



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JONATHAN BAUMI

**APROVEITAMENTO DE COPRODUTO DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA NA PREPARAÇÃO DE BIOADITIVOS
PARA COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO**

Londrina
2019

JONATHAN BAUMI

**APROVEITAMENTO DE COPRODUTO DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA NA PREPARAÇÃO DE BIOADITIVOS
PARA COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO**

Tese apresentada a programa de Doutorado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientadora: Profa. Dra Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Londrina
2019

JONATHAN BAUMI

**APROVEITAMENTO DE COPRODUTO DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA NA PREPARAÇÃO DE BIOADITIVOS PARA
COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO**

Tese apresentada ao programa de Doutorado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa
Guedes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Carla Cristina Perez
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Christiane Philippini Ferreira Borges
Universidade Estadual de Ponta Grossa –
UEPG

Prof. Dr. Paulo Rogerio Pinto Rodrigues
Universidade Estadual do Centro-Oeste –
UNICENTRO

Londrina, 22 de Abril de 2019.

A minha amada esposa Elaine, minha
mãe, ao meu saudoso avô

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por toda educação, carinho, apoio financeiro e afetivo.

A Elaine, mulher da minha vida, que me motiva, me inspira e que sempre esteve ao meu lado.

A minha querida orientadora, Prof^a Carmen Luisa Barbosa Guedes, uma sempre amiga que me deu confiança e atenção.

Aos integrantes do LAQUIBIO, Talita Costa, Sara Diniz, Beatriz Duarte, Tamara Maciel e em especial a Carol Bertosse.

Aos integrantes do Laboratório multiusuário SPEC e do Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis pelas análises feitas, disponibilidade e simpatia, em especial a Vanessa e o Felipe.

Aos meus queridos amigos Helder, Fernanda, Beatriz, João, Luana, Jamile, Patricia e a todos os amigos que fizeram e fazem minha vida mais feliz e completa.

“São 4 homens:

1° - Aquele que não sabe; e não sabe que não sabe; É um tolo. Evita-o.

2° - Aquele que não sabe; e sabe que não sabe; É um simples. Ensina-lhe.

3° - Aquele que sabe, e não sabe que sabe; Está dormindo. Acorda-o.

4° - Aquele que sabe; E sabe que sabe; É um sábio. Segue-o.”

(Provérbio Árabe)

BAUMI, Jonathan. **Aproveitamento de coproduto da indústria sucroalcooleira na preparação de bioaditivos para combustíveis de aviação**. 2019. 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo obter álcoois derivados do óleo fúsel, coproduto da indústria sucroalcooleira, visando à preparação de bioaditivos com potencial de serem utilizados em mistura com o querosene (QAV-1) e a gasolina de aviação (GAV 100LL). O óleo fúsel fornecido pelas indústrias USIBAN de Bandeirantes, PR e a USAÇÚCAR de Maringá, PR passaram por destilação fracionada onde foram detectados dois componentes majoritários: álcool isoamílico (76,3% e 91,6%) e álcool isobutílico (13,7% e 5,4%) com teores de água de aproximadamente 8,2 e 12,9%, respectivamente. A partir destes álcoois superiores ao etanol considerando-se a quantidade de átomos na cadeia foram preparados quatro bioaditivos: O bioaditivo A (2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol); o bioaditivo B (Éter isoamílico), bioaditivo C (Isovalerato de metila) e bioaditivo D (Isobutirato de metila) com rendimento de 60%, 85%, 96% e 95%, respectivamente. Em todas as rotas de síntese foram testados solventes e reagentes que pudessem atender aos princípios da química verde. Os Bioaditivos A e B, álcool e éter, foram misturados a 3, 5 e 10% no querosene, e os Bioaditivos C e D, ésteres, a 5% e 10% na gasolina de aviação. De acordo com os resultados dos ensaios estabelecidos pela resolução ANP n°37, as misturas do querosene com os bioaditivos A e B apresentaram características semelhantes ao querosene comercial QAV-1. As misturas apresentaram massa específica ($< 0,8 \text{ g cm}^{-3}$); ponto de fulgor ($>40^\circ\text{C}$); ponto de congelamento ($<-58^\circ\text{C}$), poder calorífico ($> 42 \text{ MJ kg}^{-1}$), viscosidade cinemática ($< 2\text{cS}$) e corrosividade ao cobre (1a). Houve uma melhora na fluidez do querosene a baixas temperaturas em decorrência da adição do bioaditivo B, além de baixar o risco de corrosão do combustível ao cobre. As misturas da gasolina de aviação com os bioaditivos C e D seguiram a mesma tendência da gasolina comercial (GAV 100LL) quando submetidas aos ensaios especificados pela resolução ANP n°5, como exemplo, o ponto de congelamento ($< -58^\circ\text{C}$), poder calorífico ($>43,5 \text{ MJ kg}^{-1}$), massa específica ($< 0,8 \text{ g cm}^{-3}$), corrosividade ao cobre (1a) e curva de destilação. Os valores calculados através da curva de destilação indicaram que os bioaditivos C e D aumentam a fração mais leve e volátil do combustível, o que melhora o desempenho do motor durante a fase de aquecimento, favorecendo a diminuição das emissões gasosas e de materiais particulados no ar atmosférico.

Palavras-chave: Querosene de aviação. Gasolina de aviação. Óleo fúsel.

BAUMI, Jonathan. **Use of coproducts from sugar and alcohol industry in preparation of bioadditives for aviation fuels.** 2019. 121 p. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

The aim of this work was to obtain alcohols derived from fusel oil, a co-product from the sugar and alcohol industry, aiming the preparation of bioadditives with the potential to be used in mixture with kerosene (QAV-1) and aviation gasoline (GAV 100LL). The fusel oil supplied by the USIBAN from Bandeirantes, PR and Maringá, PR, USA, underwent fractional distillation, where two major components were detected: isoamyl alcohol (76.3% and 91.6%) and isobutyl alcohol (13.7% and 5.4%) with water contents of approximately 8.2 and 12.9%, respectively. From these higher alcohols to ethanol, considering the number of atoms in the chain, four bioadditives were prepared: The bioadditive A (2-isopropyl-5-methyl-2-hexen-1-ol); bioadditive B (isoamylic ether), bioadditive C (methyl isovalerate) and bioadditive D (methyl isobutyrate) in 60%, 85%, 96% and 95% yield, respectively. In all synthetic routes, solvents and reagents that could meet the principles of green chemistry were tested. Bioadditives A and B, alcohol and ether, were mixed at 3, 5 and 10% in kerosene, and bioadditives C and D, esters, 5% and 10% in aviation gasoline. According to the results of the tests established by ANP Resolution N^o. 37, the kerosene mixtures with the bioadditives A and B presented similar characteristics to the commercial kerosene QAV-1. The mixtures had a specific mass ($<0.8 \text{ g cm}^{-3}$); flash point ($> 40 \text{ }^\circ \text{C}$); freezing point ($<-58 \text{ }^\circ \text{C}$), calorific value ($> 42 \text{ MJ kg}^{-1}$), kinematic viscosity ($<2\text{cS}$) and corrosivity to copper (1a). There was an improvement in the fluidity of kerosene at low temperatures due to the addition of bioadditives B, in addition to lowering the risk of corrosion of the fuel to copper. Mixtures of aviation gasoline with bioadditives C and D followed the same trend as commercial gasoline (GAV 100LL) when subjected to the tests specified by ANP Resolution 5, as an example, freezing point ($<-58 \text{ }^\circ \text{C}$), ($> 43.5 \text{ MJ kg}^{-1}$), specific mass ($<0.8 \text{ g cm}^{-3}$), copper corrosivity (1a) and distillation curve. The values calculated through the distillation curve indicated that the bioadhesives C and D favor the lighter and volatile fraction of the fuel, which improves the performance of the engine during the heating phase, favoring the reduction of gaseous emissions and particulates in the air atmospheric.

Key words: Aviation kerosene. Aviation gasoline. Fusel oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Tipos de gasolina de aviação e sua identificação	144
Figura 2.	1,4-dialquilamino-antraquinona – Corante azul.....	14
Figura 3.	Concentração atmosférica de chumbo de 1990-2015 nos EUA.....	16
Figura 4.	Esquema de um <i>motor turbofan</i> e suas emissões gasosas	17
Figura 5.	Tipos de querosene de aviação e sua identificação.....	22
Figura 6.	Estrutura do <i>N,N</i> -disalicilideno-1,2-propanodiamina	23
Figura 7.	Estrutura química do BHT	23
Figura 8.	Estrutura química do Dietilenoglicol metil éter	24
Figura 9.	Número de iniciativas para produção de bioquerosene entre 2005 e 2017	26
Figura 10.	Amostra de óleo fúsel em béquer de 1L.....	30
Figura 11.	Representação das estruturas moleculares dos componentes de maior concentração no óleo fusel	31
Figura 12.	Rota metabólica para síntese do álcool isoamílico	31
Figura 13.	Rota metabólica para síntese do álcool isobutílico	32
Figura 14.	Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	33
Figura 15.	Processo HEFA para produção de n-parafinas.....	35
Figura 16.	Rotas de obtenção de querosene de aviação por polimerização de álcoois	37
Figura 17.	Esquema dos procedimentos para obtenção dos bioaditivos	42
Figura 18.	Estrutura molecular do TCCA e do Ácido Cianúrico	43
Figura 19.	Estrutura Química do Me-THF	44
Figura 20.	Mecanismo da reação de oxidação de um álcool primário com TEMPO/TCCA.....	44
Figura 21.	Estrutura molecular do isovaleraldeído	45
Figura 22.	Estrutura molecular 2-isopropil-5-metil-2-hexenal.....	45
Figura 23.	Redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal.....	46
Figura 24.	Estrutura molecular do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol.....	46
Figura 25.	Estrutura química do Éter Isoamílico.....	47
Figura 26.	Aparato de Dean-Stark.....	47

Figura 27.	Estruturas químicas do Isobutirato de metila e Isovalerato de metila.....	48
Figura 28.	Cromatograma (CG-DIC) das amostras de óleo fúsel bruto	54
Figura 29.	Síntese do Isovaleraldeído.....	55
Figura 30.	Espectro de RMN ¹ H do produto bruto síntese do isovaleraldeído	56
Figura 31.	Formação do isovalerato de isoamila.....	57
Figura 32.	Síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal.....	57
Figura 33.	Cromatograma do produto da reação aldol do isovaleraldeído.....	59
Figura 34.	Espectro RMN ¹ H do produto da condensação aldólica do isovaleraldeído	59
Figura 35.	Reação de obtenção do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol.....	60
Figura 36.	Espectro de RMN ¹ H do produto de síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol	60
Figura 37.	Interação por ligação de hidrogênio no produto E.....	61
Figura 38.	Espectro de infravermelho do produto de síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol	62
Figura 39.	Rota de síntese proposta a partir do 2-isopropil-5-metil-1-hexenol.....	63
Figura 40.	Cromatograma (CG-DIC) do fim da reação de síntese do éter isoamílico	64
Figura 41.	Espectro RMN ¹ H do éter isoamílico	64
Figura 42.	Cromatograma (CG-DIC) da reação de síntese do isovalerato de metila.....	66
Figura 43.	Espectro no infravermelho do principal produto de síntese: isovalerato de metila	66
Figura 44.	Espectro de RMN ¹ H do isovalerato de metila	67
Figura 45.	Espectro RMN ¹ H do isobutirato de metila	68
Figura 46.	Espectro de RMN do produto bruto da segunda etapa de síntese com formação de éster isovalerato de isoamila.....	69
Figura 47.	Misturas dos Bioaditivos A e B com querosene Jet A1	70
Figura 48.	Misturas de 5% e 10% de isovalerato de metila (Bioaditivo C) em GAV.....	70

Figura 49.	Gabarito da norma NBR 14359/ ASTM D130	76
Figura 50.	Placas de cobre pós-ensaio (a) QAV puro (b) KE100 (c) Placa pré-ensaio (d) GAV pura (e) Bioaditivo C (f) Bioaditivo D	77
Figura 51.	Curvas de Destilação das Amostras de GAV.....	81
Figura 52.	Gráficos de Viscosidade Cinemática.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição comum da gasolina de aviação	11
Tabela 2.	Especificações da Avgas 100LL	12
Tabela 3.	Tipos e características da gasolina de aviação	13
Tabela 4.	Propriedades físico-químicas da gasolina de aviação (ANP n°5)	13
Tabela 5.	Volume (m ³) de vendas da gasolina de aviação no Brasil entre 2008-2016	15
Tabela 6.	Agências reguladoras para querosene da aviação civil	18
Tabela 7.	Composição do querosene de aviação Jet A1	19
Tabela 8.	Especificações do querosene Jet A-1	21
Tabela 9.	Preço médio por litro (sem imposto) do querosene de aviação no Brasil entre 2008-2017	24
Tabela 10.	Despesas e custo de voo entre 2009 e 2014	25
Tabela 11.	Teores de misturas do querosene de petróleo com bioquerosene regulamentados pela ANP em 2014	27
Tabela 12.	Concentrações médias dos constituintes do óleo fusel.....	30
Tabela 13.	Propriedades Térmicas dos Combustíveis de Aviação	38
Tabela 14.	Normas e ensaios para análise da qualidade do querosene e da gasolina de aviação em mistura com bioaditivos	50
Tabela 15.	Tempos de retenção dos principais componentes do óleo fúsel.....	54
Tabela 16.	Características das amostras de óleo fúsel.....	55
Tabela 17.	RMN ¹ H do produto de redução do 5-metil-2-isopropil-2-hexen- 1-ol	61
Tabela 18.	Picos do espectro de RMN ¹ H do éter isoamílico.....	65
Tabela 19.	RMN ¹ H do Isovalerato de Metila	67
Tabela 20.	RMN ¹ H do isobutirato de Metila	68
Tabela 21.	Poder Calorífico dos compostos do óleo fúsel e dos produtos de síntese.....	71
Tabela 22.	Pontos de fulgor determinados nas amostras dos combustíveis, suas misturas e compostos sintéticos puros	72
Tabela 23.	Pontos de congelamento determinados nas amostras dos combustíveis, suas misturas e compostos sintéticos puros	73

Tabela 24.	Massa Específica das amostras analisadas (QAV).....	75
Tabela 25.	Massa Específica das amostras analisadas (Gasolina Aviação e suas misturas).....	75
Tabela 26.	Resultados dos ensaios de corrosividade ao cobre das amostras analisadas	76
Tabela 27.	Resultados dos ensaios de tolerância à água.....	78
Tabela 28.	Teores de umidade das amostras de querosene puro e querosene KE10	79
Tabela 29.	Teores de umidade das amostras de querosene K10.....	79
Tabela 30.	Dados do ensaio de destilação (NBR 9619) das amostras de gasolina de aviação.....	80
Tabela 31.	Octanagem de compostos oxigenados	82
Tabela 32.	Viscosidade Cinemática das amostras de QAV	84
Tabela 33.	Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos teste M1, M2, M3 e M4	85
Tabela 34.	Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos teste M5, M6 e M7.....	86
Tabela 35.	Estimativa de biodegradabilidade para o éter isoamílico no modelos M1, M2, M3 e M4.....	86
Tabela 36.	Estimativa de biodegradabilidade para o éter isoamílico nos modelos M5, M6 e M7.....	87
Tabela 37.	Estimativa de biodegradabilidade para o isovalerato de metila nos modelos M1, M2 e M3	87
Tabela 38.	Estimativa de biodegradabilidade para o isovalerato de metila no modelos M5, M6 e M7.....	88
Tabela 39.	Lista de Aditivos para QAV Civil e Militar	109

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AVGAS/GAV	Gasolina de Aviação
ANAC	Agência Nacional de Aviação Civil
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
HEFA	<i>Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>
QAV	Querosene de Aviação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	GASOLINA DE AVIAÇÃO (GAV)	11
1.2	QUEROSENE DE AVIAÇÃO	17
1.3	FONTES POTENCIAIS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO	28
1.3.1	Etanol	28
1.3.2	Óleo Fúsel	29
1.3.3	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME)	33
1.3.4	Outros Alcóois	35
1.4	PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS	37
1.4.1	Ponto de Fulgor	38
1.4.2	Ponto de Congelamento	38
1.4.3	Poder Calorífico	38
1.4.4	Octanagem	39
2	OBJETIVOS	40
2.1	GERAL	40
2.2	ESPECÍFICOS	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	MÉTODOS	42
3.3	SÍNTESES DOS BIOADITIVOS PARA QUEROSENE DE AVIAÇÃO	43
3.3.1	Rota I de síntese – Etapa 1 – oxidação de álcool a aldeído	44
3.3.2	Rota I de síntese: Etapa 2 – Condensação Aldólica	45
3.3.3	Rota I de síntese: Etapa 3 – redução do aldeído a álcool	46
3.3.4	Rota I de síntese: Etapa 4 – redução da dupla ligação	46
3.3.5	Rota II de síntese: Eterificação	47
3.4	SÍNTESE DOS BIOADITIVOS PARA A GASOLINA DE AVIAÇÃO	48
3.4.1	Rotas III e IV de síntese: Oxidação e esterificação	48
3.5	CARACTERIZAÇÃO	48
3.5.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	48
3.5.2	Análise por espectroscopia de infravermelho (FT-IV)	49
3.5.3	Cromatografia Gasosa – Detecção por ionização de chama (CG-DIC)	49
3.5.3	Cromatografia Gasosa – Espectrometro de Massa (CG-EM)	49
3.6	Preparação das MisturaS com combustíveis de aviação e bioaditivos	50

3.7	ENSAIOS DE QUALIDADE PARA COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO	50
3.8	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.....	51
3.8.1	Análise de Higroscopicidade.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL.....	53
4.2	SÍNTESE DE BIOADITIVOS PARA QUEROSENE (BIOADITIVOS A E B)	55
4.2.1	Síntese do bioaditivo A	55
4.2.2	Rota da síntese do bioaditivo A – Etapa 2	57
4.2.3	Rota I da síntese do bioaditivo A – Etapa 3	60
4.2.4	Rotal – Etapa 4 e estudos futuros	62
4.2.5	ROTA DE SÍNTESE PARA O BIOADITIVO B.....	63
4.3	SÍNTESE DE bioaditivos c E D PARA GASOLINA DE AVIAÇÃO.....	65
4.4	MISCIBILIDADE DOS ADITIVOS COM OS COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO	69
4.5	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOADITIVOS E DAS MISTURAS COM OS COMBUSTIVEIS DE AVIAÇÃO.....	70
4.5.1	Poder Calorífico Estimado	70
4.5.2	Ponto de Fulgor	72
4.5.3	Ponto de Congelamento	73
4.5.4	Massa Específica	74
4.5.5	Corrosividade ao Cobre	76
4.5.6	Análise de Higroscopicidade e Tolerância à água dos Bioativos.....	77
4.5.7	Ensaio de Destilação da Gasolina de Aviação	79
4.5.8	Octanagem da Gasolina de Aviação.....	82
4.5.9	Viscosidade Cinemática do Querosene de Aviação	83
4.5.10	Biodegradabilidade	85
4.6	PERSPECTIVAS PARA OS BIOCMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO	88
5	CONCLUSÕES	91
6	BIBLIOGRAFIA.....	93

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento das primeiras civilizações o ser humano vem buscando progresso e melhor qualidade de vida, desenvolvendo novas tecnologias e novos materiais com o objetivo de tornar as tarefas mais simples.

