas podem provocar alteração no resultado. Após o fim do teste as células foram limpas com solventes hexano e acetona. Os resultados da viscosidade cinemática, dinâmica e a massa específica foram verificados no próprio monitor do equipamento.

4.6.5 Estabilidade oxidativa

No Brasil, o método de referência para a avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel é padronizado pela ANP e baseado na norma EN 14112. O equipamento (Figura 6) utilizado nos ensaios foi o Rancimat da marca Metrohm, modelo 893.

Neste procedimento, 3 g de amostra foram oxidadas a 110 °C, em fluxo constante de ar (10 L/h), em célula de medição abastecida por água destilada, sendo realizadas em duplicata. O resultado, expresso como tempo de indução (PI), foi determinado pelo ponto de inflexão da curva de condutividade versus tempo (FOCKE, 2016).

Figura 6: Rancimat Metrohm 893



Fonte: Autor, 2018.

4.7 Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG-EM)

A determinação do teor de ésteres metílicos no biodiesel e biodestilado ocorreram por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM), realizada no departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O CG-EM da marca Shimadzu, modelo QP2010 Plus, é equipado com injetor split, mostrador automático e coluna capilar DB-1 (30 m; 0,25 mm id; 0,25 μm). O gás de arraste utilizado foi o Hélio em uma vazão de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com um volume de injeção da amostra de 1,0 μL . As temperaturas do injetor e detector foram de 280 $^{\circ}\text{C}$. O programa de aquecimento foi 80-180 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e 180-280 $^{\circ}\text{C}$ (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). A caracterização dos perfis dos ésteres foi realizada por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca NIST – National Institute of Standards and Technology.

4.8 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

Os espectros de RMN ^1H foram adquiridos em um espectrômetro da marca Bruker DRX - 500 do departamento de química, da Universidade Federal do Ceará (UFC), operando a 500 MHz para a frequência de hidrogênio,

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H) pode ser também empregada para quantificação de ésteres metílicos. O primeiro trabalho proposto por essa técnica foi publicado por Gelbard e colaboradores (1995), que também foi estudada por Miyake e colaboradores (1998) e por Rodrigues e cooperadores (2018). O cálculo se baseia na razão entre as áreas dos sinais dos hidrogênios que são proporcionais ao número de átomos presentes nas moléculas, ou seja, razão entre a área do singleto dos prótons da metila, ligada à carboxila do metil éster ($\text{CH}_3\text{OCO}-$), e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos α -carbonílicos ($-\text{OCOCH}_2-$) que por fim é multiplicado pelo fator 2/3.

Através das áreas dos picos em, δ_{H} 3,6 ppm (A_{ME}) e δ_{H} 2,2 ppm (A_{CH_2}), calculou-se a pureza do biodiesel utilizando a equação 4, abaixo.

$$C\% = 100 \times \frac{2A_{\text{ME}}}{3A_{\text{CH}_2}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: C = percentagem da conversão de triglicéridos em ésteres metílicos; A_{ME} = área integrada dos Hidrogênios Metoxílicos dos ésteres (OCOCH_2 -); A_{CH_2} = área integrada dos Hidrogênios α -metilênicos ($-\text{OCOCH}_2$ -).

4.9 Obtenção do destilado

A próxima etapa da pesquisa consistiu na obtenção das frações leves do biodiesel AM através de destilação fracionada realizada na unidade de destilação em escala de bancada do Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB), localizado no Instituto Federal do Ceará, Campus Maracanaú.

O aparato utilizado no processo de destilação foi composto por balão de fundo redondo, manta aquecedora (marca Quimis, modelo Q321A25), coluna de destilação do tipo Vigreux (11 pratos teóricos), conexões (junta de 24/40), sistema de condensação (condensador e banho termostático com circulação QUIMIS, modelo Q214M2), bomba a vácuo (TECNAL, modelo TE - 0581) e dois termômetros, conectados na manta e no topo da coluna.

Esse sistema foi isolado termicamente com papel alumínio com o intuito de aumentar a eficiência do processo, reduzindo possíveis perdas de energia térmica entre o balão, coluna de Vigreux e o meio externo (Figura 7).

Figura 7: Sistema de destilação em escala de bancada



Fonte: Autor, 2018.

O biodiesel de AM foi destilado em duas frações. No destilado 1 (D1) a temperatura da manta foi de 150 °C e a do topo da coluna atingiu 100 °C sob vácuo de 700 mmHg. A segunda destilação, destilado 2 (D2), ajustando a temperatura da manta até 210 °C, a do topo da coluna chegou até 180 °C sob o mesmo vácuo, todo o processo variou de duas a três horas. Os destilados e o fundo do destilado (biodiesel remanescente do processo de destilação) foram armazenados em recipientes de vidro âmbar para posteriores análises físico-químicas, de composição e para o preparo de blendas. Como não houve variação significativa na composição química e física dos destilados D1 e D2, os mesmos foram juntos, para adquirir volume maior do produto.

4.10 Blendas dos destilados e querosene fóssil

Foram preparadas e avaliadas, blendas com Querosene fóssil (QAV), sem quaisquer aditivos, em proporções volumétricas de 5, 10 e 20 % (v/v). As amostras foram nomeadas como BQAM_5, BQAM_10 e BQAM_20, sendo testadas a fim de prever a incorporação progressiva deste combustível renovável ao de aviação, preparadas por procedimentos volumétricos padrão à temperatura ambiente.

4.11 Caracterização dos destilados e suas misturas ao querosene

As técnicas utilizadas para a caracterização da fração destilado puro, BQAM_100; querosene de referência, querosene fóssil; blendas BQAM_5, BQAM_10, BQAM_20, e o material de fundo foram executados a fim de verificar a conformidade com a Resolução ANP Nº 38, de 28.7.2011 - DOU 29.7.2011 (BRASIL, 2011).

Realizaram-se os mesmos procedimentos descritos na Seção 4.5 (Caracterização do óleo e do biodiesel) e para avaliar sua composição química foi executado o ensaio descrito na seção 5.6 (CG-EM). Contudo, combustíveis de aviação necessitam de critérios mais rigorosos, portanto além desses, foi necessário o acréscimo de ensaios, fluidez (ASTM D5950-14, 2014) ponto de congelamento e a análise térmica (ASTM D4419-90, 2015).

Os ensaios de fluidez, ponto de congelamento e análise térmica foram desenvolvidos, no Laboratório do Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes- NPL.

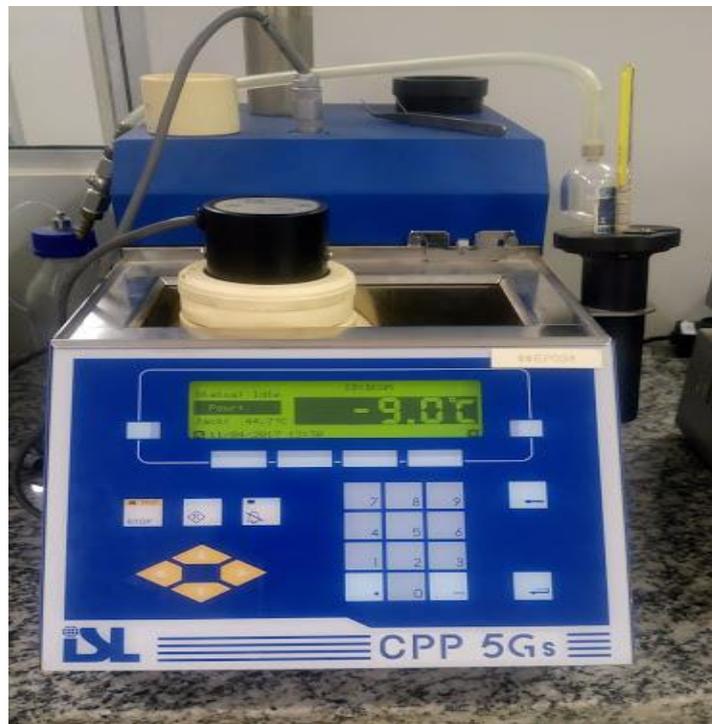
4.11.1 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez (PF) é uma das propriedades mais relevantes dos combustíveis para jatos. A ASTM D5950 – 14 (2015) exige que o ponto de congelamento máximo seja $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o JET-A1. Segundo a ASTM D97-17a (2017) o ponto de fluidez é a temperatura mais baixa na qual o movimento da amostra de teste é observado nas condições prescritas, sendo alcançado quando o fluido está viscoso o suficiente para ser imobilizado ou quando os cristais formam uma rede sólida tridimensional capaz de aprisionar o líquido.

A amostra de teste foi inserida no aparelho e após o início do programa, o espécime foi arrefecido de acordo com o perfil de refrigeração e examinado a intervalos de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura mais baixa na qual o movimento da amostra é detectada pelo equipamento, é considerada o ponto de fluidez.

O PF foi determinado conforme norma ASTM D5950-14 (2014), em equipamento da marca DL, CPP 5Gs (Figura 8).

Figura 8: Analisador do ponto de fluidez



Fonte: Autor, 2018.

11.1.2 Análise Térmica

O ponto de congelamento foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR_e SYSTEM (Figura 9) utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio e oxigênio (fluxo: 50 mL/min) com massa em torno de 8,0 mg para cada amostra. Todos os testes foram conduzidos em um estágio de resfriamento em atm inerte, de 25°C a -30°C, a uma taxa de aquecimento de -10°C /min.

Figura 9: Equipamento DSC



Fonte: Autor, 2018.

Já para as análises de aquecimento, as curvas TG/DTG foram obtidas utilizando um analisador térmico da Mettler Toledo modelo TGA/ADSC1. Cerca de 10,0 mg de cada amostra foram pesados em cadinho de alumina e analisados em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹ variando até 650 °C com fluxo de gás de 40 mL.min⁻¹.

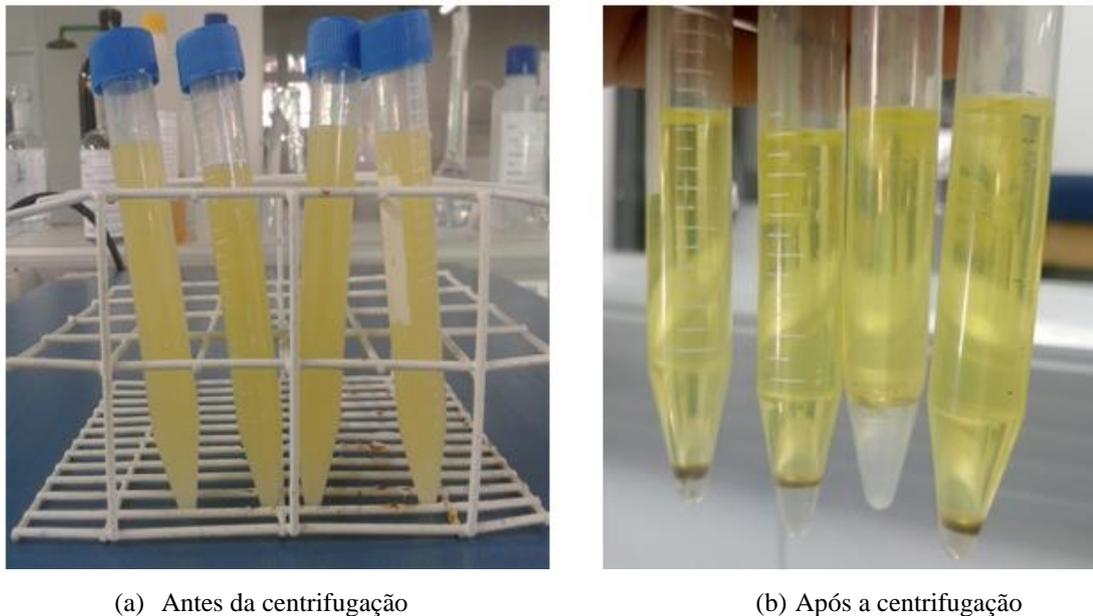
As curvas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencia), da marca Mettler Toledo, modelo DSC 1 STAR_e SYSTEM (Figura 9), utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de oxigênio (fluxo: 50 mL/min) com massa em torno de 8,0 mg para cada amostra. Todos os testes foram conduzidos em um estágio de aquecimento em atm ar sintético, de 25°C a 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C /min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degomagem e rendimento do óleo

A degomagem objetivou remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas, pigmentos, ácidos gordurosos livres e substâncias coloidais, melhorando a qualidade do óleo e a sua vida útil (LANDUCCI et al., 2013). Averigamos na Figura 10, que o processo se mostrou bastante eficiente, evidenciado pela diminuição da turbidez, gerando um óleo mais límpido.

Figura 10: Degomagem do óleo



Fonte: Autor, 2018.