As primeiras tecnologias apareceram a milhares de anos com a utilização de utensílios feitos a partir de pedras lascadas e evoluíram em qualidade e quantidade principalmente após a revolução industrial no século XIX, até chegar aos dias atuais com uma enorme gama de bens de consumo como eletrônicos, têxteis, automóveis, alimentos, cosméticos, móveis, entre outros (VERASZTO *et al.*, 2009).

Para sustentar e tornar possíveis esses grandes progressos da humanidade foram necessárias quantidades cada vez maiores de energia, necessidade que a priori eram baixas e majoritariamente oriundas de força animal e que após a revolução industrial cresceu vertiginosamente exigindo utilização de novas fontes de energia (FARIAS ;SELLITTO, 2011)

Com a invenção dos motores de combustão interna no século XIX, e a comercialização e popularização dos automóveis no século XX surgiu uma grande e crescente necessidade por combustíveis, que durante muitos anos foi suprida somente com derivados de petróleo, um recurso natural não renovável. Os impactos causados pela exploração de petróleo e a combustão de seus derivados se tornaram sérios problemas ambientais causando grande aumento de emissão de poluentes e gases estufa, sendo os principais CO₂, SO_x e os NO_x (DEMIRBAS, 2009; CORONADO *et al.*, 2014).

Atualmente a procura por fontes renováveis de energia é crescente, visando à redução da emissão antrópica de CO₂ e diminuição da dependência da sociedade ao petróleo. A partir de fontes renováveis são produzidos os biocombustíveis, dentre eles o biodiesel e o etanol possuem grande destaque.

Na década de 70 o Brasil se tornou pioneiro em políticas públicas para utilização de biocombustíveis em sua matriz energética com a implementação de leis que tornavam obrigatória a adição de 10% de etanol na gasolina em 1973, e o lançamento do programa Pró-álcool em 1975 que visava substituição parcial da gasolina pelo etanol na frota veicular, medida tomada em resposta a primeira grande crise mundial do petróleo Conjuntamente foi lançado o primeiro programa nacional

de produção de biodiesel, o Pró-Óleo, que devido aos poucos estímulos para a produção de óleos vegetais e a queda de preço do petróleo na década de 80 não obteve sucesso sendo encerrado em 1986 (POUSA *et al.*, 2007; STATTMAN *et al.*, 2013).

Para agregar valor a indústria bioenergética e mais especificamente a indústria sucroalcooleira é de suma importância obter-se meios economicamente viáveis para o aproveitamento dos resíduos e alguns coprodutos de baixo valor agregado, por exemplo, o bagaço, a palha, a vinhaça, torta de filtro, óleo fusel, e outros.

A indústria da aviação civil utiliza dois tipos de combustíveis com características distintas, conhecidos como gasolina de aviação (GAV ou Avgas) e querosene de aviação (QAV ou *Jet Fuel*) que consome mundialmente cerca de 177 bilhões de litros de combustível, abastecendo mais de 25.000 aeronaves e que movimentou mais de seis bilhões de passageiros, sendo que praticamente todo esse volume é oriundo de derivados do petróleo, uma fonte não renovável (CANTARELLA *et al.*, 2015). O Brasil consumiu cerca de 4.5 bilhões de litros de querosene em 2017 (BRASIL, 2017). Podemos fazer um paralelo entre os dois tipos de combustíveis de aviação, gasolina e querosene com os combustíveis veiculares gasolina C e diesel, respectivamente em relação às propriedades e na forma de combustão pelos motores. É importante destacar que apesar de algumas similaridades tratam-se de combustíveis distintos e devido a esse fato não são intersubstituíveis.

Em 2015 a aviação civil gerou cerca de 781 milhões de toneladas de CO₂ correspondendo a 2% de toda emissão antrópica desse gás de efeito estufa (ATAG, 2018). A *European Aviation Commission* determinou em 2009 que as emissões provenientes da aviação civil deveria ser reduzida em 20% até 2020 (CHIARAMONTI *et al.*, 2014), assim a utilização de fontes renováveis é uma alternativa altamente promissora para que essa meta seja cumprida.

Devido ao fato que os principais países produtores de petróleo são politicamente instáveis e as cotações do petróleo e seus derivados possuem alta volatilidade a necessidade de fontes alternativas de energia vai além da questão ambiental.

1.1 GASOLINA DE AVIAÇÃO (GAV)

A gasolina de aviação é um combustível de origem fóssil derivada do petróleo que está contida na faixa de destilação 30°C a 170°C, contendo compostos da gasolina veicular e do diesel. Esse combustível é constituído majoritariamente de isoparafinas de 5 a 9 carbonos e compostos aromáticos em pequenas quantidades e seu principal aditivo para aumento de octanagem é o chumbo tetraetila (FARAH, 2012). É conhecido pelas siglas GAV (no Brasil) e AVGAS (Internacionalmente), e sua composição está na tabela 1 (LOVESTHEAD ;BRUNO, 2009):

Tabela 1. Composição comum da gasolina de aviação

Composto	Formula Molecular	Classe
n-hexano	C ₆ H ₁₄	Parafina
2,4-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	Isoparafina
2,2,3-trimetilbutano	C ₇ H ₁₆	Isoparafina
2,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	Isoparafina
2,2,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
2,5-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
2,3,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
x,y,z-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
2,3-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
Tolueno	C ₇ H ₈	Aromático
2,2,5-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀	Isoparafina
2,3,5-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀	Isoparafina
2,2,6-trimetildecano	C ₁₃ H ₂₈	Isoparafina
x,y,z-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂	Isoparafina
2,2-dimetildecano	C ₁₁ H ₂₄	Isoparafina

As propriedades e os ensaios para o padrão de qualidade para a gasolina de aviação no Brasil é regulamentado pela ANP n°5 (2009a), nos Estados Unidos pela ASTM D910 (ASTM, 2017), no Reino Unido pela DefStan 91-90 (DEFENCE, 2015).

Tabela 2. Especificações da Avgas 100LL

Parâmetro	Unidade	ASTM D910	Def Stan 91-90	ANP n° 5
Octanagem		99,6	99,6	99,6
Calor de combustão	MJ kg ⁻¹	43,5 (min.)	43,5 (min.)	43,5 (min.)
Ponto de Congelamento	°C	-58 (max.)	-58	-58 (max.)
Enxofre	%	0,05	0,05	0,05
Ponto de ebulição final	°C	170 (max.)	170 (max.)	170 (max.)
Condutividade Elétrica	pS m ⁻¹	50-450	50-450	50-450

Pode-se observar na Tabela 2 que a gasolina de aviação tem suas características físico-químicas são praticamente iguais no mundo todo e suas especificações incluem um poder calorífico relativamente alto (43,5 MJ.kg⁻¹), baixo ponto de congelamento (-58 °C) e não possui padrões de viscosidade e densidade, que são de grande importância para o querosene de aviação.

O uso desse combustível está restrito principalmente a aviões agrícolas, aviação comercial de pequeno porte e treinamento de pilotos, que possuem motor a pistão ciclo Otto, com funcionamento similar aos automóveis a gasolina e etanol veiculares (PETROBRAS, 2017).

A sua classificação é dada de acordo com a sua resistência à detonação em unidades MON (*Motor Octane Number*) em condições de cruzeiro medidas pelo ensaio ASTM D2700 (ASTM, 2007). Os diferentes tipos da gasolina de aviação comerciais são diferenciados pela adição de corantes sendo facilmente identificados visualmente (Tabela 3) e suas propriedades físico-químicas semelhantes e dispostas na Tabela 4.

Tabela 3. Tipos e características da gasolina de aviação

Tipo	Cor	Teor de Chumbo (g L ⁻¹)	Características
80	Vermelha	0,14	Não mais comercializada
82UL	Roxa	0,0	Motores de menor desempenho
100	Verde	1,12	Vem sendo substituída pela 100LL
100LL	Azul	0,56	Padrão atual

Fonte: ANP (2018); ASTM D910






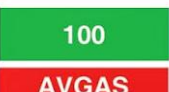






Tabela 4. Propriedades físico-químicas da gasolina de aviação (ANP nº5)

Propriedade	Unidade	Limites		
		Grau 80	Grau 100	Grau 100 LL
Cor	-	Vermelho	Verde	Azul
Enxofre Total	%		0,05	
Ponto de congelamento	°C		-58	
Poder Calorífico	MJ kg ⁻¹		43,5	
		Índice de resistência a detonação		
MON	-	80,77	99,6	99,6
RON	-	87	-	-
Chumbo Tetraetila	g L ⁻¹	0,14	1,12	0,56
Condutividade elétrica	pS m ⁻¹		50-600	

Fonte: ANP (2008)

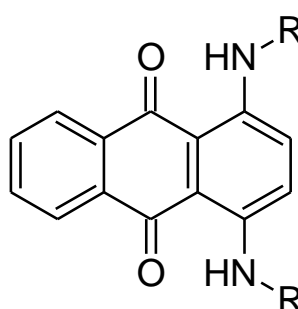
Devido à variedade das gasolinas de aviação comercializadas mundialmente foi padronizado a identificação da tubulação e dos tanques para reabastecimento evitando assim abastecimento com combustível inadequado. A identificação da gasolina de aviação se dá por um adesivo de cor vermelha escrito “AVGAS” e uma cor de identificação auxiliar (Figura 1).

Figura 1. Tipos de gasolina de aviação e sua identificação

Tipo de Combustível	Cor	Adesivo para reabastecimento	Identificação da Tubulação
AVGAS 82UL	Roxo 	 	
AVGAS 100	Verde 	 	
AVGAS 100LL	Azul 	 	

Fonte: (ANP, 2009a)

No Brasil o único tipo de gasolina de aviação comercializado atualmente e regulamentado pela ANP através da resolução nº5 é a 100 LL (*Low Lead*) e identificado pela cor azul pela adição de um corante a base de 1,4-dialquilamino-antraquinona (Figura 2).

Figura 2. 1,4-dialquilamino-antraquinona – Corante azul

A comercialização do GAV sofreu uma queda de 25% comparando 2016 com 2014 sendo que as regiões que consomem esse combustível são a região sudeste e centro-oeste que correspondem respectivamente por 29% e 23% do total de vendas. Na tabela 5 estão os volumes de GAV vendidos no mercado interno entre 2008 e 2017 (ANP, 2019).

Tabela 5. Volume (m³) de vendas da gasolina de aviação no Brasil entre 2008-2016

2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
61.010	62.483	69.555	70.379	76.260	76.934	76.244	63.728	57.246	51.360

Fonte: ANP (2019)

O mercado brasileiro de GAV é controlado por 4 empresas e cada uma delas com suas participações respectivas no mercado: BR 39,95 %; Raízen 38,26; Air BP 10,90% e Gran Petro com 10,89 % (ANP, 2019). Visando a sustentabilidade energética e ambiental devemos olhar duas características da gasolina de aviação: emissão de chumbo e sua origem não renovável.

A adição de chumbo tetraetila na gasolina automotiva caiu em desuso no final da década de 1990, sendo proibida no Brasil em 1992 e nos EUA em 1993, diminuindo a emissão antrópica de chumbo em 95%. Contudo, ainda é utilizado na gasolina de aviação, sendo essa atualmente a fonte principal desse metal tóxico. A utilização do chumbo tetraetila, $Pb(C_2H_5)_4$ na gasolina de aviação é para atribuir aumento na propriedade antidetonante, ou seja, índice de octanagem do combustível, que na aviação é bastante importante devido a elevada exigência dos motores. Quanto maior o índice de octanagem do combustível, maiores são as chances de evitar a pré-ignição na câmara de combustão, que pode causar falhas no motor e baixo desempenho.

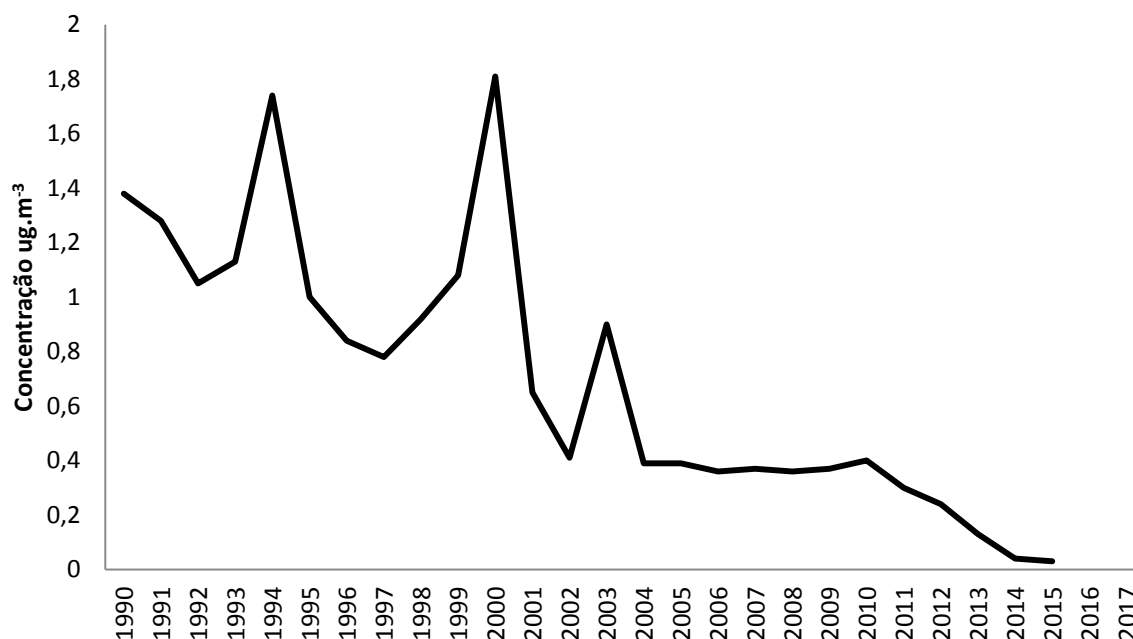
No processo de combustão de um combustível contendo chumbo gera emissões tanto de chumbo metálico quanto óxidos de chumbo que podem se acumular e causar sérios danos ao motor. Para evitar esse acúmulo são utilizados sequestrantes, que reagem com os compostos de chumbo e formam espécies mais voláteis. Os aditivos mais usados são o 1,2-dibromoetano e 1,2-dicloroetano (SEYFERTH, 2003).

Apesar da diminuição significativa das emissões estima-se que os efeitos do chumbo á saúde humana causaram um prejuízo na economia dos Estados Unidos de aproximadamente US\$ 1,06 bilhão anualmente devido aos impactos a saúde pública (WOLFE *et al.*, 2016). Zahran e Colaboradores (2017) estimaram que o dano social-econômico é de US\$10 por galão de combustível, sendo superior ao próprio preço da gasolina de aviação que é de aproximadamente US\$6 por galão. Reyes (2007) relacionou a redução da emissão de chumbo na década de 1970 em alguns estados com a redução dos índices de criminalidade devido a distúrbios de

comportamento, sendo assim considerado além de um problema ambiental, um problema social.