O rendimento do óleo AM (% em peso) obtido por extração Soxhlet com hexano foi de 40,78 %, após o processo de degomagem. Este resultado foi superior a outros publicados na literatura. Del Río *et al.* (2016) obteve 3,43% de óleo AM extraído em prensa hidráulica de aço inoxidável; Nascimento *et al.*, (2016), também utilizando extração Soxhlet com hexano, obteve rendimento de óleo AM de apenas 22,40%, confirmando que a extração por solvente a quente obteve-se melhores resultados. Comparando nossos resultados com de Nascimento *et al.*, (2016) observa-se que apesar da mesma fonte e processo de extração, outros fatores como período de frutificação, colheita, manejo, espécie, localização, entre outros, podem interferir no

teor de óleo da palmeira. Quando comparado a outras oleaginosas o teor de óleo da amêndoa de Macaúba foi superior ao teor de óleo presente no grão de soja (19%) e canola (38%) (LUZ; MAINIER; MONTEIRO, 2015).

5.2 Propriedades Físico-Químicas

As medidas das propriedades físico-químicas do óleo e biodiesel são muito relevantes para avaliação de sua qualidade. Os parâmetros medidos foram descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Características físico-químicas do óleo e do Biodiesel AM

Características	Unidade	Óleo AM	Biodiesel AM	Brasil ANP 45/2014
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,1146	0,0310	0,50
Índice Iodo	g I ₂ /100g	23,18	23,93	---
Índice de Peróxido	meq/Kg	9,10	3,96	---
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	921,50	827,80	850 – 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	27,61	2,83	3,0 – 6,0
Estabilidade Oxidativa	h	5,87	8,28	8,0

Fonte: Autor, 2018.

Meher, Vidyasagar e Naik (2006) afirmam que a quantidade ideal de ácidos graxos livres em óleos e gorduras deve ser no máximo 3%. Já para Tavares (2009) o índice de acidez deveria ser inferior a 2,0 mg KOH.g⁻¹. Um índice de acidez baixo contribui para uma reação de transesterificação satisfatória, já que um excesso de ácidos graxos livres pode levar a reações de saponificação e conseqüente redução da conversão reacional. Conforme dados da Tabela 2 o índice de acidez do óleo mostrou-se dentro dos limites considerados aceitáveis, corroborando para uma possível reação de transesterificação eficiente.

É bem provável que o baixo índice de acidez do óleo seja em virtude da proteção que a polpa e o endocarpo lenhoso fornecem a amêndoa, protegendo-a da exposição ao solo, ar atmosférico (rico em umidade e micro-organismos) e radiação solar, fatores que aceleram os processos de degradação. Para o biodiesel as normas ANP 45/2014 e D6751-15ce1 aprovam uma acidez máxima de 0,50 mg KOH/g. Conseqüentemente, o biodiesel AM produzido também apresentou acidez que se enquadrou aos requisitos de padronização.

Os índices de iodo (Tabela 2) foram considerados baixos se comparados aos publicados na literatura, possivelmente em virtude do menor teor de ésteres insaturados verificado pelos dados de composição química da Tabela 3 (seção 5.3). Por exemplo, Silva, Cardoso e Passa (2016) e Hiane *et al.* (2005) encontraram, respectivamente, 36,43 e 54,04 g I/100 g de óleo de

macaúba, superiores ao encontrado neste trabalho para o óleo AM, 23,18 g I/100 g. A ANP não estipula para o biodiesel um valor fixo do Índice de Iodo, mas a sua determinação é indispensável para o controle de qualidade do material.

Conforme, requisitos estabelecidos pelas normas do CODEX ALIMENTARIUS - Food and Agriculture Organization / Organização Mundial da Saúde - FAO/OMS (1999), o máximo admitido para o Índice de Peróxido (I.P) em óleos brutos é 15 miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo (meq/Kg). Já para óleos submetidos a processo de refinamento este valor não deve ser superior a 10 meq/Kg. O óleo AM foi refinado, através de degomagem, apresentando um I.P de 9,10 meq/kg. Devido ao aquecimento da amostra, nesta etapa pode ocorrer o aumento na formação dos peróxidos. Entretanto, o índice do óleo refinado da amêndoa de macaúba se enquadrou no limite máximo estabelecido pela norma. Para o biodiesel AM o índice de peróxido se mostrou bem inferior ao limite normatizado pela agência europeia, corroborando com os dados de índice de iodo acima apresentado, visto que a instauração presente no biodiesel é um dos pontos que propicia facilmente a oxidação.

A massa específica também é uma propriedade fundamental para avaliação de um combustível. Uma massa específica elevada pode representar uma maior concentração energética do combustível. Por outro lado, também é associado um aumento de sua viscosidade, que em última instância, leva a uma combustão fraca, afetando o desempenho do motor e suas emissões (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008). Através da Tabela 2 é possível observar que o óleo AM mostrou massa específica compatível com a encontrada por Silva, Cardoso e Passa (2016), 920,0 kg / m³, para o óleo de Macaúba. Já para o biodiesel AM este parâmetro se apresentou abaixo dos limites recomendados pela ANP 45/2014 (850-900 kg/m³), 827,80 kg/m³.

O biodiesel apresentou também valores de viscosidade cinemática abaixo do limite mínimo estabelecido pela ANP 45/2014 (3,0 – 6,0 mm²/s), mas coerente com a americana ASTM D445-17a (1,9-6,0 mm²/s). Este parâmetro é fortemente influenciado pelo grau de instauração e tamanho das cadeias carbônicas dos ésteres metílicos.

A estabilidade oxidativa do biodiesel das amêndoas de macaúba (AM) foi analisada em termos do Período de Indução (PI), conforme padronizado EN-14112 e adotada pela ANP. O teor de ésteres de ácidos graxos insaturados no biodiesel afeta na sua estabilidade à oxidação devido à reatividade das duplas ligações. A partir da Tabela 3 (seção 5.3) foi observado que o biodiesel AM contém cerca de 24,3% de ésteres insaturados. Quanto maior o número de insaturações mais susceptível se encontra a molécula a degradação térmica e oxidativa (BOUAID, MARTINE e ARACIL, 2007). O IP do óleo AM, 5,87 h se mostrou além do

esperado, mesmo a amostra sofrendo o processo de refino. A avaliação oxidativa do biodiesel AM também foi obtidos pelo método acelerado Rancimat, que foi de 8,28 horas, satisfazendo todas as normas da ASTM D-6751 (min 3 horas), EN-14214 (min 6 horas) e para ANP 45/2014 (min 8 horas).

O conhecimento desses parâmetros é fundamental, não só para o controle e o monitoramento, mas também para vislumbrar precocemente a qualidade e o potencial da matéria-prima, visto que o combustível produzido a partir de óleos vegetais carrega consigo parte das propriedades da matriz que o originou. Contudo, valores inadequados dos parâmetros acima citados, podem originar um biodestilado fora dos padrões recomendados, deste modo se tornando inapropriado para estes fins.

5.3 Composição química do Biodiesel AM

A reação de transesterificação de um óleo ou gordura produz biodiesel cuja composição corresponde ao perfil de ácido graxos da matéria-prima. Portanto, pode-se determinar indiretamente a composição do óleo ou gordura através da avaliação dos ésteres metílicos do biodiesel.

A Tabela 3 apresenta o perfil dos ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de Macaúba estudado. Estes resultados são semelhantes aos trabalhos publicados na literatura (HIANE *et al.*, 2005; SILVA; CARDOSO; PASA, 2016). Nota-se que o óleo das amêndoas, apresenta uma elevada proporção de ácidos graxos de cadeia curta, majoritariamente de ácido láurico (C12:0), mas também com relevante presença de ácidos graxos insaturados (C18:1 e C18:2).

Estudos de Llamas *et al.* (2012A e 2012B) demonstram que biodiesel cuja composição em ésteres se assemelha em número de carbonos aos constituintes do querosene de aviação comercial, 8 a 16 átomos de carbonos, são considerados apropriados para a produção de bioquerosene. Logo, o óleo extraído a partir das amêndoas de Macaúba apresenta-se como uma viável fonte de matéria-prima para a produção de biocombustível de aviação, visto que sua composição é constituída por 70,43% de ácidos graxos de cadeias carbônicas dentro referidas intervalo.

Tabela 3: Composição química em ésteres metílicos do óleo das amêndoas de macaúba determinado por CG-EM

Ésteres metílicos			Autor, 2017	Silva <i>et al.</i> , 2016	Hiane <i>et al.</i> , 2005
Cadeia carbônica	Nome	Massa	%		
C8:0	Caprilato de metila	158,0	4,65	3,31	5,96
C10:0	Decanoato de metila	186,0	4,98	2,80	1,79
C12:0	Laurato de metila	214,0	35,33	33,26	12,95
C14:0	Miristato de metila	242,0	14,23	9,55	9,49
C16:0	Palmitato de metila	270,0	11,24	10,39	12,62
C16:1	Palmitoleato de metila	---	---	0,33	2,29
C18:2	Linoleato de metilo	294,0	3,74	4,32	5,91
C18:1	Oleato de metila	296,0	20,56	33,29	40,17
C18:0	Estearato de metilo	298,0	5,28	2,34	6,58
EMCL(>C16:0)			29,55	2,34	6,58
EMCC (≤C16:0)			70,43	59,31	42,81
Insaturado			24,30	37,94	48,37

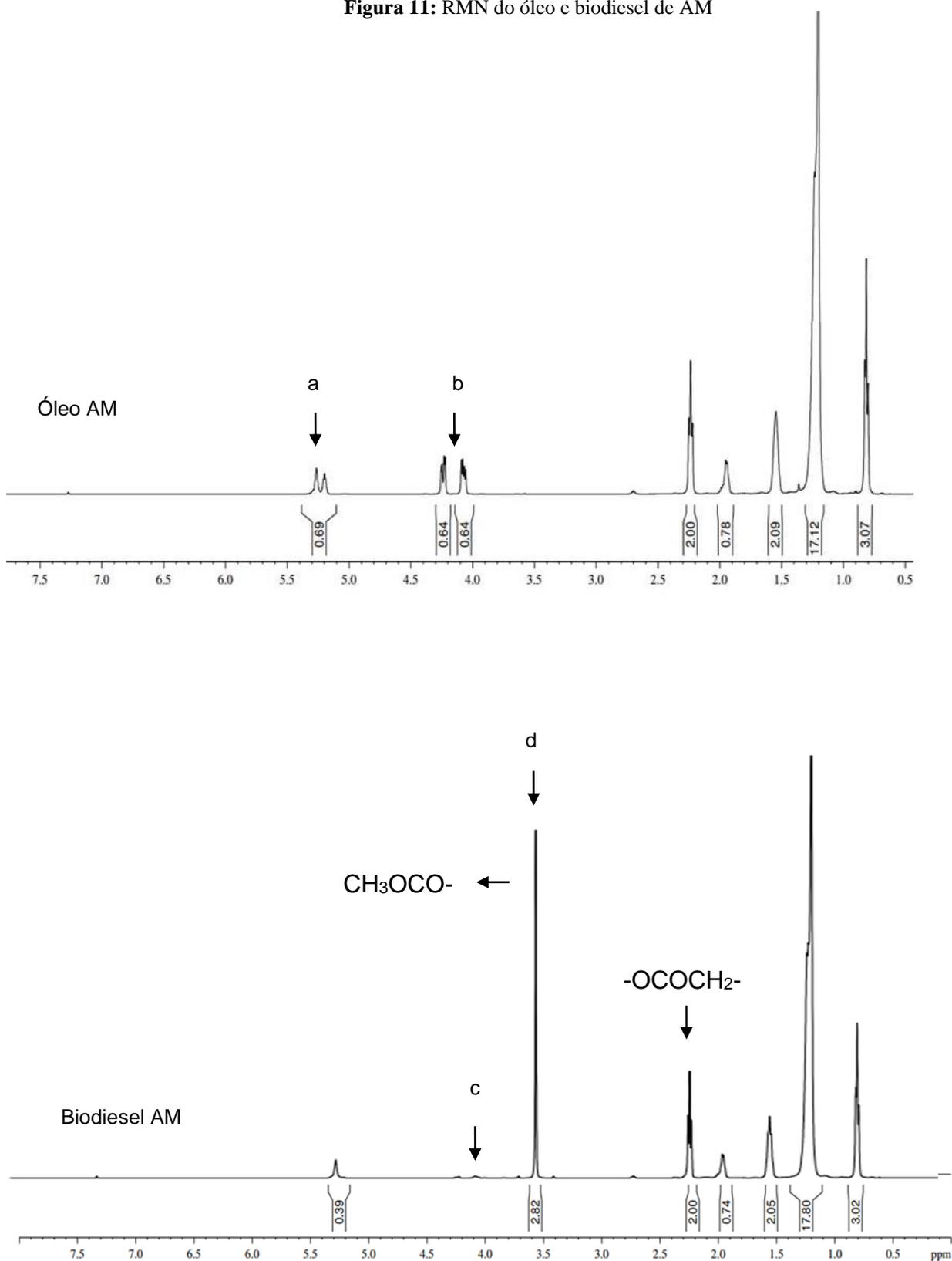
EMCL: Ésteres metílicos de cadeia longa; EMCC: Ésteres metílicos de cadeia curta.

Fonte: Autor, 2018.

5.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

A Figura 11 ilustra os espectros de RMN de ¹H das amostras de óleo e biodiesel metílico AM.

Figura 11: RMN do óleo e biodiesel de AM



(a) Duplete característico do óleo; (b) Característico do óleo; (c) Desaparecimento de “b” característico do biodiesel; (d) Singlete característico da conversão para o biodiesel. Fonte: Autor, 2018.

É possível observar um conjunto de sinais que atestaram a conversão de triacilglicerídeos em seus ésteres metílicos. Segundo Silva *et al.* (2014) há sinais que geralmente se observam nos espectros de RMN de ^1H de óleos vegetais, e que se repetem após a reação de transesterificação, ou seja, no biodiesel. Estes são listados na Tabela 4.

Tabela 4: Sinais de espectros de ^1H RMN de óleos vegetais.

Deslocamento químico (δ , ppm)	Próton correspondente
0,9	Grupo metílico terminal da cadeia linear
1,3–1,4	Grupos metílicos da cadeia linear
1,6–1,7	Grupos β -metílicos
2,0–2,1	Grupo metílico adjacentes a carbonos insaturados
2,3	Grupo α -metílico a carbonila
5,3–5,5	Hidrogênios de carbonos insaturados

Fonte: SILVA *et al.*, 2014.

As principais diferenças entre os espectros de RMN de ^1H do óleo e biodiesel (ésteres) AM são os sinais em δ_{H} 4,1-4,2 ppm e 3,6 ppm. O primeiro, um duplo dubleto característico de hidrogênios carbinólicos, representa os prótons metílicos da porção glicerol dos triglicerídeos do óleo. Já o segundo, um intenso singlete, é compatível com hidrogênios metoxílicos de ésteres metílicos predominantes no biodiesel. Portanto, ao analisar a Figura 1111 observou-se uma conversão dos triglicerídeos a ésteres metílicos por meio do desaparecimento dos sinais em δ_{H} 4,1- 4,2 ppm (c) e o aparecimento do pico em δ_{H} 3,6 ppm (d) característico do biodiesel.

A taxa de conversão do óleo em ésteres metílicos está relacionada com a intensidade do singlete em δ_{H} 3,6 ppm. Quanto maior a área deste pico maior será a taxa de conversão em ésteres metílicos.

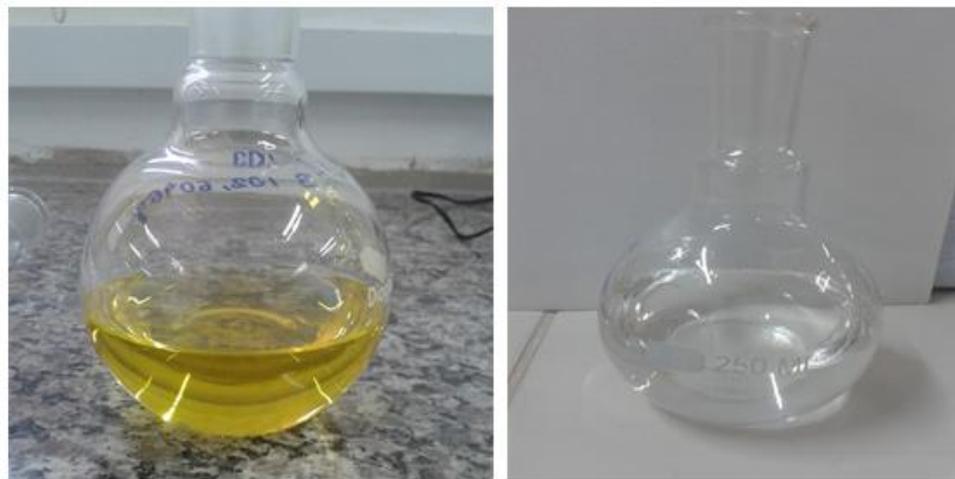
Utilizando a metodologia de Silva *et al.* (2014) foi possível determinar a pureza do biodiesel obtido através da Equação 4, apresentando um rendimento de conversão de 94% em ésteres metílicos (biodiesel AM) .

Rendimento bem superior aos obtidos por Navarro-Díaz *et al.*, (2014) e Santin *et al.*, (2017). Navarro- Díaz *et al.*, (2014) obteve um teor máximo de ésteres metílicos de 78,5% utilizando reações com metanol supercrítico (648 K, 15 MPa, proporção molar 1:30 de óleo/metanol). Já Santin *et al.*, (2017) alcançaram rendimentos de 75,2% através do uso de ultra-som no processo sem solvente de produção de biodiesel enzimático, usando óleo de macaúba como substrato (condições de 30 minutos de reação, relação molar de óleo/álcool de 1:9 e 132 W de potência de ultra-som).

5.5 Destilação do Biodiesel AM

A fração leve dos ésteres metílicos do biodiesel AM foi adquirida por destilação fracionada a vácuo, utilizando uma coluna de Vigreux. Os primeiros traços de vapor de destilado ocorreram em temperatura da manta de aquecimento de 150 °C, o topo da coluna a 100 °C e um vácuo de 700 mmHg. A continuidade da destilação apresentou variação de 150 °C a 210 °C para manta de aquecimento e 100 °C a 180 °C para o topo da coluna, com um vácuo de 700 mmHg. Portanto, o intervalo de ebulição do biodiesel AM encontra-se dentro da faixa de destilação do querosene de aviação (QAV-1), que varia entre 150 a 300 °C (Petrobras, 2014a).

Figura 12: Antes e depois da destilação do biodiesel



(a) Biodiesel A.M

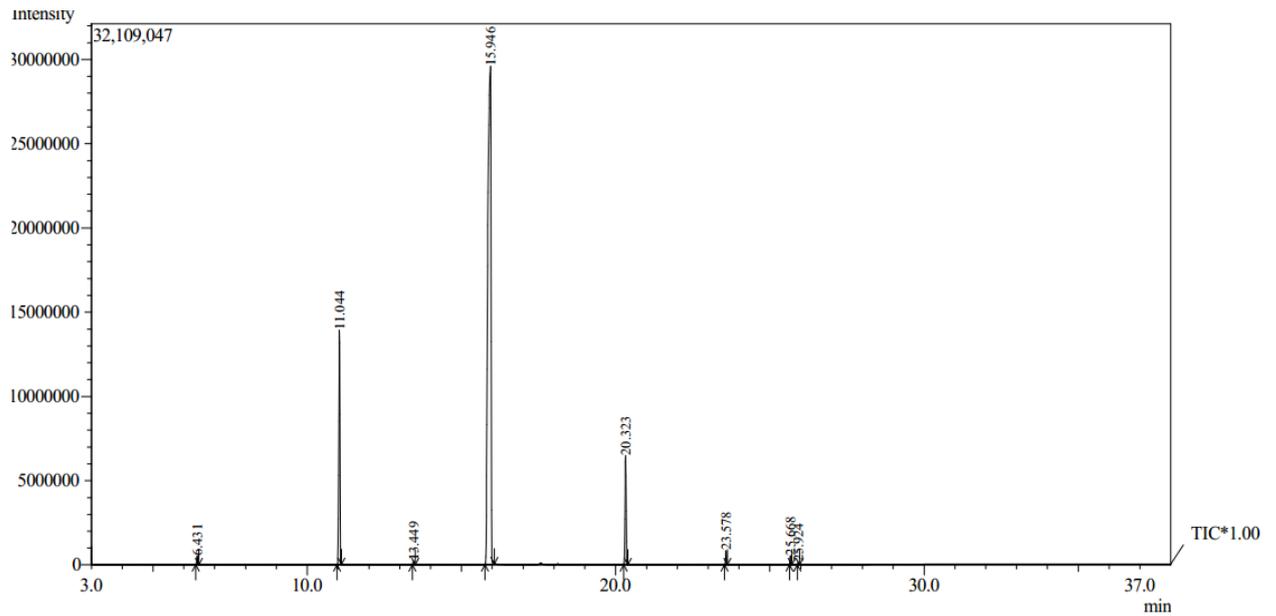
(b) Biodestilado A.M

Fonte: Autor, 2018.

O biodestilado AM apresentou um aspecto incolor e límpido (Figura 12b) com o rendimento de destilação correspondendo a 64,46% em rendimento mássico, durante o processo observou-se uma perda de 2,41% em relação ao peso inicial, muito provavelmente devido ao escape no sistema, dos ésteres mais voláteis.

5.6 Composição Química do destilado

O cromatograma CG-EM da fração destilada D2 está apresentado na Figura 13.

Figura 13: Cromatograma da fração destilada do biodiesel AM

Fonte: Autor, 2018.

A composição química do biodestilado é imprescindível para sua aplicação como bioquerosene. A fração biodestilada deve apresentar ésteres metílicos com cadeias carbônicas semelhantes às do querosene fóssil, com predomínio de C8 a C16.

Através do cromatograma da Figura 13 e dos espectros de massa correspondentes a cada pico foi possível elaborar a Tabela 5 com dados qualitativos e quantitativos da composição em ésteres metílicos do destilado AM.

Tabela 5: Composição quantitativa dos ésteres metílicos obtidos pelo fracionamento do biodiesel

BQAM			
Ésteres Metílicos			
Simbologia	Tipo	Massa Molar	%
C8:0	Caprilato de metila	158	0,40
C10:0	Caprato de metila	186	13,33
C11:0	Undecanoato de metila	200	0,19
C12:0	Laurato de Metila	214	79,02
C14:0	Miristato de metila	242	6,00
C16:0	Palmitato de metila	270	0,61
C18:1	Oleato de metila	296	0,35
C18:0	Estearato de metila	298	0,08
EMCL (>C16:0)			0,43
EMCC (≤C16:0)			99,55
Insaturado			0,35

EMCL: Ésteres metílicos de cadeia longa; EMCC: Ésteres metílicos de cadeia curta. Fonte: Autor, 2018.

Os dados apresentados anteriormente evidenciam que a fração destilada do biodiesel das amêndoas de Macaúba, contém presença majoritária de Laurato de metila (C12), com teor de 79,02%. Este corresponde a um aumento de 29,12% em relação ao biodiesel AM. Observou-se ainda uma concentração considerável de outros ésteres metílicos como Caprato de metila (C10) 13,33% e Miristato de metila (C14) 6,0%, além de quantidades traços de Caprilato de metila (C8), Undecanoato de metila (C11), Palmitato de metila (C16); Oleato de metila (C18:1) e Estearato de metila (C18).

Como esperado, o processo de destilação resultou em aumento na concentração de ésteres metílicos de cadeias curtas (mais voláteis) em relação ao biodiesel.

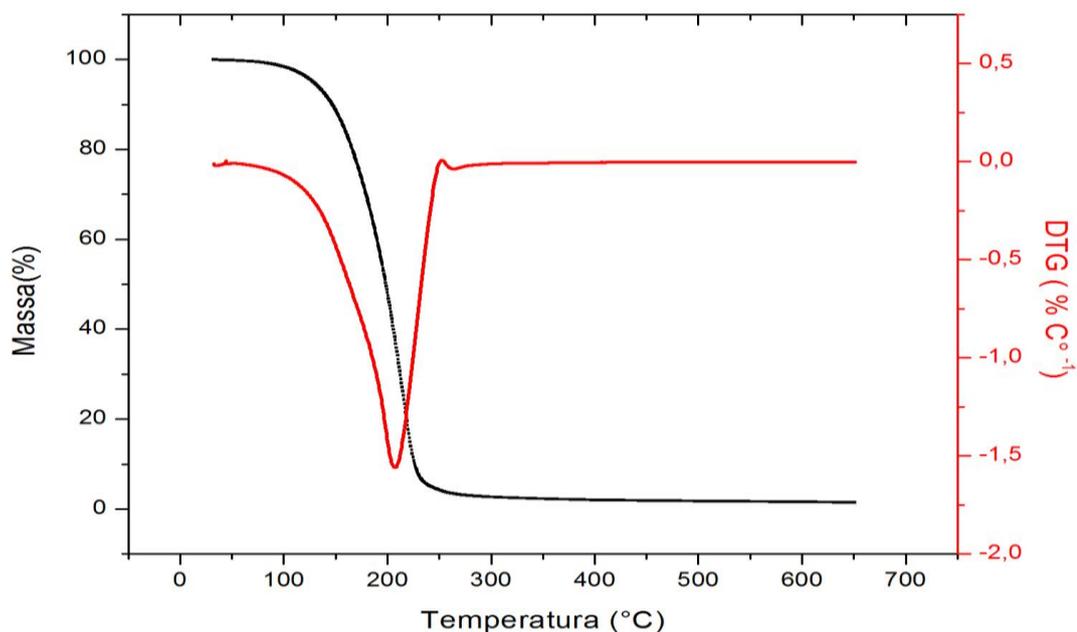
O percentual total de ésteres metílicos com cadeias \leq C16 aumentou de 70,43% no biodiesel para 99,55% no destilado. Já a concentração de ésteres de cadeia longa foi reduzida passando de 29,55% no biodiesel (Tabela 3) para 0,43% (Tabela 5) na fração destilada, além de uma redução drástica dos compostos de cadeias insaturadas, de 24,30% no biodiesel para 0,35% no destilado.