A figura 3 mostra uma forte queda na concentração de chumbo na atmosfera de aproximadamente $11 \mu\text{g m}^{-3}$ em 1993 chegando a $0,06 \mu\text{g m}^{-3}$ em 2015.

Figura 3. Concentração atmosférica de chumbo de 1990-2015 nos EUA



Fonte: EPA 2017

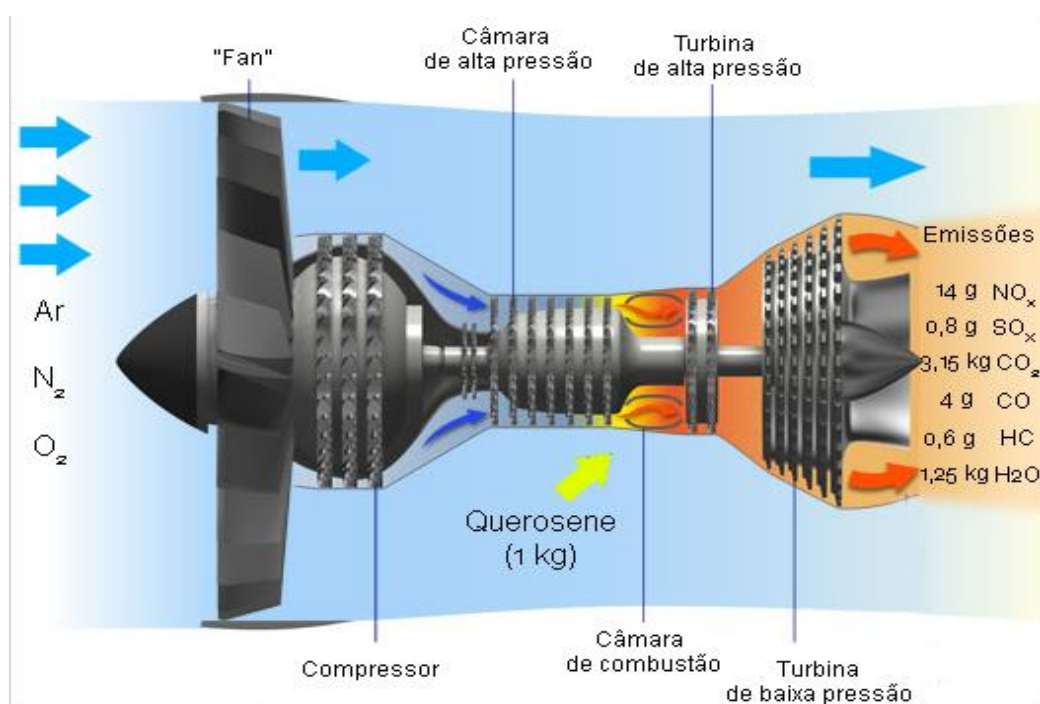
Os desafios de se desenvolver uma alternativa ao chumbo como aditivo envolvem a máxima compatibilidade com os motores existentes e alta confiabilidade. Quando comparamos um motor de avião e um motor de automóvel temos que considerar que o regime de operação é bastante diferente, na aviação 80 a 90% do tempo o motor está em alta demanda energética e nos carros apenas 10% em média (ESLER, 2015), esse processo de homologação de novos aditivos e combustíveis é demorado e custoso, principalmente se comparado com combustíveis veiculares.

1.2 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O querosene de aviação, também conhecido como *Jet fuel* ou pela sigla QAV no Brasil, é um combustível de origem do petróleo que está na faixa de destilação entre 150 °C a 300 °C e é usado em motor do tipo turbina de aviões de médio e grande porte. O querosene de aviação é usado principalmente em três tipos de motor: *Turbofan*, *Turbojet* e *Turboprop*.

O motor do tipo *turbofan*, observado na figura 4 é o mais utilizado e seu funcionamento é bastante parecido com os *Turbojet*, diferindo apenas na questão do ar de entrada na turbina totalmente direcionado para as câmaras de combustão, ao contrário dos *Turbofan* que, em média apenas 20% do ar recolhido na turbina entra no motor e 80% passam por um desvio (*by-pass*). Nos *Turbofan* encontra-se um *fan* que suga o ar atmosférico em baixa pressão, comprimido por um compressor centrífuga na câmara de alta pressão, que ao se misturar com o querosene na câmara de combustão é queimado emitindo gases que giram uma turbina de alta pressão gerando a aceleração (LOFTIN, 1985).

Figura 4. Esquema de um motor *turbofan* e suas emissões gasosas



Fonte: Adaptado de (OLYMPUS, 2018); (ROCHA *et al.*, 2012)

Na queima de 1 kg de querosene é gerado em média 14g de NO_x, 0,8g de SO_x, 3,15 kg de CO₂, 4 g de CO, 0,6g de hidrocarbonetos, compostos que tem impacto ambiental principalmente no efeito estufa e na chuva ácida (ROCHA et al., 2012).

Na aviação comercial mundial é utilizado principalmente o querosene Jet A1, regulamentado no Brasil pela ANP n° 37, nos EUA pela *Federal Aviation Administration* (FAA) através da ASTM D1655. O tipo Jet A, com ponto de congelamento -47 °C é utilizado somente nos EUA e difere do Jet A1 cujo ponto de congelamento é -40 °C.

As agências regulatórias e os principais tipos de querosene comercializados mundialmente estão na Tabela 6.

Tabela 6. Agências reguladoras para querosene da aviação civil

Agência Reguladora	País/Região	Norma/Resolução	Tipo
Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP	Brasil	Resolução n°37	Jet A1
Federal Aviation Administration - FAA	EUA	ASTM D1655/ ASTM 6615	Jet A e Jet A1/ Jet B
Transport Canada Civil Aviation (TCCA)	Canada	CAN/CGSB-3.23 CAN/CGSB-3.22	Jet A/A1 / Jet B
Civil Aviation Authority - CAA	Reino Unido	DefStan 91-91	Jet A1
European Aviation Safety Agency - EASA	União Europeia	AFQRJOS	Jet A1
Federal Air Transport Agency - FATA	Rússia	GOST 10227 / GOST R 52050	TS-1/ Jet A1
Civil Aviation Administration of China - CAAC	China	GB 6537	RP N° 3

Os principais combustíveis utilizados na aviação militar são o JP-4 e o JP-8, sendo que o querosene JP-4 caiu em desuso a partir da década de 1990 devido a problemas de segurança (SHELL, 2012). Esse combustível foi regulamentado mundialmente pela *US. Military Specification MIL-PRF-5624S* e a DEF STAN 91-88.

O querosene JP-8 é semelhante ao querosene Jet A1 com a diferença de ter aditivo anticorrosão, dispersante, agente anticongelante e antioxidante. É definido pelas normas MIL-DTL-83133, DEF STAN 91-87 (ARKOUDEAS *et al.*, 2003).

Há também o querosene JP-8+100 que contém aditivos que aumentam a resistência térmica de 37°C até 218°C em relação ao JP-8 regular (SCHMITIGAL; TEBBE, 2011).

Na aviação militar são utilizados os querosenes JP5 (F44 europeu), JP7 (somente nos EUA), JP8 (F34 europeu) que são quimicamente semelhantes ao Jet A1 diferenciando em relação ao aditivo anticongelante e antioxidante (YILMAZ;ATMANLI, 2017).

A composição básica do querosene Jet A e Jet A1 estão descritas na tabela 7.

Tabela 7. Composição do querosene de aviação Jet A1

Composto	Fórmula	Classe
<i>n</i> -octano	C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -parafina
2-metilheptano	C ₈ H ₁₈	Isoparafina
1-metil-1-etilciclopentano	C ₈ H ₁₄	Cicloparafina
etil-ciclohexano	C ₈ H ₁₆	Cicloparafina
<i>o</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	Aromático
<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	Aromático
cis-Decalina	C ₁₀ H ₁₈	Cicloparafina
tetralina	C ₁₀ H ₁₂	Aromático
naftaleno	C ₁₀ H ₈	Aromático
<i>n</i> -dodecano	C ₁₂ H ₂₆	<i>n</i> -parafina
2-metilundecano	C ₁₂ H ₂₆	Isoparafina
1-etilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	Aromático
<i>n</i> -hexilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	Aromático
<i>n</i> -hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	<i>n</i> -Parafina
2-metilpentadecano	C ₁₆ H ₃₄	Isoparafina
<i>n</i> -decilbenzeno	C ₁₆ H ₂₆	Aromático

Fonte: (BAROUTIAN *et al.*, 2013)

Além dos querosenes Jet A e Jet A1 temos a comercialização do querosene Jet B, descrito na norma ASTM D6615, que é bem mais volátil e devido a esse fato, é mais perigoso manipular, possui ponto de congelamento inferior a -47°C e é utilizado apenas em regiões extremamente frias, como o Canadá e a Rússia. É composto de hidrocarbonetos de 5 a 15 átomos de carbono por molécula, sendo na prática uma mistura de gasolina com querosene.

Na Rússia há o querosene TS-1 (padronizado pela norma russa GOST 10227) que difere do Jet A-1 pelo ponto de congelamento menor que -57°C e ponto de fulgor de 28°C , sendo inferior aos 40°C do Jet A1. Além da Rússia há também a China que possui 5 padrões de querosene de aviação sendo eles: RP-1 e RP-2, com ponto de fulgor próximo a 28°C e ponto de congelamento inferior a -60°C e -50°C respectivamente; RP N° 3 que é semelhante ao Jet A1; RP N° 4 que é semelhante aos Jet B; RP N° 5 é um querosene semelhante ao RP No 3 mas com alto ponto de fulgor. Atualmente praticamente todo querosene vendido na China é o RP N° 3 (SHELL, 2018).

A Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, ANP resolução N° 37 - DOU 2.12.2009, especificou o padrão técnico para o querosene de aviação, assim como as normas técnicas para o controle de qualidade. Os padrões de qualidade dessa resolução foram baseados nos padrões internacionais como especificados nas normas ASTM 1655, DefStan 91-91 (ANP, 2009b).

Devido ao fato de cada país poder determinar suas normas de qualidade do querosene de aviação foi criada uma lista de requerimentos de qualidade para a comercialização mundial desse combustível que é conhecida como AFQRJOS (*Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated System*). A AFQRJOS é baseada nas normas D1655 e DefStan 91-91 e serve como padrão de qualidade para os principais fornecedores do mercado mundial como Agip, BP, Chevron Texaco, Exxon Mobil, Kuwait Petroleum, Shell, Statoil, Petrobrás e Total (SHELL, 2018).

Para comercialização do querosene de aviação são aplicadas normas e características físico-químicas rígidas tendo que atender aproximadamente 30 ensaios, número superior ao bioetanol (15 ensaios) e ao biodiesel (18 ensaios).

O querosene de aviação deve possuir alto poder calorífico ($42,8 \text{ MJ kg}^{-1}$) aliado a um baixo peso específico ($0,775$ a $0,820 \text{ g mL}^{-1}$) devido ao peso total das

aeronaves, da eficiência energética e autonomia de voo (MOHAMMAD *et al.*, 2013). Outra propriedade importante é o ponto de congelamento, devido as condições meteorológicas de trabalho o combustível não deve se solidificar ou formar cristais em temperaturas inferiores a -40°C para o Jet A e -47°C para o Jet A1 (KANDARAMATH HARI *et al.*, 2015). O teor de umidade deve ser bastante baixo para evitar o crescimento de microorganismos e diminuir a corrosividade (GAYLARDE *et al.*, 1999). As propriedades desejáveis do querosene tornam o desenvolvimento do bioquerosene bastante complexo e são um grande obstáculo na busca de novas alternativas e processos. Na tabela 8 estão as normas técnicas de qualidade mais usadas mundialmente e as normas vigentes no Brasil.

Tabela 8. Especificações do querosene Jet A-1










Parâmetro	Unidade	ASTM 1655	Def Stan 91-91	ANP n° 37
Densidade (15°C)	g mL^{-1}	0,775–0,840	0,775–0,840	0,771–0,836 (20°C)
Viscosidade (-20°C)	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	8,0 (max)	8,0 (max)	8,0 (max)
Acidez	mgKOH g^{-1}	0,100	0,0012	0,015
Ponto fulgor	$^{\circ}\text{C}$	38 (min.)	38 (min.)	40
Calor combustão	MJ kg^{-1}	42,8 (min.)	42,8 (min.)	42,8 (min.)
Ponto congelamento	$^{\circ}\text{C}$	-47	-47	-47
Enxofre	%	0,3	0,3	0,3
Aromáticos	%	25	25	25
Ponto de fumaça	Mm	25 (min.)	25 (min.)	25
JFTOT Delta P (260°C)	mmHg	25	25	25

Condutividade	$\mu\text{S m}^{-1}$	50 – 450	50 – 600	50 – 600
Ponto ebulição final	$^{\circ}\text{C}$	300 (max.)	300 (max.)	300 (max.)

Observando as normas ASTM D1655, Def Stan 91-91 e ANP n° 37 nota-se equivalência em praticamente todos os parâmetros, diferindo apenas na condutividade elétrica e teor de acidez.

Assim como na gasolina de aviação a tubulação e os tanques de reabastecimento contendo querosene de aviação são identificados por um adesivo na cor preta com uma cor auxiliar para indicar o tipo de querosene: Jet A, Jet A1 ou Jet B (Figura 5).

Figura 5. Tipos de querosene de aviação e sua identificação

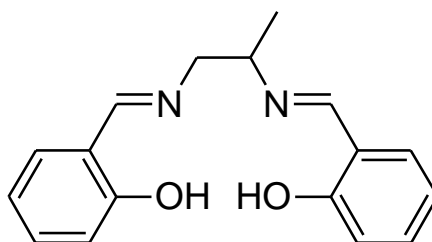
Tipo de Combustível	Cor	Adesivo para reabastecimento	Identificação da Tubulação
JET A	Incolor 		
JET A-1	Incolor 		
JET B	Incolor 		

Para atingir os parâmetros de qualidade do querosene de aviação são utilizados compostos conhecidos como aditivos com o objetivo de melhoria das propriedades físico-químicas específicas.

Dissipador de carga estática: O querosene produzido em refinarias possui baixa condutividade elétrica e isso pode causar o acúmulo de eletricidade estática pelo movimento do fluido em tanques e filtros. Para evitar esse acúmulo é adicionado um composto conhecido como Stadis 450, que é permitido pela ASTM 1655, ANP n°37 e DefStan 91-91 em teores de até $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e seu uso é opcional;

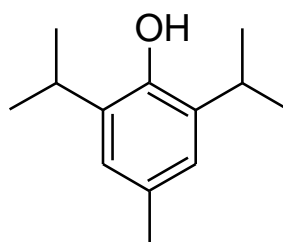
Desativador de Metais: A presença de metais no combustível pode catalisar reações de oxidação e impactando diretamente na estabilidade térmica. Os metais mais comumente encontrados são o Cobre e o Zinco. O aditivo mais utilizado é o *N,N*-disalicilideno-1,2-propanodiamina (figura 6) que tem ação quelante e é usado em teores de até $5,7 \text{ mg L}^{-1}$ (WAYNICK, 2001).

Figura 6. Estrutura do *N,N*-disalicilideno-1,2-propanodiamina



Antioxidantes: A formação e presença de peróxidos pode causar deterioração na qualidade do combustível podendo formar gomas e material particulado. O uso de aditivo antioxidante é obrigatório pela ANP n°37 e pela DefStan 91-91 em teores de $17\text{-}24 \text{ mg L}^{-1}$ e opcional pela ASTM D1655. O composto mais utilizado para esse fim é o BHT (Hidroxitolueno butilado) (figura 7).

Figura 7. Estrutura química do BHT

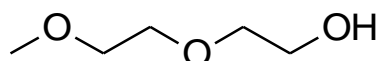


Melhorador de lubricidade: Tem a função de diminuir o efeito corrosivo do combustível assim como auxiliar no efeito antidesgaste. Seu uso não é obrigatório em querosenes para aviação civil apesar de permitido nas legislações do Brasil, EUA, União Europeia e Reino Unido e é mais utilizado em combustíveis para usos militares.

Inibidores de formação de gelo: É usado devido a presença de água no querosene apesar de ser pequena pode formar cristais que podem causar

entupimento do filtro de combustível. É considerado opcional e raramente é utilizado para aviação civil e mais usado em aplicações militares, sendo que o aditivo mais utilizado é o dietilenoglicol metil éter (Figura 8), mais conhecido como – DIEGME que pode ter uso também como biocida (RABAEV *et al.*, 2009).

Figura 8. Estrutura química do Dietilenoglicol metil éter



Entre 2003 e 2008 o preço do querosene de aviação subiu 462% chegando a quase US\$4 por galão (LLAMAS *et al.*, 2012), e com a crise econômica em 2009 teve forte queda chegando perto de US\$1 por galão. A cotação em outubro de 2016 foi de US\$ 1,47 por galão (IATA, 2018), cujo dado demonstrou imprevisibilidade dos valores deste insumo.

O mercado brasileiro acompanha as oscilações do mercado externo havendo grandes variações no preço que são bastante acentuadas variando 47% entre os anos de 2008-2009; 25% entre 2014-2017 e comparando entre 2009 e 2014 o aumento chegou a 75%.

Na Tabela 9 estão os preços médios ao consumidor nas 11 maiores capitais brasileiras entre 2008 e 2017 (ANP, 2019).