Os resultados demonstram que o produto da destilação do biodiesel AM apresenta predomínio de compostos com cadeias carbônicas semelhantes, em número de carbonos, aos encontrados em querosene de aviação fóssil. Além disso, o pequeno teor de compostos insaturados sugere uma boa estabilidade química do biodestilado. Apesar de sua composição não ser de hidrocarbonetos, mas de ésteres orgânicos, este poderá ser utilizado como blendas ou aditivo ao querosene de aviação comercial.

5.7 Análise térmica para o BQAM

A análise térmica tem sido utilizada na avaliação do comportamento oxidativo térmico de BQAM puro. As curvas TG e DTG para o destilado das amêndoas de Macaúba (BQAM) estão ilustradas na Figura 14.

Figura 14: Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de ar sintético a 40 mL/min e taxa de aquecimento de 30 °C/min BQAM



Fonte: Autor, 2018

As curvas TG/DTG do BQAM (Figura 14) mostra que a decomposição térmica ocorre predominantemente em uma única etapa de perda de massa. O composto é estável termicamente até a temperatura de 162,52 °C (T_{onset}), que foi determinada por extrapolação da linha de base horizontal a 1% de degradação com a sua interseção a tangente traçada no início da inflexão descendente da curva de peso (WAN NIK, ANI e MASJUKI, 2005). Essa perda inicial de massa foi associada principalmente a volatilização dos seus ésteres metílicos com baixo peso molar.

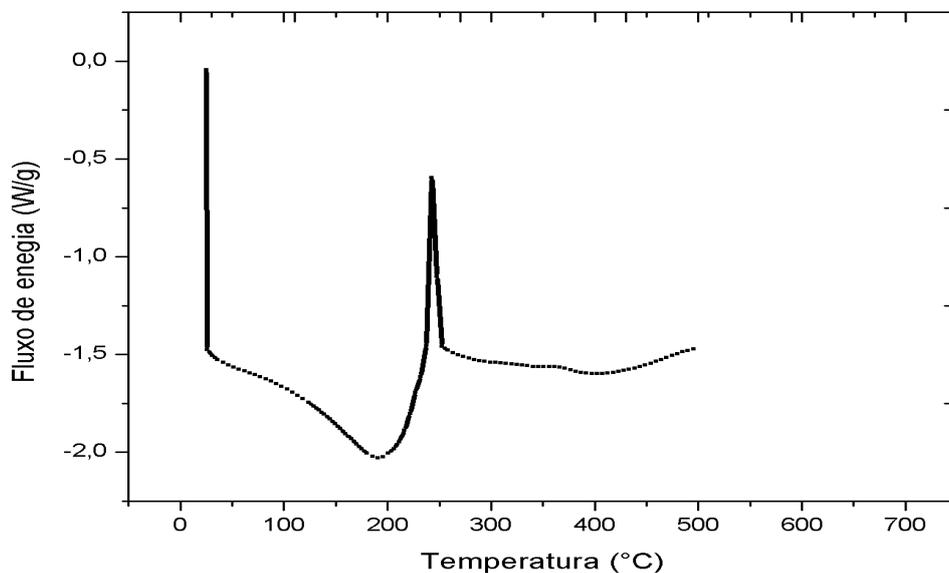
O fim do evento térmico, determinada pela extrapolação da linha base com tangente, ocorreu em 232,36 °C (T_{endset}) com perda de massa de aproximadamente 98,15% sugerindo a decomposição do material remanescente. Um resíduo equivalente a 1,43% foi observado a partir de 346,62 °C. Para melhor compreensão da degradação térmica e oxidativa da amostra, foram avaliadas as técnicas TG e DTG em conjunto (Figura 14). A curva DTG apresentou um único estágio de decomposição a 207,13 °C, onde a velocidade do evento foi máxima.

A estabilidade térmica está associada às estruturas químicas dos componentes da amostra, óleos com alta proporção de ácidos graxos insaturados tendem a serem menos estáveis do que os saturados (WAN NIK, ANI e MASJUKI, 2005). Pode-se considerar que o destilado BQAM apresenta boa estabilidade térmica, resultado concordante com sua composição química

determinada por CG-EM (Tabela 5) que revela quantidades elevadas de ésteres saturados, sendo Laurato de metila (79,02%) o majoritário.

Na curva DSC (Figura 15) verifica-se dois eventos térmicos, um endotérmico (pico descendente) e outro exotérmico (pico ascendente). O primeiro pode ser associado ao processo de volatilização dos ésteres metílicos da amostra, ocorrendo em 191,7 °C. Já em 243,4 °C o pico exotérmico possivelmente se refere à combustão dos gases de vaporização. A partir de 415,74 °C, a isoterma observada pode ser atribuída ao resíduo carbonizado.

Figura 15: Curvas DSC sob atmosfera de ar sintético a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min

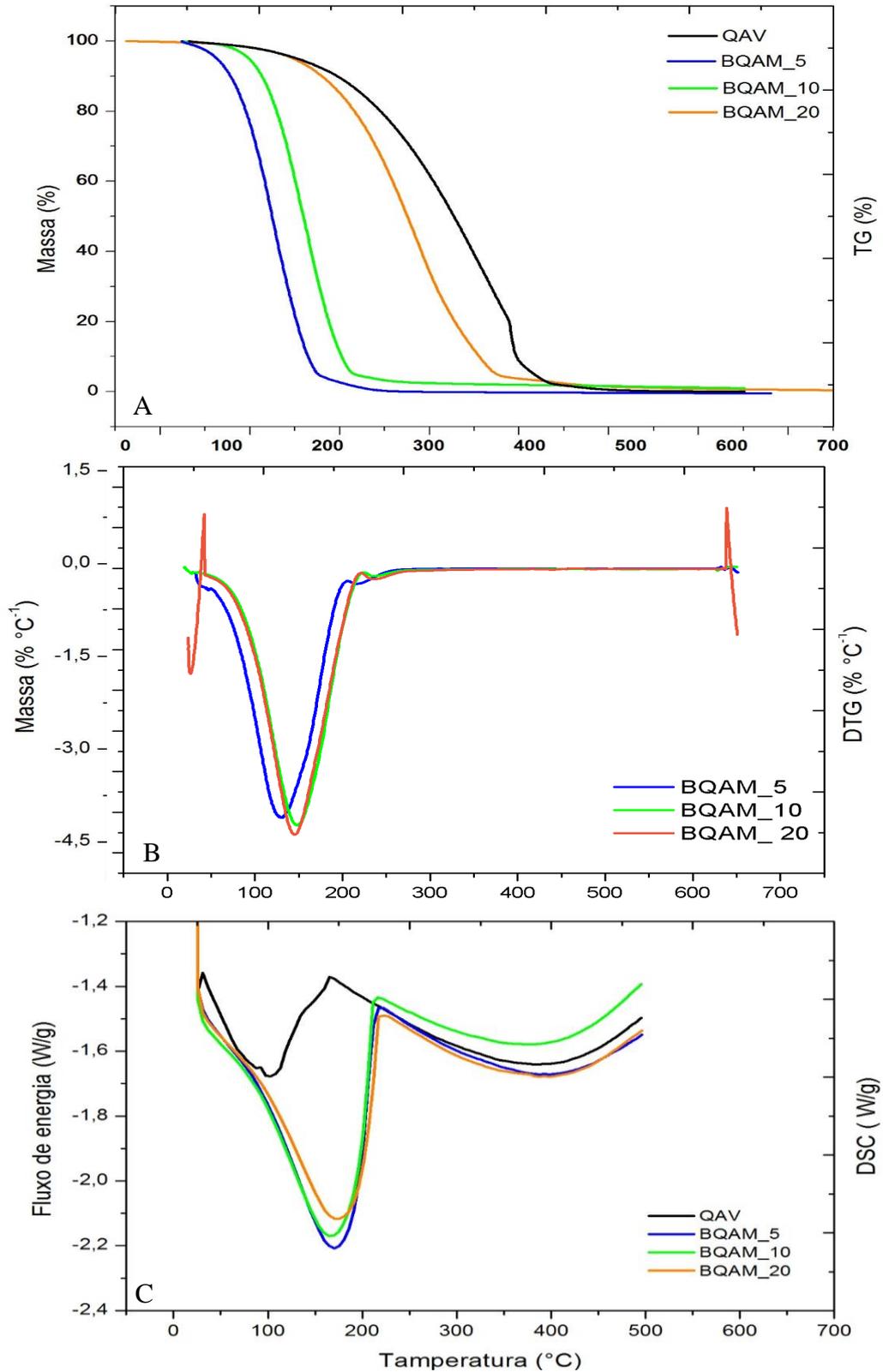


Fonte: Autor, 2018

5.8 Análise termogravimétrica para as blendas

A Figura 16 ilustra, separadamente, as curvas TG, DTG e DSC para o QAV (Querosene de Aviação) e as blendas com destilado BQAM (destilado puro). É possível observar, que o comportamento térmico do QAV é fortemente influenciado pelo BQAM, ficando bem evidenciado pelas três curvas.

Figura 16: Curvas TG (A)/DTG (B) obtidas em atmosfera de ar sintético a 40 mL/min e taxa de aquecimento de 30°C/min e curvas DSC (C) sob atmosfera de ar sintético a 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min para BQAM, querosene (QAV) e blendas de 5%, 10% e 20% v/v



Fonte: Autor, 2018.

Através das curvas TGs da Figura 16A foi possível observar dois estágios de decomposição para o QAV e apenas um estágio para blendas 5, 10 e 20% de BQAM. A partir da avaliação das curvas de TG verificou-se que houve uma redução significativa na temperatura inicial de degradação do QAV após a adição do BQAM. Entretanto, observou-se que a T_{onset} das blendas aumentaram conforme a proporção de BQAM no QAV, possivelmente devido a menor volatilidade dos ésteres metílicos em relação aos hidrocarbonetos parafínicos encontrados no querosene, expressando temperaturas iniciais de degradação de 106,46 °C, 137,47 °C e 204,29 °C para as amostras BQAM_5, BQAM_10, BQAM_20, respectivamente. Isso também foi verificado com as T_{endset} (Tabela 6). As curvas TGs mostraram resíduos de 0,22% para o QAV a partir de 467,34 °C, enquanto para as blendas foram de 0,36% (255,49 °C), 2,13% (320,04%) e 1,13% (483,12 °C), respectivamente para BQAM_5, BQAM_10 e BQAM_20.

Tabela 6: Temperaturas de degradação térmica das blendas

Amostras	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Tendset (°C)
QAV	234,26	---	417,86
BQAM_5	106,46	129,51	185,34
BQAM_10	137,73	145,70	219,78
BQAM_20	204,29	150,46	349,87

T_{onset} e T_{endset} : temperaturas iniciais e finais de degradação, respectivamente expressas pelas curvas TG; $T_{\text{máx}}$: temperatura de máxima velocidade de degradação ($T_{\text{máx}}$) expressa pelas curvas DTG.

Para as curvas DTGs da Figura 16B partir das curvas TG/DTG realizadas para as blendas com QAV observou-se que todas apresentaram comportamento térmico semelhante ao do BQAM puro, mas com temperatura de máxima velocidade de perda de massa inferiores ($T_{\text{máx}}$) (Tabela 6), como previsto devido à presença de QAV, essa única perda de decomposição térmica é referente à volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos e outros componentes constituintes da amostra, como os ésteres metílicos. Observa-se, ainda a quantidade gerada do resíduo não é afetada com a adição de maiores proporções de BQAM nas misturas e que esta adição colabora para redução da estabilidade térmica dos resíduos.