Tabela 9. Preço médio por litro (sem imposto) do querosene de aviação no Brasil entre 2008-2017

Ano	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Preço (R\$)	1,600	1,020	1,147	1,468	1,742	1,849	1,938	1,627	1,410	1,605

Na indústria da aviação civil o principal fator impactante nos custos operacionais é o combustível que corresponde aproximadamente 40% do total, seguido pelas aeronaves com 20% e despesas operacionais em torno de 17% (Tabela 10).

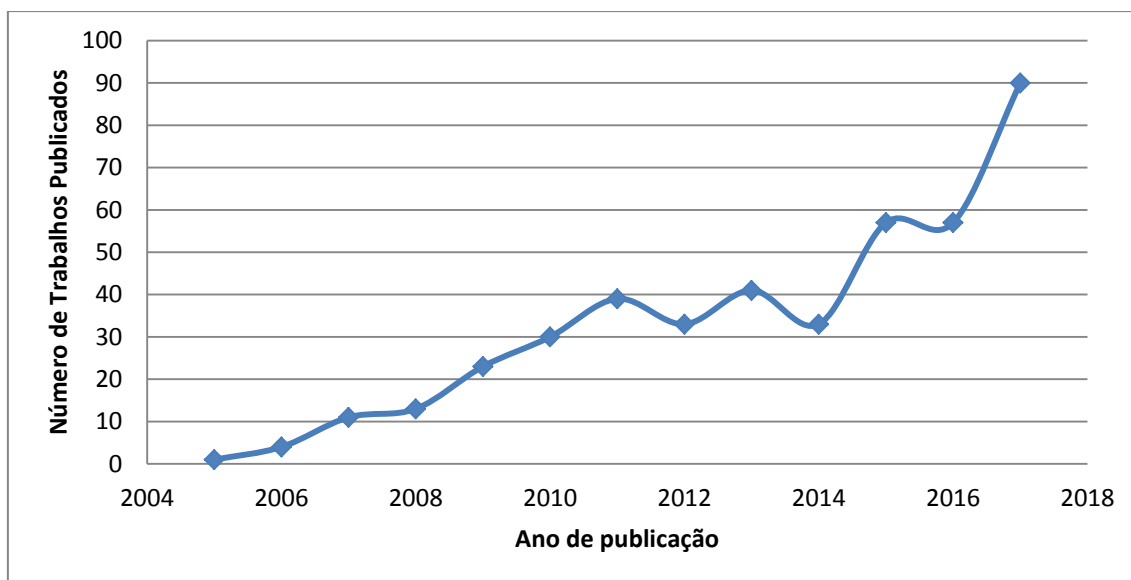
Considerando que os combustíveis de aviação tem grande importância no custo de operação, e tem que atender normas muito rigorosas de qualidade, esse insumo se torna uma peça chave na necessidade de tornar essa indústria menos impactante em relação às emissões gasosas.

A intensão de se utilizar biocombustíveis na indústria de aviação é relativamente recente, visto que os trabalhos publicados envolvendo biocombustíveis para aviação tiveram um aumento significativo após o ano de 2008 (Figura 9).

Tabela 10. Despesas e custo de voo entre 2009 e 2014

Categoria	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Tripulação	12%	12%	13%	11%	10%	10%
Combustíveis	30%	33%	36%	39%	37%	37%
Depreciação de Equipamento de Voo	4%	4%	4%	4%	4%	3%
Arrendamento, Manutenção e Seguro de Aeronaves	20%	15%	13%	14%	17%	20%
Tarifas Aeroportuárias	2%	2%	2%	2%	3%	3%
Tarifas de Navegação Aérea	4%	3%	3%	3%	3%	3%
Custos Indiretos	9%	9%	9%	9%	9%	9%
Despesas Operacionais dos Serviços Aéreos Públicos	21%	21%	19%	17%	18%	17%

Fonte: (ANAC, 2017)

Figura 9. Número de iniciativas para produção de bioquerosene entre 2005 e 2017

Fonte: (SCOPUS, 2018)

Atualmente o uso de biocombustíveis na aviação sofre com os altos custos de produção que vem diminuindo e ainda equivalem de 2 a 4 vezes o preço do combustível de origem fóssil, diferença que já chegou a 30 vezes em anos anteriores (KOUSOULIDOU; LONZA, 2016).

Durante a reunião Rio+20, a companhia Azul Linhas Aéreas utilizou um querosene derivado da cana de açúcar fornecido pela *Amyris* em uma aeronave Embraer E-195 para um voo de demonstração. Outras companhias aéreas brasileiras voaram com biocombustíveis: a GOL Linhas Aéreas utilizou bioquerosene a partir de óleo de milho e óleo de fritura em um Boeing 737-800, e a LATAM Linhas Aéreas utilizou um combustível derivado do óleo de pinhão manso (CORTEZ et al., 2013).

Sgouridis e colaboradores (2011) estimaram que 0,5% do QAV usado no mundo em 2009 é proveniente de origens renováveis e projeta que em 2024 essa parcela será de 15,5% a 30,5 %, dependendo das políticas públicas e investimentos haverá uma capacidade de transporte aumentada em 140% com emissões de 20% menores se comparado a ano de 2004.

A produção de querosene de aviação pode ser baseada na liquefação e gaseificação da biomassa assim como biomoléculas como álcoois e açúcares. As normas DEF STAN 91-91 e ASTM 7566 permitem a inserção de parafinas oriundas do processo Fischer-Tropsch a partir de fontes renováveis como um combustível parcialmente sintético em misturas de até 50% com querosene de petróleo.

O processo Fischer-Tropsch se baseia na conversão da biomassa (carvão, gás natural, matéria prima lignocelulósica, açúcares, óleos vegetais) em gás de síntese (syngas), constituído de H₂ e CO, que posteriormente são polimerizados em parafinas, olefinas e compostos carbonilados (ATSONIOS *et al.*, 2015). Atualmente a produção de querosene parafínico sintético conhecido como SPK (*Synthetic Paraffinic Kerosene*) é através da utilização do processo Fischer-Tropsch ou hidrotratamento de óleos vegetais. Podemos citar a sul-africana SASOL que produz querosene a partir de gás natural e carvão assim como a empresa norte americana, *Syntroleum* (REG, 2006; SASOL, 2008).

A resolução nº63 DOU 8/12/2014 regulamentou e permite a utilização de querosene oriundo de biomassa em misturas que vão de 10% a 50% (Tabela 11), variando de acordo com a matéria-prima e o processo de produção (ANP, 2014).

Tabela 11. Teores de misturas do querosene de petróleo com bioquerosene regulamentados pela ANP em 2014

Processo de Produção	Teor máximo
SPK (<i>Synthetic Paraffinic Kerosene</i>)	Até 50%
Querosene parafínico sintético	
HEFA (<i>Hydroprocessed Esters and Fatty Acids</i>) – Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados	
SIP (Synthesized Iso Paraffinic) – Sintético Isoparafínico	Até 10%

1.3 FONTES POTENCIAIS PARA BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

Por que utilizar biocombustíveis?

- Redução de gases de efeito estufa, principalmente a emissão reduzida de CO₂. Biocombustíveis tem um balanço neutro a favorável de CO₂, depende da biomassa de partida e a rota utilizada;
- Diminuição da poluição atmosférica, como diminuição de SO_x, NO_x e CO. A queima de biocombustíveis geralmente é mais eficiente e limpa que a de derivados de petróleo;
- Aumento na segurança energética. Com a variabilidade das fontes de energia gera-se uma estabilidade de mercado e diminui o risco de escassez;
- Desenvolvimento da indústria bioenergia, gerando empregos e novas possibilidades de capital intelectual;
- Diminuição da dependência do petróleo, que é um recurso natural limitado.

1.3.1 ETANOL

A indústria sucroalcooleira no Brasil foi introduzida no século XVII que se tornou no século XX uma das principais fontes de bioenergia inseridas na matriz energética nacional. Na década de 70 o Brasil se tornou pioneiro em políticas públicas para utilização de biocombustíveis a implementação de leis que tornavam obrigatória a adição de 10% de etanol na gasolina em 1973, e o lançamento do programa Pró-álcool em 1975 que visava a substituição parcial da gasolina pelo etanol na frota veicular, medida tomada em resposta a primeira grande crise mundial do petróleo (POUSA et. al., 2007; STATTMAN et. al., 2013).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2018) a produção de cana-de-açúcar na safra 2017-18 foi de 624,3 milhões de toneladas e a produção nacional de açúcar foi de 37,7 milhões de toneladas, enquanto a fabricação de etanol foi de 27,7 bilhões de litros nesse ano.

Deste total, 57,1% referem-se ao etanol hidratado combustível 16,296 mil m³ (EPE, 2015) e a produção de etanol anidro, que é misturado à gasolina A para formar a gasolina C, registrou acréscimo de 1,9% em relação ao ano anterior, totalizando 12,23 mil m³.

O etanol já está presente na aviação civil há mais de 10 anos com o lançamento pela EMBRAER do avião agrícola Ipanema (EMB-202A) que foi concebido para ser movido a 100% desse biocombustível (UNICA, 2014). Esse avião foi uma adaptação do motor movido á gasolina de aviação (AVGAS 100LL). Dois anos após a homologação do Ipanema o DCTA introduziu um motor flex no modelo T25, conceito menos radical e mais avançado tecnologicamente (SILVEIRA, 2006).

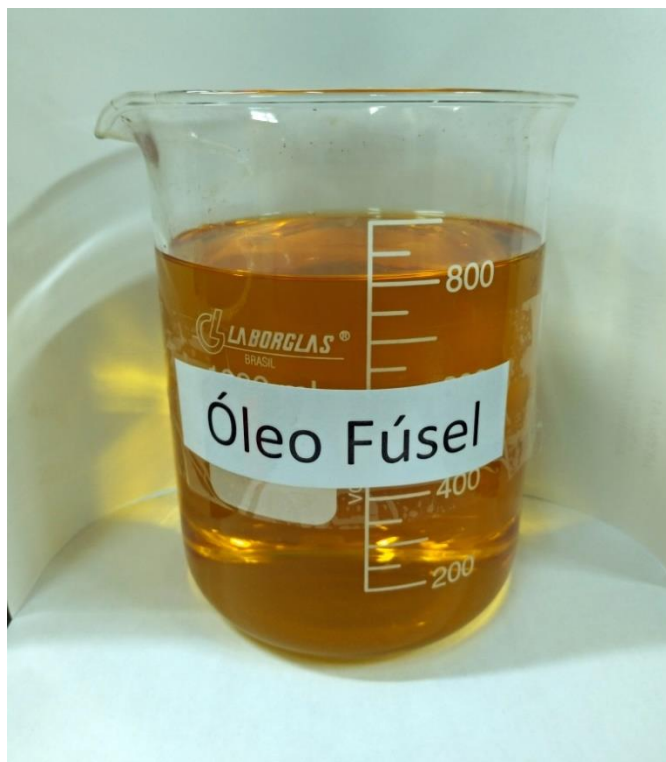
O uso do etanol substituindo a gasolina de aviação tem efeitos semelhantes a substituição da gasolina veicular, como aumento de potência do motor de em média 7% e a diminuição de autonomia de 25 a 40%, devido ao seu poder calorífico menor (28 MJ kg^{-1} vs. $43,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) com benefícios econômicos maiores relacionados ao maior custo da gasolina de aviação, em média R\$10 por litro, e benefícios ambientais por ser um combustível renovável, diminuir a emissão de CO_2 em até 63% e com ausência total de chumbo e enxofre (STUMP, 2011). Outra vantagem que deve ser citada é a tolerância em relação a presença de água no combustível, visto que nos aviões a avgas é de suma importância fazer a verificação de presença de umidade para evitar problemas em voo sendo um procedimento padrão nesse ramo da aviação civil.

Devido suas grandes proporções a indústria sucroalcooleira gera vários e abundantes resíduos como o filtro de torta, vinhaça, bagaço, palha e óleo fúsel, sendo que os três últimos tem importante papel na indústria bioenergética e possuem um grande potencial para aplicação na aviação civil, seja pela utilização do etanol puro ou por novos biocombustíveis desenvolvidos através desses coprodutos.

1.3.2 ÓLEO FÚSEL

O óleo fúsel (Figura 10) é um dos coprodutos da fermentação para produção de etanol combustível composto pela fração menos volátil da destilação (PÉREZ *et al.*, 2001). O termo “fúsel” é derivado do alemão e significa “inferior”, a composição desse coproduto pode variar de acordo com o substrato utilizado e condições fermentativas, assim como o seu rendimento que pode ser de 1 até 11 L para cada 1000 L de etanol produzido (LEYVA *et al.*, 2013).

Figura 10. Amostra de óleo fúsel em béquer de 1L



A composição do óleo fúsel e os teores dos componentes estão representados na tabela 12.

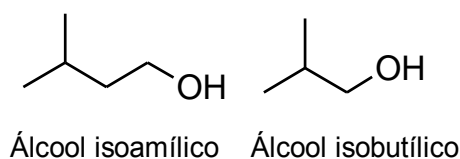
Tabela 12. Concentrações médias dos constituintes do óleo fusel

Substância	Teor (%)
Álcool Isoamílico	38-85
Álcool Isobutílico	3 - 20
Álcool metílico	0,5-2,7
Álcool <i>n</i> -propílico	0,6- 5

Fonte: (PÉREZ et al., 2001; MONTOYA et al., 2016)

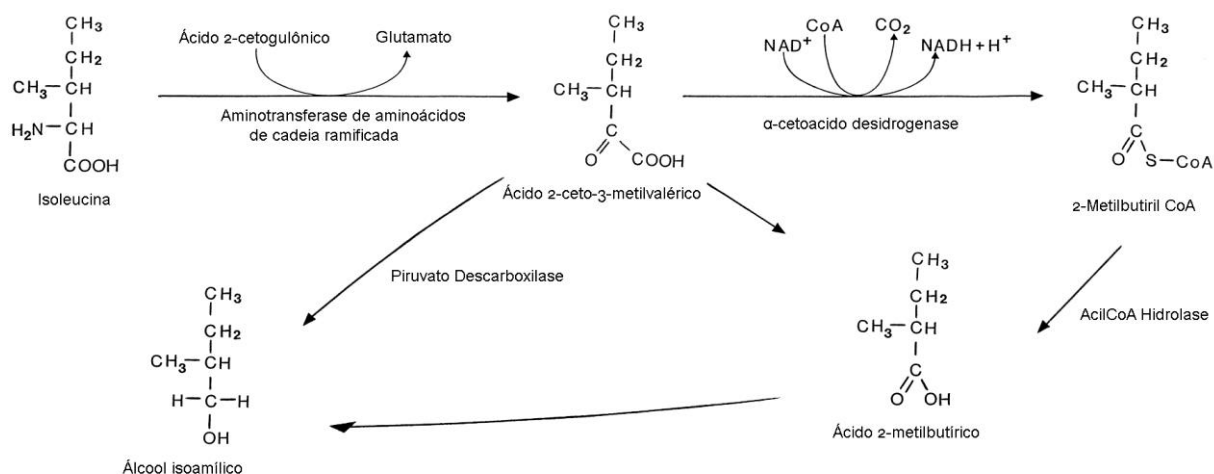
Na tabela 12 estão apresentados dois componentes do óleo fusel: álcool isoamílico e álcool isobutílico (Figura 11), os quais contribuem com até 65% da composição deste óleo segundo Perez (2001), 85% segundo Patil (2002) e até 78% segundo Montoya et al. (2016).

Figura 11. Representação das estruturas moleculares dos componentes de maior concentração no óleo fusel



O álcool isoamílico oriundo de meios fermentativos é um metabólito gerado na decomposição de um aminoácido, a isoleucina, principalmente por ação das enzimas aminotransferases e piruvato descarboxilases e alternativamente também por rotas que envolvem α -cetoacido desidrogenase e acilCoA hidrolase (Figura 12).