Analisando as curvas DSC (Figura 16C) pode-se notar que as perdas de massa são endotérmicas e que não há uma mudança drástica no formato da curva de calorimetria exploratória para todas as amostras. Diferentemente do BQAM puro, que apresentou um pico endo e outro exotérmico (Figura 16), as blendas e o QAV mostram dois eventos endotérmicos,

com um mínimo da curva em baixas temperaturas associadas à evaporação de substâncias voláteis e um segundo, com variação irrelevante para todas as amostras, em elevadas temperaturas de aproximadamente 390 °C, provavelmente associados à degradação dos componentes residuais do material.

Comparando as curvas DSC do QAV e das blendas foi possível inferir que a presença de BQAM aumentou a energia absorvida para a volatilização do combustível. A mistura BQAM_5 volatiliza-se praticamente nas mesmas temperaturas do BQAM_10 e BQAM_20, apresentando pontos de volatilização de 169,5, 168,5 e 173,2 °C, respectivamente. O QAV promove uma primeira queda endotérmica com temperatura de volatilização a 100,44 °C, temperatura essa menor que os picos DSC endotérmicos das blendas.

5.9 Características físico-químicas do BQAM

Os resultados da caracterização físico-química do Bioquerosene das amêndoas de Macaúba (BQAM) são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Caracterização físico-química do BQAM

Paramêtros	BQAM	Norma RANP 38/2011
Cor e aspecto	Claro, límpido e incolor	Claro, límpido e isento de água não dissolvido e material sólido à temperatura ambiente.
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,0390	0,015
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	871,5	775-840
Viscosidade cinemática a -20°C (mm ² /s) por extrapolação	4, 31	8,0
Viscosidade cinemática a 15°C (mm ² /s)	3,34	---
Viscosidade cinemática a 20°C (mm ² /s)	3,19	---
Viscosidade cinemática a 100°C (mm ² /s)	0,97	---
Estabilidade Oxidativa (h)	7,59	---
Ponto de congelamento (C°)	- 19,64	- 47,0

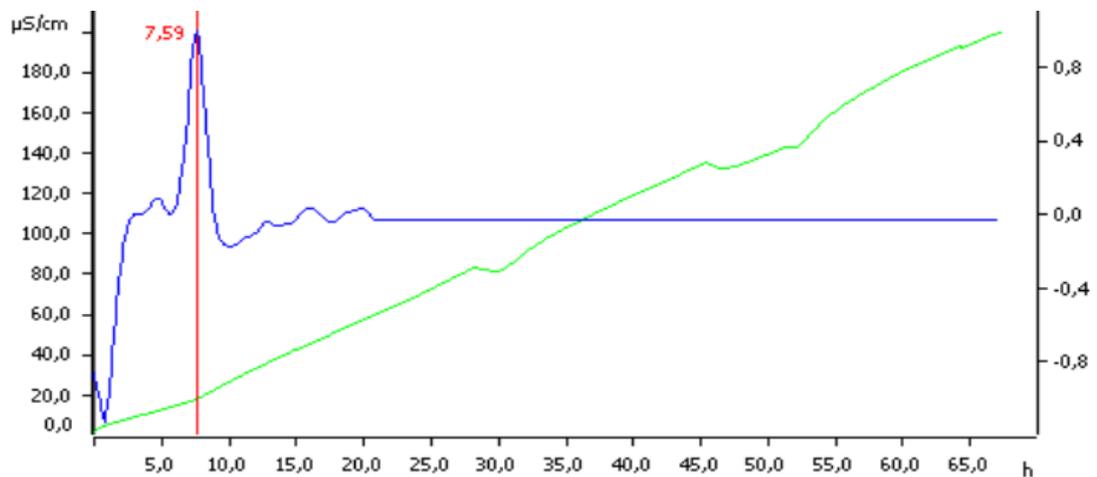
Fonte: Autor, 2018.

A partir da Tabela 7, é possível observar o aumento da acidez do BQAM, o que era esperado devido o processo de desilação e o tempo de aquecimento para sua obtenção. Este resultado, 0,039 mg de KOH/g, se encontra estreitamente superior ao valor de orientação de 0,015 mg de KOH/g. Contudo, verificou-se que a acidez se aproxima de Llamas *et al.* (2012) 0,033 mg de KOH/g, enquanto o valor obtido por Oliveira *et al.* (2017) 0,20 mg de KOH/g foi consideravelmente maior.

A estabilidade à oxidação representa um importante requisito de desempenho para as aeronaves a jatos. Para este ensaio, foi aplicado o método Rancimat, especificado na norma europeia EN14214 para o biodiesel. O método Rancimat foi realizado em busca de avaliar o comportamento da amostra, sobre o processo acelerado de oxidação, mesmo não sendo certificado pela norma da aviação ASTM D3412, que exige a estabilidade térmica a 260 °C.

Podemos observar (Figura 17) que o tempo de indução para o BQAM foi de 7,59 horas. Este resultado vai de encontro à composição química de esteres metílicos (FAME) altamente saturados do BQAM. É preciso salientar que o material sofreu uma etapa de aquecimento para a sua destilação e tal processo contribui para degradação oxidativa do material.

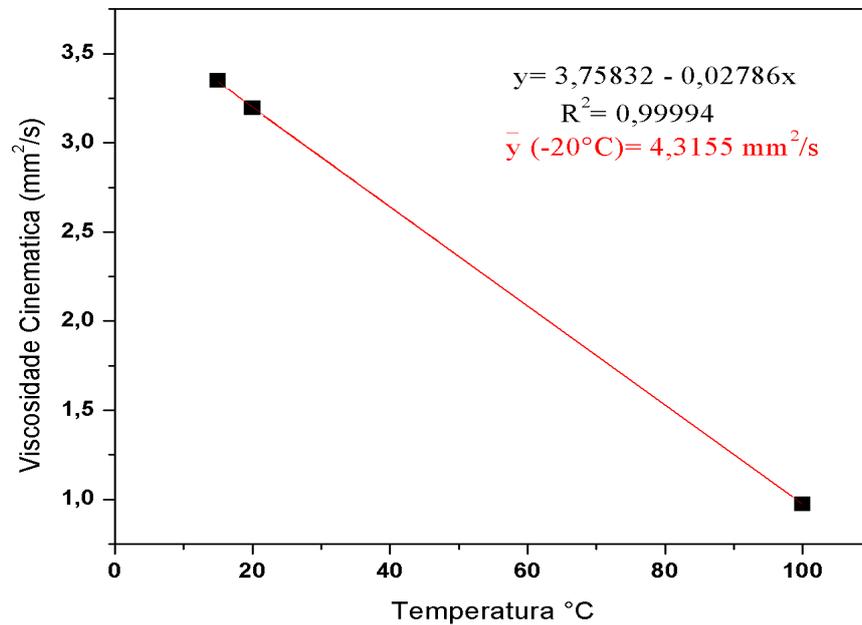
Figura 17: Estabilidade a Oxidação do BQAM.



Fonte: Autor, 2018.

As propriedades relacionadas com o combustível, incluindo a massa específica, o ponto de congelamento e a viscosidade, foram medidas para avaliar o potencial do combustível. A massa específica tende a aumentar com o número de carbonos e com a ramificação da cadeia. O biocombustível derivado das amêndoas de Macaúba apresentou uma massa específica de 871,5 Kg/m³ a 20°C, estando dentro da faixa estabelecida, 771,3 - 836,6 Kg/m³, pela ASTM e ANP.

Na Tabela 7 é possível verificar o comportamento da viscosidade cinemática a 15, 20 e 100 °C. Através de um gráfico (Figura 18) de temperatura versus viscosidade cinemática, em uma dada concentração fixa, foi possível estimar a viscosidade a -20 °C por extrapolação. A regressão linear, expressa na Figura 18, mostra a equação da reta ($y = 3,75832 - 0,0278 x$), onde x é a temperatura do bioquerosene e y a viscosidade cinemática. Pelo coeficiente de linearidade, $R=0,99994$, observa-se uma boa relação linear entre temperatura e viscosidade.

Figura 18: Regressão da Viscosidade Cinemática a - 20 °C do BQAM

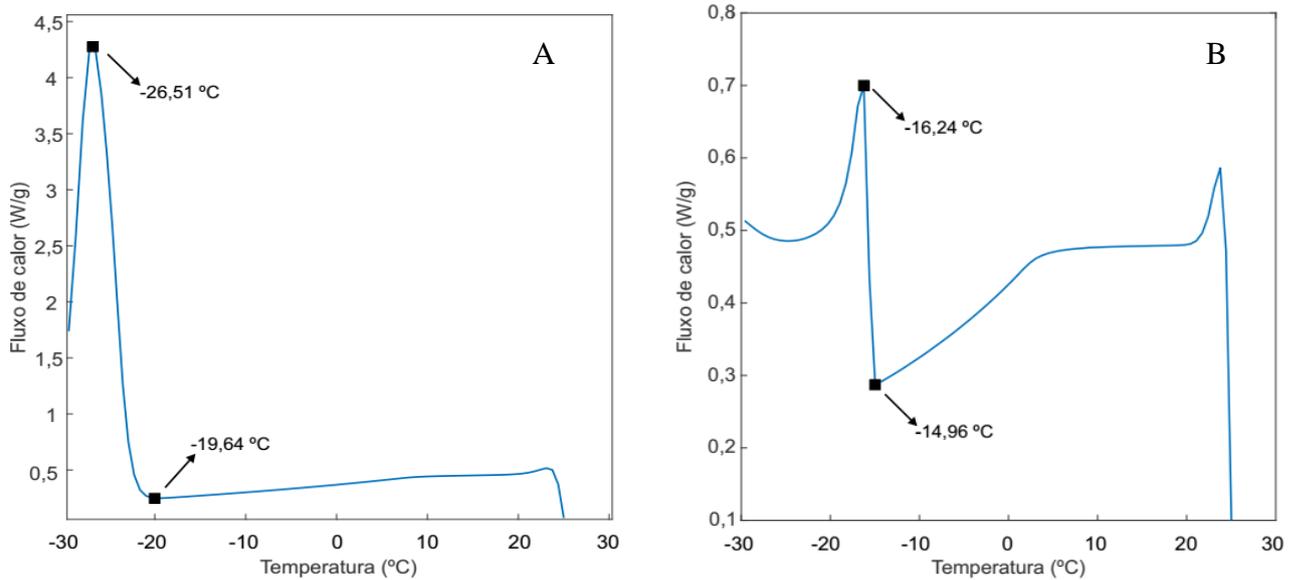
Fonte: Autor, 2018.

A partir da regressão da reta obtemos uma viscosidade cinemática de 4,3155 mm²/s do BQAM, portanto, em conformidade com a especificação exigida (8,0 mm²/s).

A temperatura do combustível no tanque da aeronave cai bastante durante o vôo, sendo influenciada pela velocidade, altitude e a duração do voo da aeronave (ASTM, D2386 - 15e1). Por esse motivo, o ponto de congelamento do combustível deve ser suficientemente baixo para evitar formações de cristais nas turbinas. As curvas DSC são úteis para avaliar as temperaturas de congelamento dos produtos.

A Figura 19A mostra o resultado do DSC do biodestilado das amêndoas de Macaúba (BQAM) com seu respectivo T_{onset} (temperatura inicial da cristalização da amostra). O pico exotérmico para BQAM se iniciou em -19,64 °C (T_{onset}), sendo mais pronunciado (sugerindo maior liberação de energia) e em temperaturas mais baixas do que o seu respectivo material de partida, BAM (B) com T_{onset} de -14,96 °C. A redução da T_{onset} do BQAM vai de encontro ao aumento da proporção de ésteres de cadeias saturadas mais curtas (menores ou iguais a C16:0) devido a destilação do biodiesel.

Figura 19: Curvas DSC de (A) biodestilado BQAM e (B) biodiesel BAM sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Fonte: Autor, 2018.

Os resultados acima se mostraram satisfatórios em comparação com os relatados em estudos recentes de Oliveira *et al.* (2017), que utilizaram uma rota equivalente para o óleo de babaçu e encontrando uma T_{onset} mínima de $-10,03\text{ }^{\circ}\text{C}$, e Silva, Cardoso e Passa *et al.* (2016) utilizando a mesma matéria-prima (amêndoas de Macaúba) em rota metálica, com uma T_{onset} de $-6,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já Sousa, Cardoso e Passa *et al.* (2016) em outro trabalho usando o óleo de palma, também rico em ácido láurico, encontraram uma T_{onset} de $7,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, acima dos resultados obtidos aqui.