Figura 12. Rota metabólica para síntese do álcool isoamílico

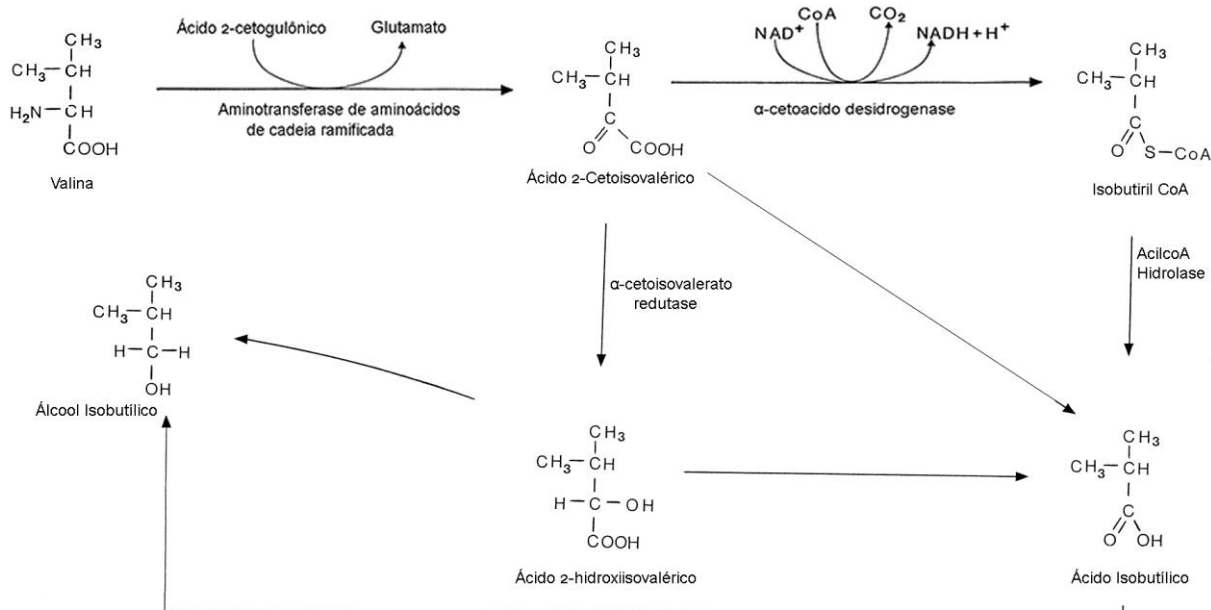


Fonte: Adaptado de (DICKINSON *et al.*, 2000)

Essa substância é um líquido viscoso, incolor, com cheiro característico, sendo um álcool primário ramificado, nome IUPAC de 3-metil-1-butanol, fórmula molecular $C_5H_{12}O$, massa molar $88,148 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de ebulição de 131°C e ponto de fusão de -117°C , densidade de $0,809 \text{ g cm}^3$ (a 25°C) e solubilidade em água de 28 g L^{-1} (HAYNES, 2014).

O álcool isobutílico assim como o álcool isoamílico é oriundo do metabolismo de decomposição de um aminoácido, nesse caso a valina (Figura 13) por rotas bastante semelhantes.

Figura 13. Rota metabólica para síntese do álcool isobutílico



Fonte: Adaptado de (DICKINSON *et al.*, 1998)

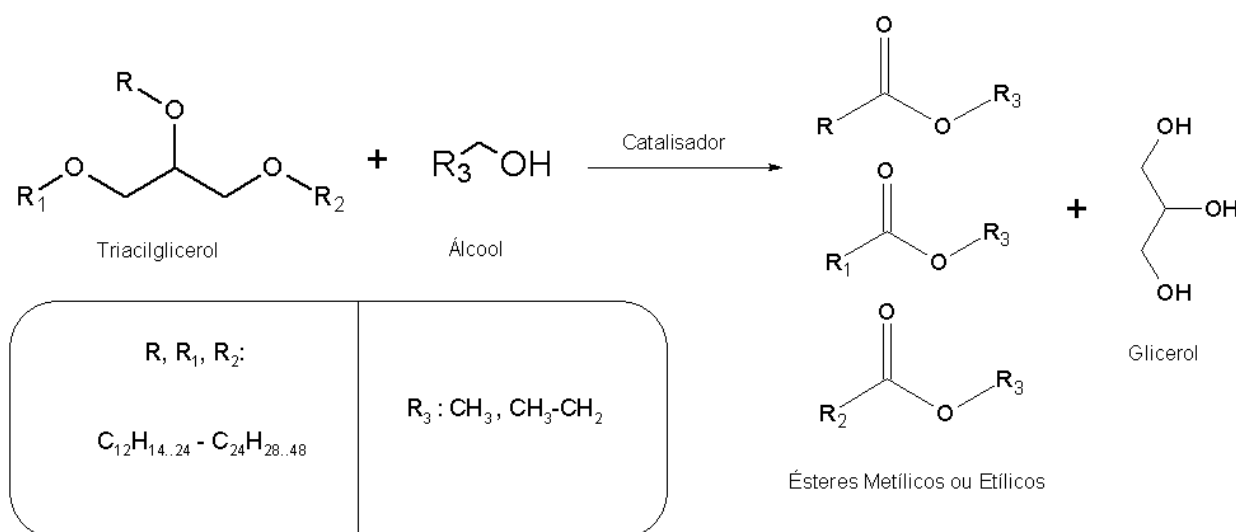
Este composto é um líquido incolor, álcool primário ramificado, nome IUPAC de 2-metil-1-propanol, fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, peso molar de $74,122 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de ebulição de $108 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de fusão de $-108 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de $0,802 \text{ g cm}^{-3}$ e solubilidade de 87 g L^{-1} (HAYNES, 2014). Nas últimas décadas o óleo fúsel vem sendo estudado para diversas aplicações como síntese de lubrificantes por esterificação com ácido oleico com frações mais pesadas, obtenção de insumos para a indústria farmacêutica e também na indústria de perfumaria (LIAW *et al.*, 1998; ÖZGÜLSÜN *et al.*, 2000).

O álcool isoamílico foi estudado como substituinte total e parcial da gasolina veicular em fração de 50%, sendo observado um aumento de até 25% na emissão de CO, havendo uma eficiência de combustão inferior e possível diminuição da vida útil do motor, indicando que sua utilização como combustível é praticamente inviável em motores ciclo Otto (SOLMAZ, 2015). O óleo fúsel é uma fonte de cadeia carbônica ramificada para síntese de novos biocombustíveis assim como para reações de oligomerização na síntese de isoparafinas, que são conhecidas por produzirem combustíveis com elevados índices de octanagem para produzir querosene, gasolina de aviação, diesel e óleos lubrificantes com rotas semelhantes às aplicadas para o etanol e *n*-butanol (BROOKS *et al.*, 2016).

1.3.3 Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME)

Os ésteres metílicos de ácidos graxos, também conhecidos pela sigla FAME – *Fat Acid Methyl Esters* são utilizados principalmente como Biodiesel, que é um biocombustível renovável obtido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis utilizando-se álcool metílico na presença de um catalisador produzindo os ésteres de ácidos graxos de cadeias longas e glicerina como coproduto (Figura 14) (KNOTHE ;GERPEN, 2006; DEMIRBAS, 2009; LEUNG *et al.*, 2010). A catálise utilizada pode ser ácida, enzimática ou alcalina sendo que os catalisadores mais utilizados são os alcalinos homogêneos (LÔBO *et al.*, 2009). Entre eles destacam-se o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e o metóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$).

Figura 14. Reação de transesterificação de triglicerídeos



As principais matérias-primas para produção de ésteres de ácidos graxos são óleos vegetais e o sebo animal que se constituem principalmente de triacilgliceróis. Dentre as fontes vegetais se destacam as oleaginosas, como a palma (*Elaeis guineensis*), girassol (*Helianthus annuus*), pinhão manso (*Jatropha curcas*) e principalmente a soja (*Glycine max*) que corresponde a 68,6% da produção nacional e entre as fontes animais se destaca o sebo bovino contribuindo com 17,3% de participação (BRASIL, 2017).

Misturas dos ésteres metílicos de ácidos graxos de pinhão manso e de óleo de fritura foram estudadas, e observou-se que misturas até 20% v/v com querosene Jet A1 podem ser adequadas na norma ASTM D1655, limitados pelo fato desses ésteres possuírem alta viscosidade ($13,02 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 50 % de mistura) e também ponto de nuvem muito distante (-18°C) da temperatura desejada para querosene Jet A1 (-47°C) (BAROUTIAN *et al.*, 2013).

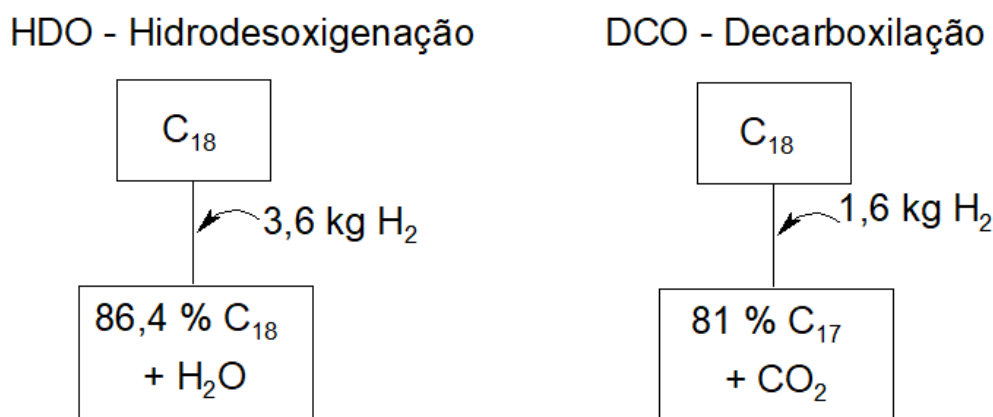
Além das fontes convencionais de ácidos graxos temos as microalgas, organismos fotossintetizantes que tem um grande potencial para produção de lipídeos. Estudos com a *Nannochloris sp.*, *Botryococcus braunii*, *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.*, mostraram grande potencial para produção de lipídios e hidrocarbonetos de alto teor de insaturações, que é inadequado para aplicação como biodiesel mas pode servir como insumo intermediário na produção de bioquerosene (GOUVEIA *et al.*, 2009; STEPAN *et al.*, 2016).

Considera-se que a utilização de ésteres de ácidos graxos como substituinte parcial do querosene Jet A1 é bastante complicada devido a propriedades físico-químicas bastante diferentes, principalmente relativos a baixo poder calorífico, alta viscosidade cinemática, alto teor de metais, problemas com reações de hidrólise e ponto de congelamento muito elevado além da possibilidade de degradação oxidativa maior devido as insaturações dos óleos vegetais.

Apesar de sua utilização como ésteres não ter se mostrado consistente, esses produtos abrem uma grande possibilidade como matéria prima para síntese de querosene por HEFA (*Hydroprocessing of Esters and Fat Acids*) (SCHUCHARDT *et al.*, 2014), uma rota já reconhecida pela ASTM D7566, podendo vir a ser uma rota viável, principalmente devida a grande disponibilidade e mercado estabelecido.

O processo HEFA consiste basicamente na reação de óleos vegetais ou biodiesel com hidrogênio para remoção dos grupos carbonilados por redução ou formação de CO_2 , causando perda de um carbono da cadeia, e a formação de *n*-parafinas, conhecidas como HVO (*Hydrogenated Vegetable Oil*) (Figura 15):

Figura 15. Processo HEFA para produção de n-parafinas



Fonte: (STARCK *et al.*, 2016)

As *n*-parafinas formadas no processo tem propriedades adequadas para o diesel, com alto índice de cetanos e alta viscosidade que ainda não possuem propriedades desejadas para o querosene Jet A1. Para melhorar a qualidade do combustível as *n*-parafinas são submetidas a um processo HIS (*Hydroisomerization*) para a formação de isoparafinas, classe de compostos bastante desejada para essa finalidade.

1.3.4 Outros Alcóois

Ao contrário do etanol, o butanol ainda não tem participação significativa na matriz energética devido a sua aplicação como solvente e em produção de resinas, ao fato do Brasil não ser autossuficiente nesse insumo importando mais de US\$100 milhões ao ano (ABES, 2012). É considerado um biocombustível de segunda geração com propriedades energéticas superiores e melhor mistura com combustíveis parafínicos em relação ao etanol (MORONE ;PANDEY, 2014). Há grande potencial de sua produção em biorrefinarias e adaptação do processo de obtenção do etanol, pode ser produzido por meios fermentativos de matérias primas *amiláceas* e *sacaríneas*, obtido pela rota acetona-butanol-etanol (ABE), que é o segundo processo fermentativo mais utilizado mundialmente, só perdendo para a fermentação do etanol (AL-SHORGANI *et al.*, 2015); (DÜRRE, 2007).

As bactérias mais utilizadas para produção do butanol são a *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* e *Clostridium saccharobutylicum* utilizando diversas matérias primas como melaço de cana, palha de milho, farinha de mandioca, bagaço, palha e vinhaça de cana de açúcar (NI *et al.*, 2013; BORMANN *et al.*, 2014; COMWIEN *et al.*, 2015).

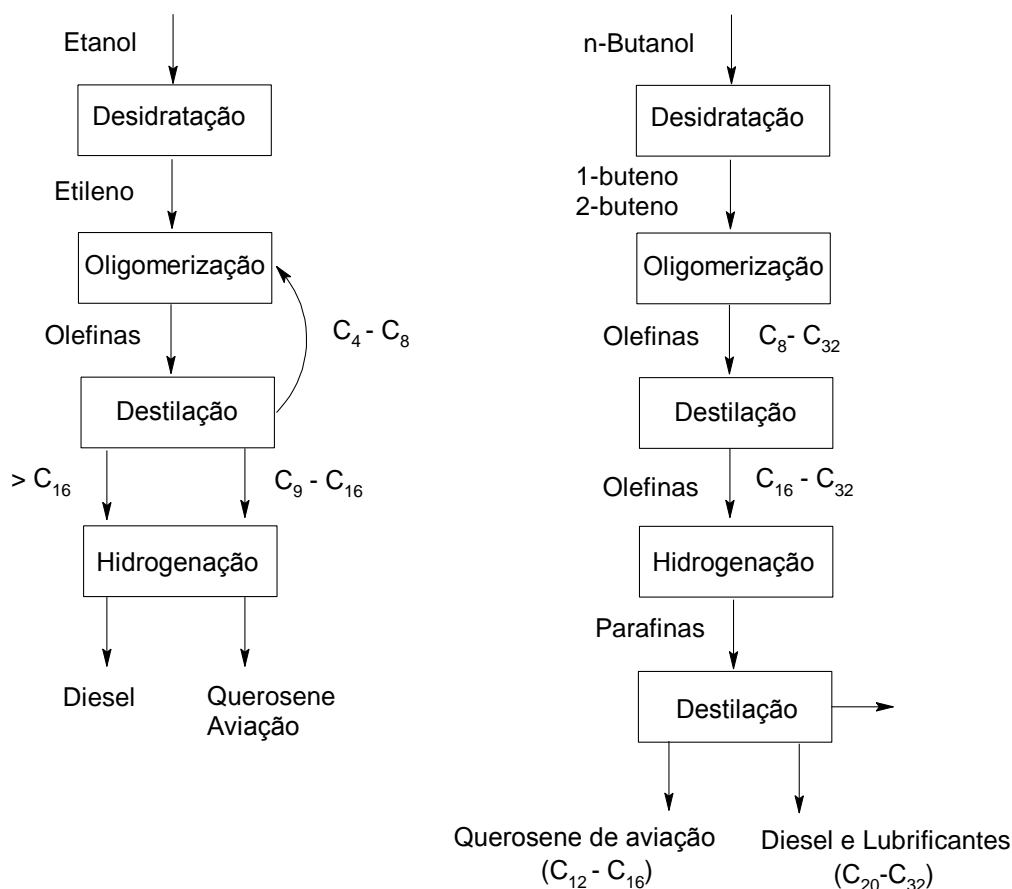
Misturas de butanol e querosene Jet A foram estudadas e mostraram uma diminuição de 5000 rpm na rotação da turbina devido ao seu baixo poder calorífico (33,08 MJ/kg) em relação ao Jet A-1 (43,28 MJ kg⁻¹), mas que teve como vantagem a redução significativa das emissões de NO_x e CO em até 50% e 35% respectivamente (MENDEZ *et al.*, 2014).

Outros obstáculos em seu uso são a viscosidade cinemática a -20 °C de 12,84 mm²s⁻¹ bastante superior aos 8,00 mm²s⁻¹ permitidos nas normas vigentes, que pode ser contornada em misturas de até 20% com querosene Jet A1 e seu alto ponto de nuvem, que é a temperatura mínima para formação de solidificação visível do combustível (CHUCK ;DONNELLY, 2014).

O fato do butanol possuir um grupo hidroxila torna o combustível mais higroscópico e também mais denso que um querosene parafínico prejudicando sua eficiência energética.

No esquema da figura 16 estão descritas as rotas para produção de querosene de aviação partindo de etanol e butanol como insumos (WANG ;TAO, 2016).

Figura 16. Rotas de obtenção de querosene de aviação por polimerização de álcoois



Fonte: (WANG ;TAO, 2016)

1.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS

Para a comercialização e distribuição de combustíveis há normas e ensaios para atestar que as propriedades físico-químicas desses produtos vão ser adequadas e seu uso satisfatório na aplicação que eles se destinam, considerando desempenho do motor, armazenamento e autonomia entre outras.

No Brasil o órgão responsável por regulamentação de combustíveis fósseis ou renováveis é a ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Suas resoluções indicam ensaios definidos pela ABNT assim como equivalentes nas normas americanas (ASTM) e europeias (EN).

1.4.1 Ponto de Fulgor

É a menor temperatura a pressão de 101,3 kPa em que o combustível é submetido a uma fonte de ignição se inflame sem sustentar combustão (BORSATO *et al.*, 2009). Esse parâmetro também é considerado como fator de segurança no manuseio e transporte do combustível, pois está relacionado diretamente com a propriedade de ser inflamável. Mundialmente o querosene JET A1 deve ter ponto de fulgor acima de 40°C.

1.4.2 Ponto de Congelamento

Ponto de congelamento é a menor temperatura na qual se observa a formação de cristais (exceto cristais de água) em um combustível a pressão de 101,3 kPa. Os pontos de congelamento dos principais combustíveis de aviação estão na tabela 13:

Tabela 13. Propriedades Térmicas dos Combustíveis de Aviação

Combustível	Ponto de Fulgor (°C)	Ponto de Congelamento (°C)
Gasolina de Aviação 100 LL	-40	-60
Querosene Jet A	38	-40
Querosene Jet A-1	40	-47
Querosene Jet B	-20	-50

Fonte: (ANDERSON *et al.*, 2009)

1.4.3 Poder Calorífico

É definido pela quantidade de calor gerado na queima de um combustível em relação a sua massa, sendo medida em kcal kg⁻¹ ou kJ kg⁻¹. Esse parâmetro pode ser definido de duas formas: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI). No PCS despreza-se a umidade contida no combustível e não considera a entalpia de vaporização da água, o que não ocorre no PCI.

1.4.4 Octanagem

Propriedade de um combustível resistir à compressão sem entrar em autoignição. O índice é definido com 0 para o *n*-heptano e 100 para o isooctano (2,2,4-trimetilpentano), podendo haver valores abaixo de 0 e acima de 100. Um alto índice de octanagem pode favorecer o desempenho e a conservação do motor, além da economia de combustível (BORSATO *et al.*, 2009). Essa propriedade é somente válida para motores ciclo Otto.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Produzir bioaditivos para querosene e gasolina de aviação visando à substituição parcial de combustíveis fósseis comerciais utilizados hoje pela aviação civil no Brasil.

2.2 ESPECÍFICOS

- Identificar por cromatografia em fase gasosa os constituintes majoritários no óleo fusel;
- Obter por destilação fracionada os constituintes majoritários do óleo fusel;
- Sintetizar produtos a partir de derivados do óleo fusel para uso como aditivo para o querosene e a gasolina de aviação seguindo os princípios da química verde;
- Caracterizar os produtos de síntese através de métodos espectroscópicos;
- Testar os produtos de síntese quanto à formação de misturas e estabilidade das mesmas com o querosene e a gasolina de aviação;
- Realizar os ensaios estabelecidos pela Agencia Nacional de Petróleo com as misturas de bioaditivos com o querosene e a gasolina de aviação de acordo com as resoluções ANP n°5 e ANP n°37.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O óleo fúsel foi fornecido por duas usinas que produzem etanol: USIBAN S. A. da safra 2014/2015 localizada no município de Bandeirantes/PR; USACUCAR – Usina Santa Terezinha da safra 2017/2018 localizada no município de Maringá/PR.

O querosene Jet A1 (QAV-1) foi cedido pela distribuidora BR Aviation no Aeroporto José Richa (Londrina/PR) com as seguintes especificações:

Produto: QAV-1 com anti-estático

Código interno de identificação: BR0031

Local de Produção: REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Araucária/PR.

Aditivo: STADIS® 450.

A gasolina de aviação (GAV 100LL) - Foi utilizado da distribuidora BR Aviation no Aeroporto José Richa (Londrina/PR) com as seguintes especificações:

Produto: GAV 100/130

Código interno de identificação: BR0033

Local de Produção: Refinaria Presidente Bernardes – Taboão da Serra/SP

Aditivo: Chumbo tetraetila a $0,56 \text{ g L}^{-1}$ (CAS 78-00-2)

O ácido tricloroisocianúrico (TCCA) e o 2,2,6,6-Tetrametil-piperidiloxi (TEMPO), Boroidreto de Sódio foram adquiridos com a Sigma-Aldrich com pureza de 97%, 98% e 95% respectivamente.

Os álcoois isoamílico e isobutílico utilizados foram obtidos através da destilação do óleo fúsel e também grau HPLC adquiridos com a Sigma-Aldrich.

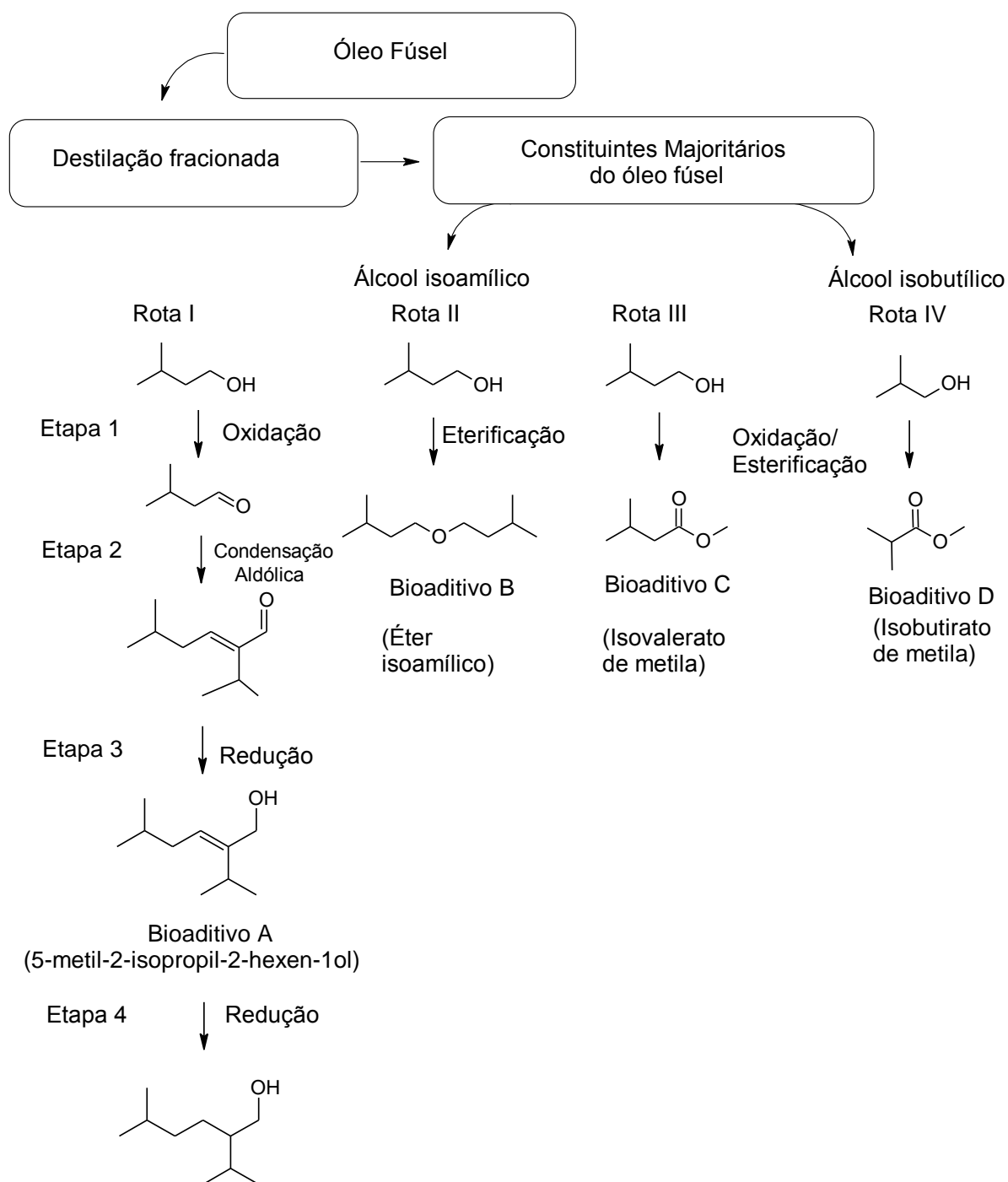
A água utilizada em todos os procedimentos foi obtida através de um sistema de osmose reversa da marca Quimis.

O Etanol P.A. Absoluto, Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Potássio foram adquiridos da Vetec e todos com grau de pureza de 98%.

3.2 MÉTODOS

Foram propostas algumas reações a partir dos componentes majoritários do óleo fúsel: álcool isoamílico e álcool isobutílico para obtenção de bioaditivos para os combustíveis da aviação civil no Brasil, de acordo com a figura 17.

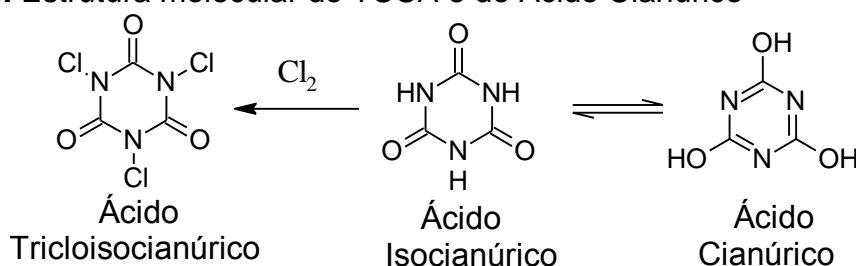
Figura 17. Esquema dos procedimentos para obtenção dos bioaditivos



3.3 SÍNTESES DOS BIOADITIVOS PARA QUEROSENE DE AVIAÇÃO

As reações de oxidação do álcool isoamílico e isobutílico para a obtenção dos precursores dos bioaditivos para querosene e para a síntese dos ésteres foi utilizado como oxidante o Ácido Tricloroisocianúrico (TCCA) também conhecido como Cloreto Isocianúrico ou tricloro(1,3,5)triazina que é um composto derivado do ácido cianúrico e tem como fórmula molecular $C_3Cl_3N_3H_3$. As estruturas estão representadas na Figura 18.

Figura 18. Estrutura molecular do TCCA e do Ácido Cianúrico



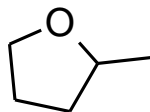
O TCCA é um sólido branco com cheiro característico, e suas principais aplicações são no processo de desinfecção de água para aves e abastecimento público (DE BARROS *et al.*, 2002) e vem substituindo o hipoclorito de cálcio devido a sua maior facilidade de armazenamento e maior estabilidade química.

Devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e ampla disponibilidade comercial, torna-se uma opção bastante interessante para reações de oxidação, não se utilizando de metais e não gerando resíduos tóxicos (CUNHA *et al.*, 2006).

Este composto possui uma ampla aplicação em síntese orgânica e entre elas a possibilidade de oxidar vários tipos de álcoois (VAN SUMMEREN *et al.*, 2012) e aldeídos como também ser empregado como agente de halogenação o que o torna um reagente bastante versátil (MENDONÇA ;MATTOS, 2008). Hiegel e Gilley (2003) relataram a oxidação de álcoois primários a ésteres metílicos com ótimos rendimentos através da utilização de TCCA e metanol como co-solvente.

Para substituição dos solventes organoclorados, em especial o CH_2Cl_2 , utilizou-se um solvente alternativo oriundo de biomassa e derivado de furfurais conhecido como metiltetraidrofurano ou metil-THF (Figura 19). Esse solvente apresenta menor volatilidade, maior ponto de fulgor e não apresenta potencial carcinogênico nem teratogênico (ANTONUCCI *et al.*, 2011).

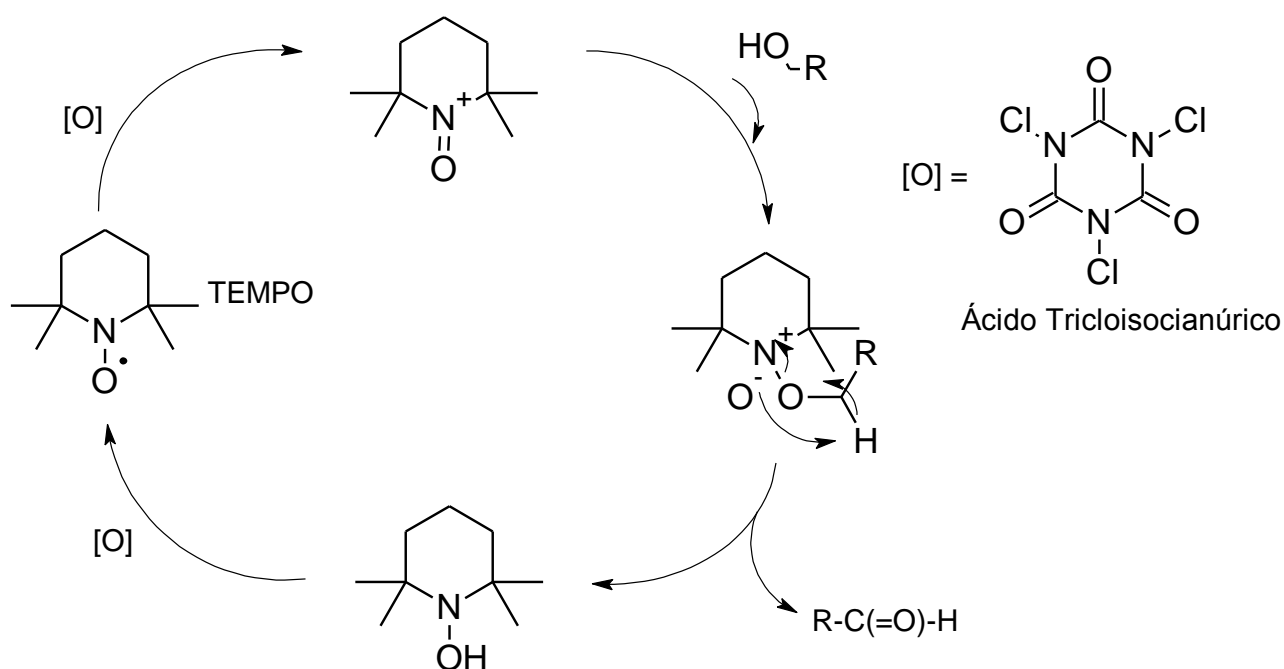
Figura 19. Estrutura Química do Me-THF



3.3.1 Rota I de síntese – Etapa 1 – oxidação de álcool a aldeído

A primeira etapa de obtenção do bioaditivo A consiste na oxidação do álcool isoamílico em isovaleraldeído (figura 22) utilizando ácido tricloisocianúrico (TCCA) como cooxidante e diclorometano como solvente, e TEMPO como oxidante em quantidades catalíticas, nas condições descritas por De Luca *et. al.* (2001). O mecanismo da reação de oxidação está na Figura 20:

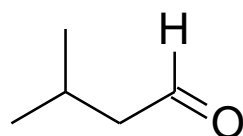
Figura 20. Mecanismo da reação de oxidação de um álcool primário com TEMPO/TCCA



Adiciona-se o álcool isoamílico ao TCCA (0,7 eq) e TEMPO (0,01 eq) previamente solubilizados em CH_2Cl_2 em um balão de fundo redondo revestido com papel alumínio (para evitar a formação de radicais cloro devido ação de luz) sob agitação magnética e temperatura constante de 20°C . Após 15 min, o produto final é neutralizado com uma solução aquosa saturada de Na_2SO_3 , filtrado a vácuo, seco

com sulfato de sódio (Na_2SO_4) e destilado a 92°C . Posteriormente analisado por RMN ^1H e ^{13}C e FT-IV.

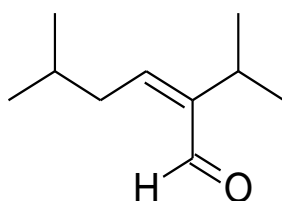
Figura 21. Estrutura molecular do isovaleraldeído



3.3.2 Rota I de síntese: Etapa 2 – Condensação Aldólica

A segunda etapa da primeira rota de síntese consiste na condensação aldólica do isovaleraldeído em meio alcalino. O procedimento foi adaptado de HATHAWAY (1987). As reações foram realizadas utilizando-se NaOH e KOH nas concentrações 8 %, 12% e 16% assim como a utilização de etanol, etanol/água (1:1) e somente água como solvente. A estrutura molecular do produto esperado está representada na Figura 22:

Figura 22. Estrutura molecular 2-isopropil-5-metil-2-hexenal

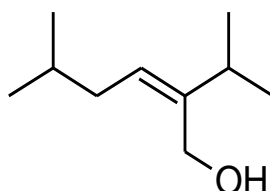


Adiciona-se em um balão em uma solução de NaOH ou KOH e posteriormente o isovaleraldeído. O meio reacional é mantido sob agitação magnética por 12h em atmosfera de N_2 . Após a reação o produto é separado com funil de separação, lavado com NaHCO_3 e seco.

3.3.3 Rota I de síntese: Etapa 3 – redução do aldeído a álcool

A terceira etapa de síntese consiste na redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal utilizando borohidreto de sódio (Figura 23).

Figura 23. Redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal

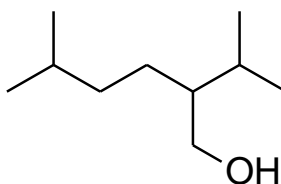


Adiciona-se o 2-isopropil-5-metil-2-hexenal em uma solução etanol/água na relação 75:25 em um balão em banho de gelo com temperatura inferior a 15°C sob agitação magnética. Posteriormente é adicionado o borohidreto de sódio lentamente na relação 0,5 equivalente. Logo após foi seco com peneira molecular e analisado por RMN ¹H.

3.3.4 Rota I de síntese: Etapa 4 – redução da dupla ligação

A quarta etapa de síntese é a redução da dupla ligação do álcool α,β insaturado formado na etapa anterior. O composto de objetivo está na figura 24, contudo não foi detectado como produto da reação:

Figura 24. Estrutura molecular do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol



Inicialmente a liga de Raney foi ativada através de sua suspensão em uma solução aquosa de KOH 3 mol L⁻¹ sob agitação magnética e posteriormente o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol em solução de etanol 1:1 foi adicionado no meio reacional em temperatura ambiente. O procedimento foi adaptado de Barreiro *et. al.* (1999).