5.10 Características físico-químicas das blendas

No Brasil o biocombustível de aviação pode ser utilizado voluntariamente em mistura com o querosene fóssil (QAV) em até 50% em volume, se este for do tipo SPK (Synthesized Paraffinic Kerosine) e 10% em volume se for SIP (Synthesized Iso Paraffinic) (ANP, 2016). Atendendo às regras internacionais, seguindo parâmetros e percentuais estabelecidos pela resolução da ANP foram preparadas e avaliadas misturas de 5, 10 e 20% de bioquerosene BQAM com combustível fóssil de aviação QAV.

A produção de biocombustível por destilação do biodiesel gera resíduo, uma fração de fundo, cujas propriedades físico-químicas também foram analisadas, visando o seu aproveitamento na cadeia dos biocombustíveis, sendo uma alternativa em misturas com o biodiesel ou até mesmo com o diesel fóssil.

A Tabela 8 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas das misturas biodestilado/querosene, em termos de índice de acidez, massa específica, viscosidade cinemática, fluidez e ponto de congelamento, a fim de verificar a conformidade com a norma ANP N° 38/2011, para querosene de aviação. Também estão expressos os mesmos parâmetros para a fração de fundo para verificação da conformidade com a norma ANP N° 45/2014.

Tabela 8: Características físico-químicas das blendas/fração de fundo

Características	Unidade	QAV	BQAM-5	BQAM-10	BQAM-20	FRAÇÃO DE FUNDO
Índice de Acidez	(mgOH/g)	0,0193	0,0193	0,0193	0,0193	0,6399
Massa específica a 15 °C	(kg/m ³)	793,4	799,7	801,2	809,4	882,9
Massa específica a 20 °C	(kg/m ³)	789,5	793,7	797,6	805,5	878,0
Viscosidade cinemática a -20°C por extrapolação	(mm ² /s)	2,56	2,65	2,74	2,95	--
Viscosidade cinemática a 15°C	(mm ² /s)	1,79	1,85	1,90	2,02	9,61
Viscosidade cinemática a 20°C	(mm ² /s)	1,64	1,69	1,74	1,86	8,03
Viscosidade cinemática a 40°C	(mm ² /s)	1,21	1,25	1,27	1,34	4,89
Viscosidade cinemática a 100°C	(mm ² /s)	0,63	0,63	0,65	0,68	1,81
Fluidez	(°C)	- 57,0	- 48,0	- 42,0	- 30,0	6,0
Ponto de congelamento	(°C)	< - 30	< - 30	< - 30	< - 30	1,06

Fonte: Autor, 2018.

5.10.1 Índice de Acidez

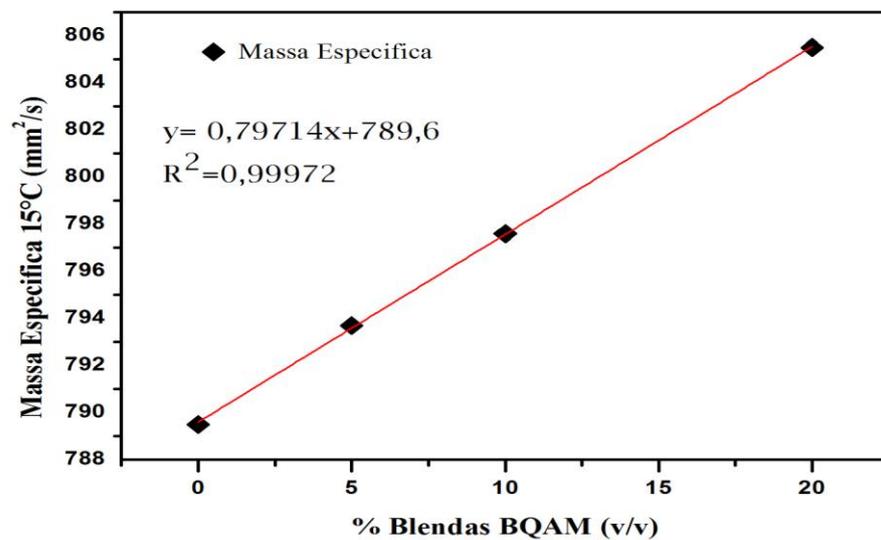
Conforme, a Tabela 8 pôde-se perceber que o comportamento do QAV e das blendas BQAM/QAV em relação ao ensaio de índice de acidez, não sofreu nenhuma alteração, sendo possível, verificar a não conformidade com a especificação de qualidade (0,015 mg KOH/g).

No ensaio para a fração de fundo foi possível verificar um aumento do índice de acidez (0,6399 mg KOH/g), já esperado em virtude do processo de aquecimento do material, uma vez que a norma para o biodiesel estabelece 0,50 mg KOH/g. Contudo, é visível que os valores obtidos em comparação com a norma não são tão discrepantes, logo após o tratamento, esse resíduo possa vir a se enquadrar as necessidades do combustível diesel.

5.10.2 Massa específica

Na Tabela 8 também foi possível verificar o comportamento das blendas em relação a massa específica a 20 °C, sendo os resultados também apresentados na Figura 20.

Figura 20: Variação da massa específica a 15 °C para as blendas BQAM



Fonte: Autor, 2018.

Como exposto, a massa específica de todas as misturas, numa proporção de até 20% encontram-se dentro do limite estipulado pela norma ANP 38/2011, que estipula um intervalo de 771,3 - 836,6 kg.m⁻³. Uma relação linear entre a proporção de BQAM e a massa específica foi observada para as blendas (Figura 20), sendo possível prever seu enquadramento com o acréscimo de novas frações.

Para a fração de fundo a massa específica a 15 °C (882,9 kg.m⁻³) e a 20 °C (878,0 kg.m⁻³) se enquadraram na norma estabelecida para o biodiesel, que determina limites entre 850 e 900 kg.m⁻³.

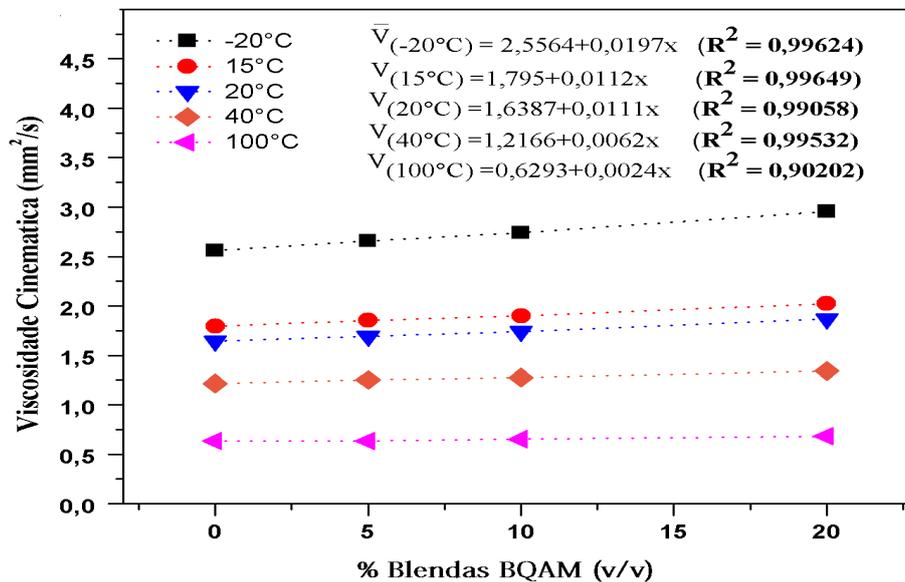
5.10.3 Viscosidade Cinemática

A Figura 21 relaciona por regressão linear a viscosidade cinemática e o teor de BQAM nas blendas, em diferentes temperaturas (15, 20, 40 e 100 °C). A partir destas estimou-se a

viscosidade cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por extrapolação, de acordo com a ASTM D341-17 (2017). A linearidade estimada pelos valores R^2 , 0,9962 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), 0,9964 ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$), 0,9905 ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), 0,9953 ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$), e 0,9020 ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), mostra que o modelo também foi quantitativamente satisfatório para prever as viscosidades das misturas para o intervalo de temperatura exigido pela norma, a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Conforme a Figura 21 a viscosidade cinemática aumenta com o teor de BQAM, em todas as temperaturas estudadas, além de cumprirem com os padrões internacionais estabelecidos pela ASTM D1655 ($< 8\text{ mm}^2/\text{s}$).

Figura 21: Regressão da Viscosidade Cinemática a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ das blendas BQAM



Fonte: Autor, 2018.

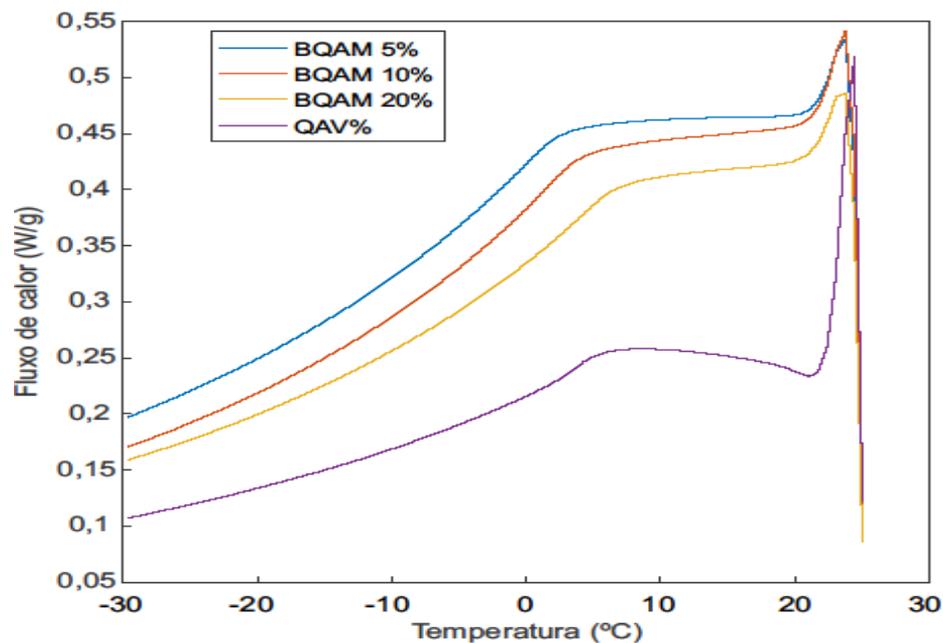
É importante ressaltar que, todas as amostras destiladas sofreram diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, e esse fato pode ser explicado pela redução das forças intermoleculares (HASSAN; HOBANI, 1998).

Com relação ao resíduo de fundo a viscosidade foi avaliada em relação a normatização para biodiesel (ANP 45/2014), que estipula viscosidade a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto a europeia EN 14214 a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se pela Tabela 8 que a viscosidade cinemática a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ se encontrou dentro da faixa exigida ($3,0 - 6,0\text{ mm}^2/\text{s}$), $4,89\text{ mm}^2/\text{s}$, pela norma brasileira. Entretanto, para a norma europeia a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ esse parâmetro se mostrou bem acima do que se é exigido ($3,0 - 5,0\text{ mm}^2/\text{s}$), apresentando $9,61\text{ mm}^2/\text{s}$.

5.10.4 Ponto de Congelamento

A Figura 222 ilustra às curvas DSC para o querosene de avião puro sem aditivos (QAV) e para as misturas com 5, 10 e 20% v/v (BQAM). O equipamento utilizado não foi capaz de registrar valores abaixo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo a T_{onset} não pôde ser detectada. Porém, pode-se afirmar que o ponto de congelamento para todas as amostras está abaixo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, ressalva-se que todas as proporções propiciaram um ponto de congelamento que possivelmente seja próximo ao do combustível comercial para jatos ($-47\text{ }^{\circ}\text{C}$).

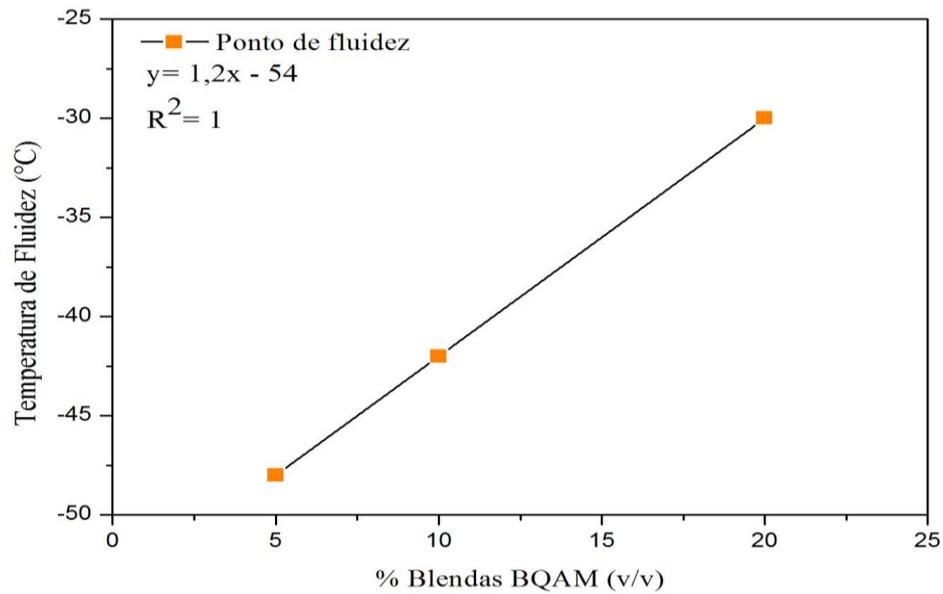
Figura 22: Curvas do DSC das blendas e QAV sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento de $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Fonte: Autor, 2018.