3.3.5 Rota II de síntese: Eterificação

A síntese do éter isoamílico (Figura 25) foi realizada com o auxílio do aparato de Dean-Stark (Figura 26), adicionando 120 mL de álcool isoamílico em um balão de fundo redondo de 500 mL e 8 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi aquecida a 140 °C por 2h. O controle do progresso da reação foi feito pelo volume de água recolhido no aparato reacional, sendo previsto de 15 a 18 mL por mol de produto formado.

Figura 25. Estrutura química do Éter Isoamílico

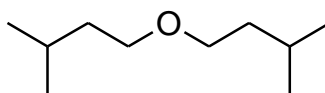
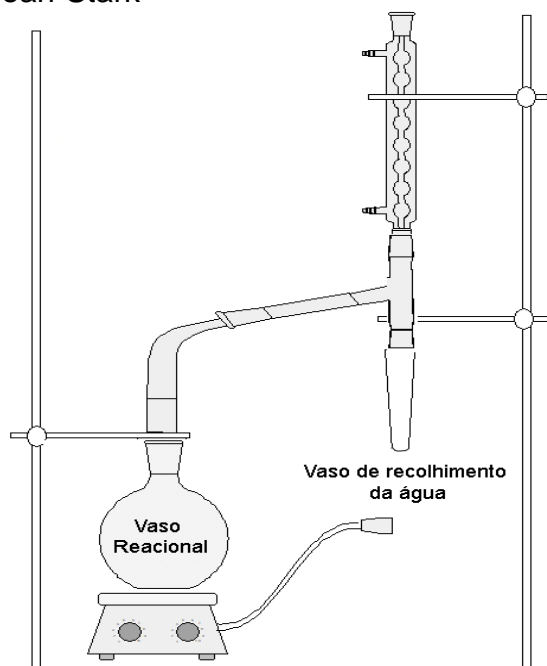


Figura 26. Aparato de Dean-Stark



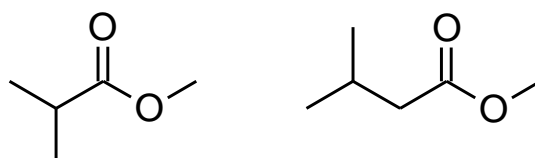
O produto foi resfriado, lavado com solução de NaOH 3 M até a separação de fases, separado no funil de separação. Depois seco e neutralizado com óxido de cálcio, destilado com sódio metálico repetidas vezes até a eliminação do álcool isoamílico residual. O produto de síntese foi obtido na faixa entre 165-170 °C.

3.4 SÍNTESE DOS BIOADITIVOS PARA A GASOLINA DE AVIAÇÃO

3.4.1 Rotas III e IV de síntese: Oxidação e esterificação

A reação consiste na oxidação e esterificação “one pot” dos álcoois isoamílico e isobutílico pelo ácido tricloroisocianúrico (TCCA) na presença de metanol e diclorometano (1:1) como solvente para se obter os ésteres representados na figura 27, sendo que duas etapas reacionais executadas em somente um procedimento.

Figura 27. Estruturas químicas do Isobutirato de metila e Isovalerato de metila



Utilizou-se 0,7 eq. de TCCA na reação que foi adicionado em quantidades fixas a cada 15 min. até completar 1h30min. As reações ocorreram em balão de duas bocas revestido de papel alumínio, tempo reacional de 2h e temperatura inicial de 20°C. Os produtos de síntese foram tratados com uma solução aquosa saturada de Na₂SO₃ para destruição do excesso de oxidante, NaHCO₃ para remoção de ácidos residuais. A fase orgânica é separada em um funil e seca com MgSO₄, o solvente removido por rota-evaporador, destilado e caracterizado por espectroscopia de infravermelho e RMN ¹H e ¹³C. A reação foi acompanhada com a retirada de alíquotas de 0,5 mL nos tempos de 0 min, 60 min e 120 min, tratadas com sulfito de sódio e analisadas em CG-DIC.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi utilizado um espectrômetro de RMN localizado no Labspec (Laboratório de Espectroscopia) da UEL, da marca Bruker modelo Ascend III operando a 400 MHz para ¹H e 100 MHz para ¹³C equipado com uma sonda multinuclear CP/MAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*) de 4 mm; Solvente CDCl₃. Os espectros

foram calibrados com relação ao sinal do TMS (tetrametilsilano). A multiplicidade dos sinais de RMN de ^1H foram denotados como singlete (s), duplete (d), tripleto (t) e multiplete (m). As constantes de acoplamento (J) são descritos em Hertz.

3.5.2 Análise por espectroscopia de infravermelho (FT-IV)

Os espectros de absorção no infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IV) da marca Shimadzu modelo IRPretige-21; Resolução: 4 cm^{-1} ;) Pastilha de KBr (Brometo de Potássio); Janela espectral: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

3.5.3 Cromatografia Gasosa – Detecção por ionização de chama (CG-DIC)

Para a análise de álcoois e ésteres empregou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu CG 2010 Plus equipado com uma coluna HPFFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 mm, polietileno glicol modificado). A metodologia empregada foi similar àquela utilizada por Perez et. al. (2001). A temperatura do detector foi fixada em 250°C ; injetor em 250°C ; modo de injeção com divisão na razão 1:15; volume de injeção 1,00 μL ; fluxo do gás de arraste na coluna (N_2): 1 mL min^{-1} . Os fluxos dos gases para alimentação do detector foram: 30 mL min^{-1} . de H_2 e 300 mL min^{-1} . de ar sintético. O programa de temperatura utilizado foi: 50°C (isotérmico durante 5 min) depois a 2°C min^{-1} até 100°C (isotérmico durante 3 min).

3.5.3 Cromatografia Gasosa – Espectrometro de Massa (CG-EM).

Os espectros de massa foram obtidos utilizando um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu modelo GCMS QP5000,99604 equipado com uma coluna HPFFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 mm, polimetilsiloxano. A temperatura do detector foi fixada em 50°C ; injetor em 250°C ; modo de injeção com divisão na razão 1:15; volume de injeção 1,00 μL ; fluxo do gás de arraste na coluna (N_2): 1 mL min^{-1} .

3.6 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS COM COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO E BIOADITIVOS

A adição dos dos bioaditivos A e B no querosene QAV-1 foram realizadas nas concentrações de 3%, 5% e 10% (v/v) e dos bioaditivos C e D na gasolina GAV 100LL nas concentrações de 5% e 10% (v/v). Todas as misturas foram realizadas com auxílio de provetas e estocadas em geladeira a 5°C.

3.7 ENSAIOS DE QUALIDADE PARA COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

De acordo com as normativas da ANP (resolução nº5 e nº37) para qualidade dos combustíveis comerciais da aviação civil no Brasil foram realizados ensaios utilizando as normas da ABNT com as misturas de bioaditivos no querosene (QAV) e na gasolina de aviação (GAV).

Na tabela 14 estão listados os parâmetros analisados neste trabalho.

Tabela 14. Normas e ensaios para análise da qualidade do querosene e da gasolina de aviação em mistura com bioaditivos

Parâmetro	Norma	Combustível
Massa Específica	NBR 7148	QAV / GAV
Ponto de Fulgor	NBR 7974	QAV
Destilação	NBR 9619	GAV
Corrosividade ao Cobre	NBR 14359	QAV / GAV
Viscosidade Cinemática	NBR 10441	QAV
Ponto de Congelamento	NBR 7975	QAV
Tolerância a água	NBR 6577	QAV / GAV

Foi utilizado o programa EPI (*Estimation Programs Interface*) Suite™) constituído para estimar propriedades físico-químicas e comportamento no meio ambiente desenvolvidos pela EPA (Environmental Protection Agency) e pela Syracuse Research Corp. (SRC).

Para determinar a biodegradabilidade dos compostos sintetizados foi utilizado o programa contido no EPI, BIOWIN que aplica 7 modelos matemáticos: Linear (M1), não linear (M2), biodegradação total (M3) e primária (M4), linear MITI (*Ministry of Internation Trade and Industry*)(M5), não linear MITI (M6) e biodegradação anaeróbia (M7)

Para a estimativa do poder calorífico dos compostos foi aplicada a equação de Vandralek (Equação 1) (NZIHOU *et al.*, 2014):

Equação 1. $PC (KJ kg^{-1}) = 4,18 \times (85C + 270H + 26(S-O))$

Sendo que:

C = Fração de carbono;

H = Fração de hidrogênio;

O = Fração de oxigênio;

S = Fração de enxofre;

3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

O teor de água foi determinado pela norma descrita pela ABNT NBR 5758 – Determinação do teor de água — Método geral por reagente Karl Fischer, em medidor de teor de água por reagente de Karl Fischer da marca SI Analytics, modelo TitroLine® 7500 KF com eletrodo padrão de Platina da marca SI Analytics e modelo KF1100.

3.8.1 Análise de Higroscopicidade

Para avaliar a higroscopicidade das amostras de querosene e suas misturas foi utilizado um dessecador com diâmetro de 200mm e altura 200mm, atmosfera com umidade controlada (60%) com solução saturada de nitrato de magnésio

($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e temperatura constante de 25°C, mantida por BOD. As amostras foram previamente secas com peneira molecular 3A (Sigma-Aldrich) e acondicionadas em placas de petre com 50mm de diâmetro e 10mm de altura com volume de 10 mL por 7 dias. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. Os valores de teor de umidade em mg L^{-1} foram analisados pelo teste Tukey com 5% de significância.

Os teores de umidade das amostras foram obtidos por um titulador Karl-Fischer coulométrico TL 7500 Trace, e pela norma ASTM 4176, regulamentada na resolução n°37 da ANP.

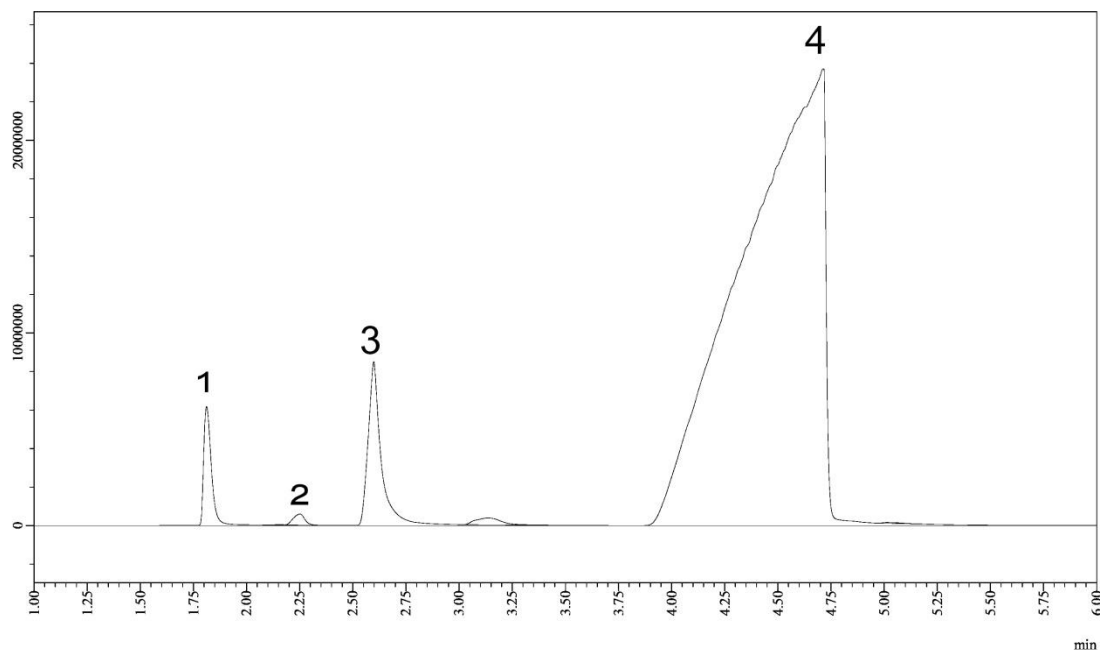
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sínteses foram realizadas visando dois objetivos: a produção de compostos para a substituição parcial do querosene de aviação Jet A-1 e a síntese de ésteres para a produção de aditivos para a gasolina de aviação substituindo o principal aditivo utilizado atualmente, o chumbo tetraetila ($\text{Pb}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_4$). Para isso algumas propriedades físico-químicas são desejáveis para uma potencial aplicação. Algumas características são baixo teor de oxigênio com alta relação carbono/oxigênio visto que o aumento desse elemento causa diminuição do poder calorífico, baixa densidade, baixa viscosidade a frio, baixa higroscopicidade e baixo ponto de fusão, parâmetros críticos principalmente em relação ao querosene Jet A1.

Para o planejamento das sínteses e dos produtos desejados buscou-se compostos com funções orgânicas com propriedades próximas ou iguais aos hidrocarbonetos como éteres e álcoois de cadeias longas, funções como aldeídos e ácido carboxílicos tem propriedades e/ou reatividade química incompatível com a aplicação desejada. Outra característica é um número de carbonos de no mínimo 8 (para o QAV).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

Os álcoois isobutílico e isoamílico foram destilados do óleo fúsel nas faixas de 107-110°C e 130-135°C, respectivamente. A caracterização cromatográfica (Figura 28) indicou a concentração entre 73,8% e 91,2% de álcool isoamílico (desconsiderando a umidade), um teor bastante elevado comparando-se com outros autores, que apontam concentração média entre 40% e 60%.

Figura 28. Cromatograma (CG-DIC) das amostras de óleo fúsel bruto

Os picos principais foram atribuídos a suas respectivas substâncias e estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15. Tempos de retenção dos principais componentes do óleo fúsel

Pico	Tempo de Retenção (min.)	Substância
1	1,8	etanol
2	2,2	<i>n</i> -propanol
3	2,5	isobutanol
4	4,6	isoamílico

Substância	USIBAN 14-15	Sta. Terezinha (Bruto)
Etanol	2,41%	6,58%
<i>n</i> -propanol	0,38%	2,91%
Isobutílico	5,44%	12%
Isoamílico	91,2%	73,6%

Observando o cromatograma das amostras pode-se visualizar 4 picos bem destacados representando quase que a totalidade de compostos do óleo fúsel, que apesar de possuir outros componentes, estes estão em níveis de traços.

O teor de água foi determinado sendo de $8,16\% \pm 0,29$ para o óleo fúsel da USIBAN, para o Santa Teresinha $12,88\% \pm 0,55$ (Tabela 16).

Tabela 16. Características das amostras de óleo fúsel

Amostra	Densidade Específica (g mL^{-1})	Umidade (%)	Condutividade Elétrica (mS m^{-1})
USIBAN 14-15	0,829	$8,16 \pm 0,29$	$3461,66 \pm 22,61$
Sta. Teresinha (bruto)	0,836	$12,88 \pm 0,55$	$314,33 \pm 1,15$

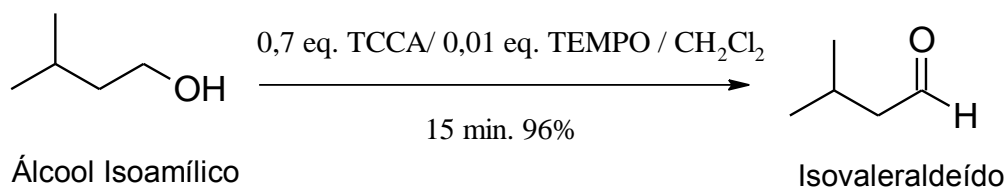
A composição do óleo fúsel pode variar consideravelmente devido a diversos fatores como a safra da cana-de-açúcar, a cepa da levedura usada, e como foi feita a destilação do etanol.