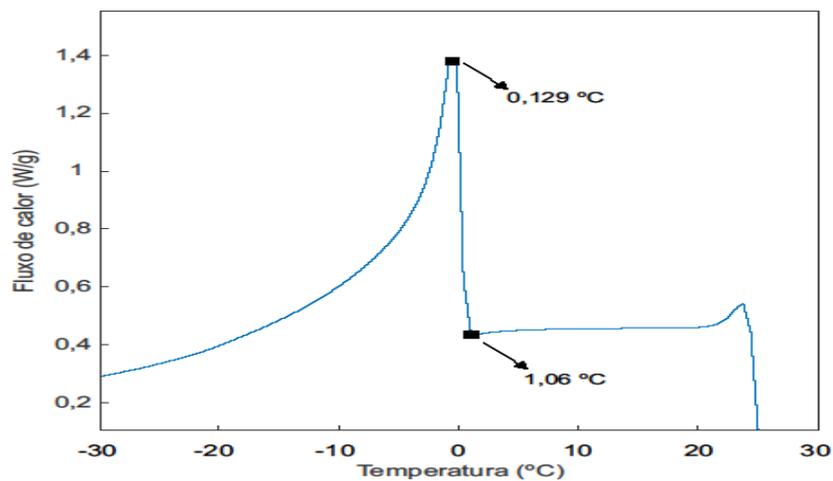
Como alternativa verificou-se o comportamento do fluxo a frio das blendas pelo teste do ponto de fluidez, o mesmo utilizado para análise de biodiesel. O ponto de fluidez é a menor temperatura, com reduções de $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura, para a amostra fluir com resfriamento até sua superfície permanecer imóvel (ponto de congelamento) por 5 segundo.

Contastou-se a partir da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**3, que os pontos de congelamento das misturas aumentam com a proporção de BQAM. Assumindo que o ponto de fluidez tem comportamento semelhante ao ponto de congelamento, apenas a blenda 5% se enquadrou nas especificações do Jet-A1 ($-47\text{ }^{\circ}\text{C}$). Já a blenda 10% atendeu às especificações do Jet A ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), embora por uma margem acima.

Figura 23: Variação do ponto de fluidez para BQAM

Fonte: Autor, 2018.

Salienta-se que o ponto de fluidez não é um teste específico para combustíveis de avião, entretanto, serve de indicação para as propriedades de fluxo a frio das misturas.

Figura 24: Curva DSC da fração de fundo sob atmosfera inerte a 50 mL/min e taxa de resfriamento -10 °C/min

Fonte: Autor, 2018.

Para o resíduo do destilado a T_{onset} foi de 1,06 °C (Figura 24) e a fluidez de 6,0 °C (Tabela 8). A norma não estabelece e nem exige um valor fixo para o biodiesel, mas tal parâmetro deve ser avaliado e anotado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi verificada a viabilidade da produção de biocombustível de aviação derivado do óleo das amêndoas de Macaúba, na sua forma *in natura*, através da transesterificação metanólica alcalina e destilação fracionada a vácuo, e posterior uso na forma de blendas nas proporções de 5, 10 e 20% com querosene fóssil.

A caracterização físico-química do óleo das amêndoas de Macaúba, com rendimento mássico de 40,78%, revelou que este se enquadrava nos limites recomendados pela literatura para o índice de acidez (0,1146 mg KOH/g), índice de iodo (23,18 g I₂/100g) e índice de peróxido (9,10 meq/Kg), corroborando para uma reação de transesterificação eficiente.

A caracterização físico-química do biodiesel, rendimento de 94%, mostrou enquadramento perante os padrões da RANP N° 45/2014 para o índice de acidez, iodo, e estabilidade oxidativa. Contudo, a massa específica e viscosidade cinemática ficaram fora dos limites, o que mostra a necessidade da mistura com diesel mineral.

O destilado do óleo extraído das amêndoas de Macaúba apresentou um aspecto incolor e límpido, com rendimento mássico de 64,46%. Sua temperatura de corte variou entre 60 e 150 °C, com intervalo de ebulição dentro da faixa de destilação do querosene de aviação JET A-1, 150 a 300 °C.

O destilado BQAM resultou em um produto com 99,55% de ésteres de cadeias curtas (C8 - C16) e apenas 0,35% de insaturados, sendo Laurato de metila o componente majoritário, confirmando ser uma matéria-prima de grande potencial para produção de combustível de aviação, devido à composição química ser semelhante em número de carbonos ao do querosene de aviação comercial.

A partir da análise termogravimétrica, observa-se que o BQAM apresentou temperatura inicial de decomposição em torno de 162,52 °C. As curvas TG/DTG realizadas para as blendas observou-se que todas apresentaram comportamento térmico semelhante, degradaram-se em temperaturas iniciais acima de 106 °C, gerando pouca quantidade de resíduo.

As blendas bioquerosene de amêndoas de Macaúba/querosene fóssil cumpriram as especificações ASTM D1655-18 cor, massa específica, viscosidade cinemática, com exceção do ponto de congelamento observado apenas para 5 e 10%. Com os resultados preliminares conclui-se que seja viável a mistura BQAM com Jet-A1 comercial até 10%.

A caracterização físico-química para o resíduo da destilação mostrou uma acidez (0,6399 mg KOH/g) acima da norma (0,50 mg KOH/g). É necessária uma caracterização mais aprofundada para se afirmar a viabilidade do resíduo de destilação com fins para adição ao diesel fóssil. Contudo, tais resultados são animadores, pois mesmo submetido a constantes aquecimentos se mostrou na margem do que a norma estipula.

Desta maneira, as amêndoas de Macaúba se destacam como uma relevante fonte de matéria-prima para a produção de dois tipos de combustíveis renováveis: o biodiesel, já consolidado no Brasil, e o bioquerosene de aviação, um produto ainda em consolidação e com grande potencial de mercado.

REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis de Aviação**. 26 out. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biocombustiveis-de-aviacao>> Acesso em: 18 jan. 2018.
- ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F.. **Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: EMBRAPA - CPAC**, p.464, 1998.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623-2630, dec. 2008.
- AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY. **Official Method Cd 8-53: Peroxide value Acetic Acid – Chloroform Method**, 2p, 2003.
- AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY. **Official Method Tg 1a-64: Iodine value of fatty acids, Wijs Method**, 3p, 2003.
- ASTM D130-12, **Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- ASTM D1322-15e1, **Standard Test Method for Smoke Point of Kerosine and Aviation Turbine Fuel**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM D1840-07, **Standard Test Method for Naphthalene Hydrocarbons in Aviation Turbine Fuels by Ultraviolet Spectrophotometry**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- ASTM D2386-15e1, **Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM D3241-16, **Standard Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM D341-17, **Standard practice for viscosity temperature charts for liquid petroleum products**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.
- ASTM D3948-14 **Standard Test Method for Determining Water Separation Characteristics of Aviation Turbine Fuels by Portable Separometer**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- ASTM D4419-90, **Standard Test Method for Measurement of Transition Temperatures of Petroleum Waxes by Differential Scanning Calorimetry (DSC)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM D4529-01, **Standard Test Method for Estimation of Net Heat of Combustion of Aviation Fuels**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

ASTM D5950 – 14, **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Robotic Tilt Method)**. ASTM International, West Conshohocken p. 1-5, 2014.

ASTM D7566-17b, **Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM D97 – 17a, **Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products**. ASTM International, West Conshohocken p. 1-7, 2017.

ASTM. D445 – 15a, **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ATAG – Air Transport Action Group. **Powering the Future of Flight: The six easy steps to growing a viable aviation biofuels industry**. Geneva-Suíça, p 1-18, abr. 2011.

ATAG – Air Transport Action Group. **Aviation benefits beyond borderys global summary**. p.8, jun. 2016.

BAENA-ZAMBRANA, S.; REPETTO, S. L.; LAWSON, C. P.; LAM, J.K-W. . Behaviour of water in jet fuel – a literature review. **Progress in Aerospace Sciences**.v. 60, p. 35–44, jul. 2013.

BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SHAFIE, A.; ISMAIL, R. A.; HAMDAN, H. Blended aviation biofuel from esterified Jatropha curcas and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 911-916, nov. 2013.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P de. **Oleaginosas Potenciais do Nordeste para a Produção de Biodiesel**. EMBRAPA ALGODÃO, Campina Grande, 2007. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/277417/1/DOC177.pdf>> Acesso: 28 Set. 2017.

BOUAID, A.; MARTINEZ. M.; ARACIL. J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v.86, p. 2596-2602, nov. 2007.

BRASIL, MINAS GERAIS. **Lei nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=239745>> Acesso em: 01 Abr. 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **ANP nº 38, de 28.7.2011 - DOU 29.7.2011**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 10 Ago. 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014**
Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45--2014>> Acesso em: 10 Ago. 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **RESOLUÇÃO ANP nº 63, de 5.12.2014 – DOU 8.12.2014**. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=278197>> Acesso em: 10 Ago. 2017.

BRASIL. **Portaria MDA nº 337, de 18/09/2015**. 2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=303619>> Acesso em: 10 Ago. 2017.

- BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**, 2. ed. rev. - São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2008.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, p.207, 2003.
- CGEE – CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Biocombustíveis aeronáuticos: progressos e desafio. **Série Documentos técnicos**, Brasília, n. 8, p 1-55, nov. 2010.
- CHEVRON GLOBAL AVIATION. **Aviation Fuels Technical Review**. Houston, TX: Chevron Products Company, p. 1-90, 2007.
- CHUCK, C. J.; DONNELLY, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. **Applied Energy**, v. 118, p 83-91, abr. 2014.
- CIPRIANI, J. Produtores investem na versatilidade da Macaúba em Minas Gerais. **Jornal Estado de Minas Agropecuário**. jul. 2017. Disponível em: < https://www.em.com.br/app/noticia/agropecuario/2017/07/17/interna_agropecuario,884323/produtores-investem-na-versatilidade-da-macauba-em-minas-gerais.shtml> Acesso em: 05 Abr. 2017.
- CODEX ALIMENTARIUS - Food and Agriculture Organization / Organização Mundial da Saúde FAO/OMS. **Codex Standard for named vegetable oils Codex Stan 210 - 1999**. 1999. Disponível em: < http://mvo.nl/media/voedselveiligheid/codex_standard_named_vegetable_oils.pdf>.Acesso em: 15 Out. 2017.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjuntura Mensal, Macaúba**, Dez. 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_01_23_17_14_02_conjuntura_macauba_dezembro_de_2016_final.pdf> Acesso em: 05 Abr. 2017.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Preços Mínimos – PGPM**, 2017. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=540&t=>> Acesso em: 05 Abr. 2017.
- CRC – Coordinating Research Council. **Handbook of aviation fuel properties**. INC. 3a ed, p 1-122, dec. 2004.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. **Química Nova**, Ribeirão Preto, v. 32, p.776-792, abr. 2009.
- DAVIDSON, C.; NEWES, E.; SCHWAB, A.; VIMMERSTEDT, L. National Renewable Energy Laboratory - NREL. **An Overview of Aviation Fuel Markets for Biofuels Stakeholders**. Technical Report NREL/TP, jul. 2014.
- DEL RÍO, J.; EVARISTO, A.; MARQUES, G.; MARTÍN-RAMOS, P.; MARTÍN-GIL, J.; GUTIÉRREZ, A. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops and Products**, v. 84, p. 294-304, jun. 2016.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Aproveitamento Alimentar Macaúba**. Embrapa Cerrados, 2004. <

<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/568714/1/p200454.pdf>> Acesso em: 8 Ago. 2017.

EUROPEAN COMMISSION CLIMATE ACTION. **Reduce aviation emissions**. UE, 11 Julho 2017. Disponível em: <http://ec.europa.eu/clima/policies/transport/aviation/index_en.htm>. Acesso em: 5 Jul. 2017.

EUROPEAN COMMISSION. **Aviation Fuels**. Scoping Study on behalf of DG EMPL. p.1-88, Ispra, set. 2012. Disponível em:<[http://www.europarl.europa.eu/RegData/questions/reponses_qe/2012/011361/P7_RE\(2012\)011361\(ANN1\)_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/questions/reponses_qe/2012/011361/P7_RE(2012)011361(ANN1)_EN.pdf)> Acesso em: 01 Abr. 2017.

EXXONMOBIL AVIATION. **World Jet Fuel Specifications with Avgas Supplement with Avgas Supplement**. p. 1 - 47, 2005. Disponível em: <<<http://www.exxonmobil.com/AviationGlobal/Files/WorldJetFuelSpecifications2005.pdf>>> Acesso em: 01 Abr. 2017.

FIGUEIREDO, L. A. G. Motores e combustíveis de aviação. O impacto do abastecimento no transporte aéreo e a busca por alternativas ao jet fuel e à avgas. **Revista AERO Magazine**, jan. 2013. Disponível em: <http://aeromagazine.uol.com.br/artigo/motorese-combustiveis-de-aviacao_808.html> Acesso em: 01 Abr. 2017.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. V. D.; OOSTHUYSEN, X. Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. **Thermochimica Acta**, v. 633, p.116–121, jun. 2016.

FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Study of analytical on-line pyrolyses of oils from macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 469-477, nov/dec.1999.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n 10, 1995.

GONÇALVES, F. R.; BORGES, L. E. P.; FRAGA, M. A. Combustíveis de Aviação: Perspectivas e Futuro. **Revista Militar de Ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 28, p. 15-23, 3º trim. 2011.

HASSAN, B. H., HOBANI, A. I. Flow properties of Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p.59- 470, 1998.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. New Jersey: Princeton University, p.166-167, 1995.

HIANE, P. A.; FILHO, M.M.R.; RAMOS, M.I.L.; MACEDO, M.L.R. Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils: characterization and fatty acid composition. **Brazilian Journal of Food Technology**. , v. 8, p. 256-259, jul/set. 2005.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4. ed. São Paulo: IMESP, p. 593 – 629, 2008.

IATA – International Air Transport Association. **Report on Alternative Fuels**. Montreal – Geneva, 9ª ed, p.1–65, dec. 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da extração vegetal e silvicultura**. Rio de Janeiro, v. 30, p.1-48, 2015.

KINDER, J. D.; RAHMES, T. Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosenes (Bio-SPK). **The Boeing Company Sustainable Biofuels Research & Technology Program**. p 1-10, jun. 2009. Disponível em: < <http://www.safug.org/assets/docs/biofuel-testing-summary.pdf> > Acesso em: 07 Abr. 2016.

KYRIAKIDIS, N. B.; KATSILOULIS, T. Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils. **JAOCS**, n. 12, v. 77, p.1235-1238, dec. 2000.

LANDUCCI, G.; PANNOCCHIA, G.; PELAGAGGE, L.; NICOLELLA, C. Analysis and simulation of an industrial vegetable oil refining process. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 840-851, jun. 2013.

LEE, D. S.; FAHEY, D. W.; FORSTER, P. M.; NEWTON, P. J.; WIT, R. CN.; LIM, L. L.; OWEN, B.; SAUSEN, R. Aviation and global climate change in the 21st century. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 3520–3537, jul. 2009.

LIRA, F. F.; MACHADO, W.; DOS S, J. V. F.; TAKAHASHI, L. S. A.; GUIMARÃES M. F.; ALEX, C. L. Avaliação da Composição Centesimal de Frutos de Macaúba. **BBR – Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, n. 3, p. 17-20, 2013.

LIU, Y.; TU, Q.; KNOTHE, G.; LU, M. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. **Fuel**, v.199, p. 157-161, jul. 2017.

LLAMAS, A.; AL-LAL, A - M.; HERNANDEZ, M.; LAPUERTA, M.; CANOIRA, L. Biokerosene from babassu and camelina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 5968–5976, aug. 2012a.

LLAMAS, A.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M-J.; AL- LAL, A-M.; CANOIRA, L.; LAPUERTA, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, dez. 2012b.

LOBATO, B. **Macaúba é matéria-prima promissora para biodiesel**. Embrapa Cerrados, 2014. Disponível: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2329636/macauba-e-materia-prima-promissora-para-biodiesel>> Acesso em: 20 Mar. 2017.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; MEDEIROS-COSTA, J. T.; CERQUEIRA, L. S. C.; BEHR, N. **Palmeiras do Brasil: exóticas e nativas**. Nova Odessa: Editora Plantarum, p. 1-20, 1996.

LUZ, C. S. C.; MAINIER, F.B.; MONTEIRO, L. P. C. Comparação de oleaginosas para a produção de biodiesel. **ENGEVISTA**, v. 17, n. 2, p. 232 – 239, 2015.

MANFIO, C. E.; MOTOIKE, S. Y.; RESENDE, M. D. V.; SANTOS, C. E. M. dos; SATO, A. Y. Avaliação de progênies de macaúba na fase juvenil e estimativas de parâmetros genéticos e diversidade genética. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.32, n. 69 p. 63-68, 2012.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria Nº 1577 DE 17/07/2017**. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=346316> > Acesso em: 05 Abr. 2017.

- MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, jun. 2006.
- MENDES FILHO, J. L.; MARCHI, E. C. S.; NEVES, J. E. G.; P, V. C. Frutos da macaubeira - uma alternativa para a alimentação animal. **Cadernos de Agroecologia**, n.2, v. 6, dez. 2011.
- MERCULOV, O.; ZHEREBTSOV, V.; PEGANOVA, M.; KITANIN, E. L.; LAM, J. K. W.; SARTORI, A. OBIGGS for water management in the fuel system - proof of concept. **SAE International Journal of Aerospace**, v.4, p. 1465-1474, oct. 2011.
- MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A.; BUENO, C. R.; BARBOSA, E. M.; RIBEIRO, M. N. S. **Frutos de Palmeiras da Amazônia Manaus: MCT INPA**, p. 7-10, 2001.
- MIRISOLA F. L. A. **Cultivo e Processamento do coco macaúba para produção de biodiesel**. Viçosa: Centro de Produções Técnicas, p.336, 2009.
- MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, p. 1091-1094, dec 1998.
- MOTTA, P. E. F.; CURI, N. OLIVEIRA-FILHO, A. T., Gomes, J. B. V. Ocorrência de macaúba em Minas Gerais, Brasil: relação com clima, pedologia e vegetação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, p. 1023-1031, 2002.
- NASCIMENTO, A.; SOARES, L.; STRAGEVITCH, L.; DANIELSKI, L. Extraction of *Acrocomia intumescens* Drude oil with supercritical carbon dioxide: Process modeling and comparison with organic solvent extractions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 111, p. 1-7, mai. 2016.
- NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 130-137, set. 2014.
- OLIVEIRA, M. DE. Óleo Para O Biodiesel. **Fapesp**, p. 68–71, jun. 2016.
- OLIVEIRA, V. F.; PARENTE Jr, E. J. S.; CAVALCANTE Jr, C. L.; LUNA, F. M. T. Short – chain esters enriched biofuel obtained from vegetable oil using molecular distillation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 9999, p 1-8. 2017.
- PETROBRAS, Assistência Técnica. **Querosene de Aviação Informações Técnicas**. Versão 1.3, p 1-10, set. 2014a.
- PETROBRAS, Assistência Técnica. **Gasolina de Aviação Informações Técnicas**. Versão 1.0, p 01-08, jan. 2014b. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/gasolina-deaviacao-GAV-Infomacoes-Tecnicas.pdf>> Acesso em: 01 Abr. 2017.
- PETROBRAS. **Combustíveis de Aviação**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1856-combustiveis-de-aviacao>> Acesso em: 01 Abr. 2017

PETROBRAS. **Querosene de Aviação.** 2017. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/aviacao/querosene-de-aviacao/>> Acesso em: 01 Abr. 2017.

PORTAL DO BRASIL. **INFRAESTRUTURA, Biocombustíveis.** set. 2011. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/biocombustiveis> > Acesso em: 05 Abr. 2016.

POTT, A.; POTT, V. J. **Plantas do Pantanal Corumbá: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária do Pantanal.** p. 320, 1994.

RODRIGUES, E.; BRASIL, H.; BARROS, T.; PEREIRA, C.; REIS, M. A. L. DOS; ALMEIDA, O. Synthesis and characterization of hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes and its application in catalysis of transesterification reaction. **Cerâmica**, v.64, p. 166-175, 2018.

SALVATORE, J. R. **Significance of test for Petroleum Products: Seventh edition.** Editor: Salvatore J Rand, ASTM Manual Series, U.S.A, ISBN: 0-8031-2097-4, p 1-241, 2003.

SANTIN, C.; MICHELIM, S.; SCHERER, R.; VALÉRIO, A.; LUCCIO, M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. Comparison of macaúba and soybean oils as substrates for the enzymatic biodiesel production in ultrasound-assisted system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 525-528, mar. 2017.

SILVA, D. B.; SILVA, J. A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. **Frutas do Cerrado.** Brasília: EMBRAPA, Informação Tecnológica, p. 178, 2001.

SILVA, G.; ANDRADE, M. Development and simulation of a new oil extraction process from fruit of macauba palm tree. **Journal of Food Process Engineering**, v.36, p. 134-145, set. 2013.

SILVA, J. C. **Macaúba: fonte de matéria-prima para os setores alimentício, energético e industrial.** Viçosa: CEDAF/ DEF/ UFV, p. 41, 1994.

SILVA, L. N.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of esters from different alcohols using Macauba almond oil to substitute diesel oil and jet fuel. **Fuel**, v. 166, p. 453–460, fev. 2016.

SILVA, L.; FORTES, I.; de SOUSA, F.; PASA, V. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v.164, p.329-338, 2016.

SILVA, R. L. **Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovskitas modificadas..** Dissertação - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 120 f, 2009.

SILVA, T. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, A. T.; OLIVEIRA, M. F.; BATISTA, A. C. F. Methyl and ethyl biodiesels from pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, p. 10 -18, nov. 2014.

SkyNRG, FUTURE FRIENDLY FLYING. “**Technology Section.**” Disponível em: <<http://skynrg.com/technology-section/>> Acesso em: 07 Abr. 2016.

SOUSA, F. P.; CARDOSO, C. C.; PASA, V. M.D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. **Fuel Processing Technology**, v. 143, p. 35-42, 2016.

SWAFEA - Sustainable Way for Alternative Fuels and Energy in Aviation Final Reporte. **Submitted to the European Commission Under**, abr. 2011. Disponível em:< http://www.icao.int/environmentalprotection/GFAAF/Documents/SW_WP9_D.9.1%20Final%20report_released%20July2011.pdf> Acesso em: 07 Abr. 2016.

TAVARES, M. L. de A. **Análise termo-oxidativa do biodiesel de girassol (*Helianthus annuus*)**. Tese (Doutorado em Química) - Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 158 f, 2009.

TOZZI, J. **Conheça o óleo de macaúba que promete cabelos mais macios e livres de frizz**. 2017. Disponível em:< <https://www.allthingshair.com/pt-br/produtos-para-cabelo/para-hidratar-os-cabelos/oleo-de-macauba-nos-cabelos/>> Acesso em: 8 Ago. 2017.

UOP - Universal Oil Products. **Honeywell Green Jet Fuel™**. sep. 2011. Disponível em:< <http://www.uop.com/?document=honeywell-green-jet-fuelbrochure&download=1>> Acesso em: 09 Abr. 2016.

WAN NIK, W. B.; ANI F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p.2198–215, 2005.

YUAN, M - H.; CHEN, Y - H.; CHEN, J - H.; LUO, Y - M. Dependence of cold filter plugging point on saturated fatty acid profile of biodiesel blends derived from different feedstocks. **Fuel**, v. 195, p. 59-68, mai. 2017.

ZHAN, Y.; YU-BIN, R.; DONG-PING, H.; CHUAN-RONG, H.; ZHI, L.; YASENG, Y. S. Process optimization of PLC degumming and hydration degumming about rapeseed oil and the comparison of their effects. **Science and Technology of Food Industry**, v.270, p.260–265, 2015.

ZHANG, X. S.; YANG, G. X. JIANG, H.; LIU, W. J.; DING, H. S. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-lysis. **Scientific Reports**, v.3, p. 7, jan. 2013.

ZHEREBTSOV, V. L.; PEGANOVA, M. M. Water solubility versus temperature in jet aviation fuel. **Fuel**, v.102, p 831-834, dez. 2012.