4.2 SÍNTESE DE BIOADITIVOS PARA QUEROSENE (BIOADITIVOS A E B)

4.2.1 Síntese do bioaditivo A

A oxidação do álcool isoamílico em isovaleraldeído está representado na Figura 29:

Figura 29. Síntese do Isovaleraldeído



O produto obtido foi um líquido incolor com cheiro pungente característico que possui ponto de ebulição de 90°C . O tempo total da síntese foi de 15 min., sendo observado pela precipitação de ácido cianúrico (sólido branco) e ao não

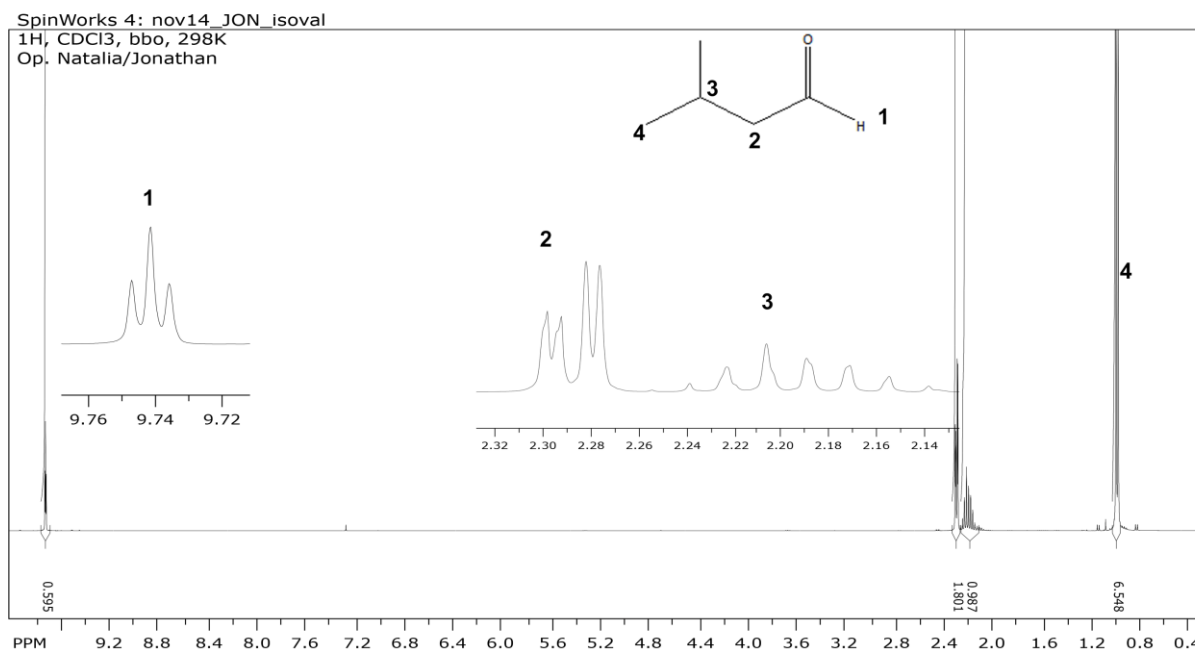
desaparecimento da coloração alaranjada do TEMPO indicando o consumo total do material de partida. Não se observou nenhuma vantagem na utilização de TCCA acima das relações estequiométricas assim como a utilização de atmosfera inerte (N_2).

O espectro de absorção na região do infravermelho do produto da primeira etapa mostrou uma banda em 1726 cm^{-1} , em 2719 cm^{-1} e 2817 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento $C=O$ e $C(=O)-H$ de aldeído.

O espectro de RMN 1H (Figura 30) mostrou sinais: 9,75 (t, 1H, J 6,8 Hz), 2,38 (t, 2H, J 6,8 Hz), 2,10 (sept, 1H, J 6,6 Hz), 0,95 (d, 6H, J 6,6 Hz); RMN ^{13}C δ 202, 52, 23 e 21 ppm; valores que indicam a obtenção do isovaleraldeído.

Foi estudado a substituição do solvente CH_2Cl_2 por opções quimicamente mais verdes como água e metil-tetraidrofurano (MeTHF) assim como a redução do volume de solvente utilizado.

Figura 30. Espectro de RMN 1H do produto bruto síntese do isovaleraldeído

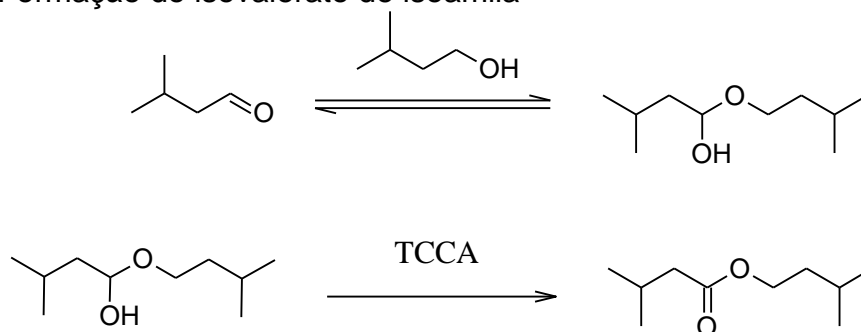


Utilizando água como solvente houve grande dificuldade de solubilização do TCCA tornando a reação bastante lenta e formando o ácido isovalérico, pois um hidrato é formado e é oxidado ao invés da formação do hemiacetal e posterior oxidação. Quando se reduziu o solvente (CH_2Cl_2) em relações inferiores a 5:1 (v/v)

em relação ao álcool isoamílico houve a reação de esterificação com a formação do isovalerato de isoamila.

A formação do isovalerato de isoamila se deve a altas concentrações de álcool isoamílico que forma um hemiacetal com o isovaleraldeído e é oxidado a éster na presença do TCCA (Figura 31).

Figura 31. Formação do isovalerato de isoamila

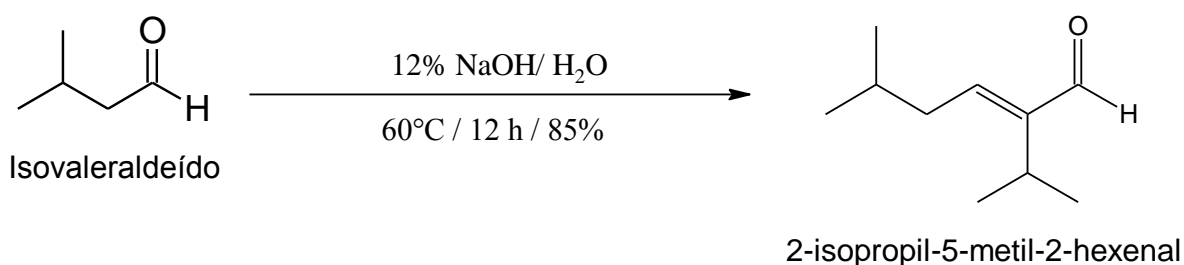


A utilização do Me-THF como substituinte do CH_2Cl_2 se mostrou problemática visto que apesar da boa solubilidade dos reagentes não houve sucesso na obtenção do composto desejado (isovaleraldeído). A possibilidade mais plausível é a oxidação do solvente pela ação do ácido tricloroisocianúrico que em certas condições oxida éteres a ésteres, visto que o CH_2Cl_2 não tem influência no mecanismo de oxidação (TILSTAM ;WEINMANN, 2002).

4.2.2 Rota da síntese do bioaditivo A – Etapa 2

A reação de condensação aldólica do isovaleraldeído está representada na Figura 32:

Figura 32. Síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal



A síntese se deu em meio aquoso no qual o reagente (isovaleraldeído) é parcialmente miscível e após a reação o produto da condensação aldólica torna-se imiscível havendo uma separação de fases. O fato da natureza da reação ser um equilíbrio químico há um deslocamento e um favorecimento a formação do produto devido a saída deste do meio reacional.

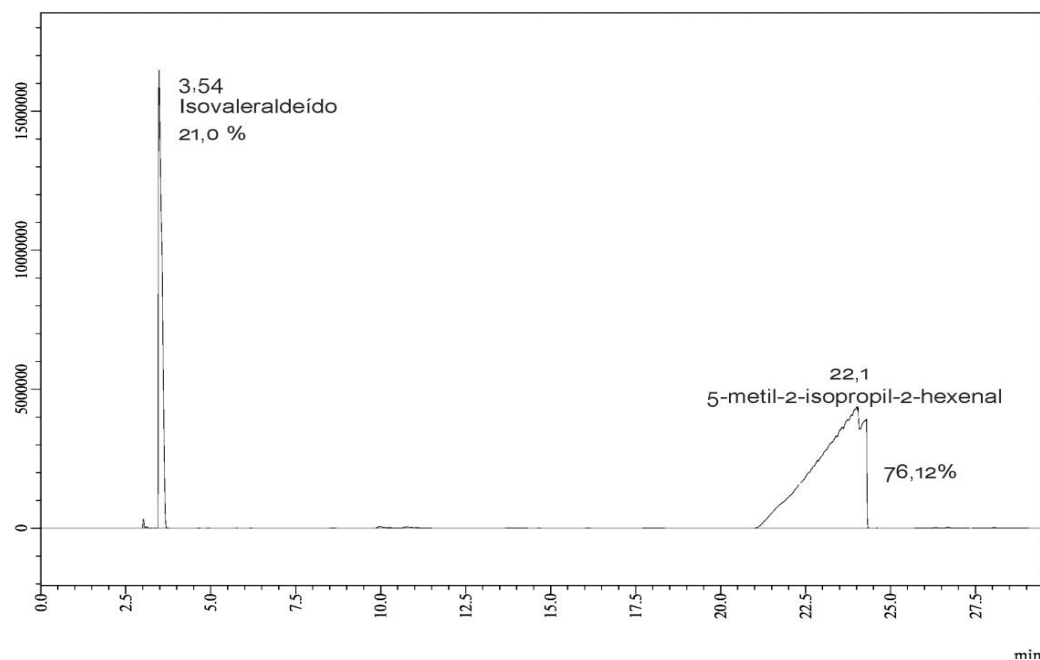
Foram feitos experimentos utilizando etanol como co-solvente até a relação 50:50 com água, sendo observada uma sensível diminuição na velocidade da reação possivelmente devido ao aumento da miscibilidade do produto no meio reacional. Pela a reação de condensação aldólica se tratar de um equilíbrio químico a imiscibilidade do produto no solvente água desloca o equilíbrio para o produto devido remoção deste por separação de fases.

Outro aspecto importante é no tratamento do produto que se torna mais trabalhoso devido á necessidade de remover o etanol para separar o produto ou ter que utilizar outro solvente para a extração. A utilização de somente água como solvente é a opção de menor custo, segura e cineticamente mais vantajosa.

A síntese estudada foi executada em várias escalas a nível de laboratório desde volumes de reagente de 1mL a até 150 mL e em todos se obteve um rendimento e comportamento semelhantes.

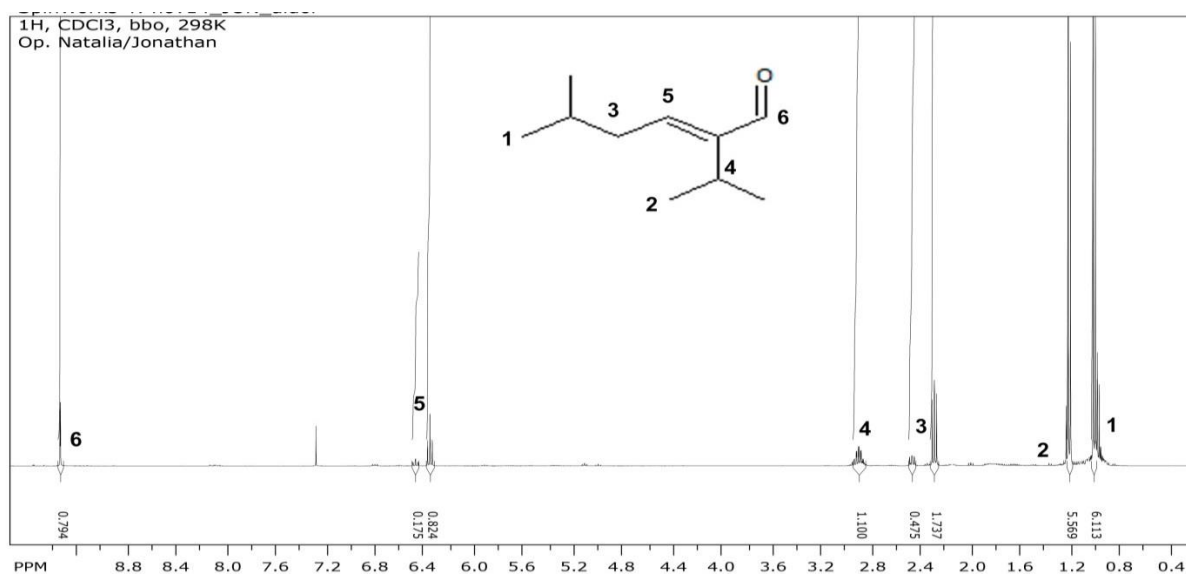
Observou-se no cromatograma do produto (Figura 33) somente o isovaleraldeído (21,0%) e o composto desejado, estando presentes seus isômeros *E* e *Z* em 24 min e 24,4 min (76,12 %). Não se observou a formação de produtos da reação de Canizzaro, como o álcool isoamílico e o ácido isovalérico, que poderiam ser formados devido as condições reacionais.

Figura 33. Cromatograma do produto da reação aldol do isovaleraldeído



O espectro de RMN ^1H do produto da segunda etapa (Figura 34) exibiu sinais em 9,3 (s, 1H), 6,3(t, 1H), 2,89 (m, 1H), 2,26 (t, 2 H), 1,18 (d, 6H), δ 0,98 (d, 6H) indicando a formação do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal. O espectro também mostrou que não houve resíduos do 5-metil-2-isopropil-2-hidroxi-hexanal, composto que após uma desidratação intramolecular da origem ao 2-isopropil-5-metil-2-hexenal.

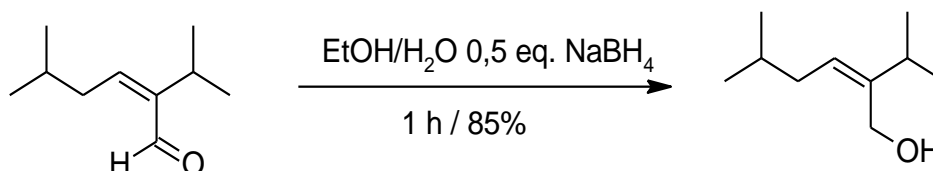
Figura 34. Espectro RMN ^1H do produto da condensação aldólica do isovaleraldeído



4.2.3 Rota I da síntese do bioaditivo A – Etapa 3

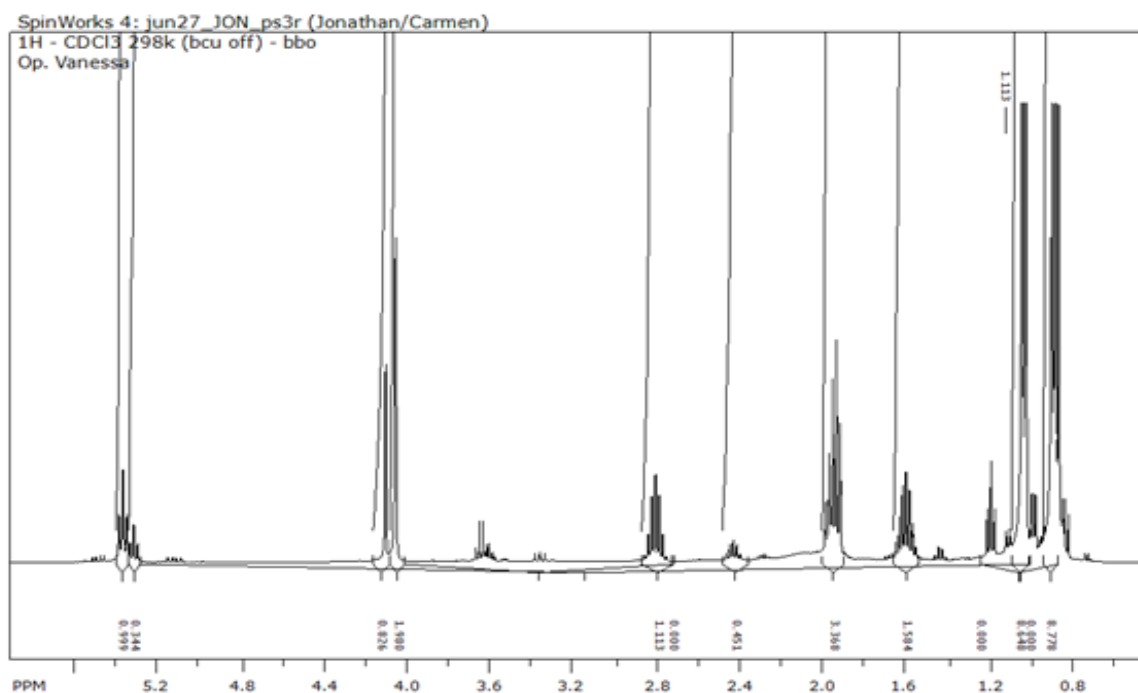
O produto obtido da etapa 4 (figura 35) é um líquido oleoso, transparente e imiscível em água

Figura 35. Reação de obtenção do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol



O espectro de RMN ^1H da redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal (Figura 36) se mostrou sem sinais de aldeído e sinais referentes a carbinóis (4,3 ppm) apareceram indicando que a redução da carbonila ocorreu. O espectro foi feito com o produto bruto, que continha os isômeros *cis* e *trans* gerando alguns picos com deslocamentos distintos.

Figura 36. Espectro de RMN ^1H do produto de síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol



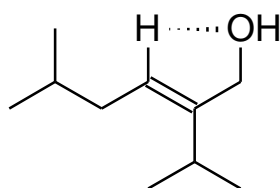
Os picos obtidos no RMN ^1H síntese estão na Tabela 17:

Tabela 17. RMN ^1H do produto de redução do 5-metil-2-isopropil-2-hexen-1-ol

Deslocamento	J (Hz)	Multiplicidade	Integral
5,38	7,5	t	0,7
5,32	7,5	t	0,3
4,10	-	s	1,5
4,06	-	s	0,6
2,80	7,0	sept	0,7
2,42	6,6	sept	0,3
1,94	7,1	quint	2,4
1,64	6,6	sept	1,1
1,02	7,1	d	6,7
0,88	6,6	d	6,4

É importante notar que comparando as integrais dos sinais quimicamente semelhantes entre os isômeros (5,38 e 5,32 ppm), temos praticamente uma relação 70:30 *trans* (E): *cis* (Z). O maior deslocamento do hidrogênio β em relação ao carbinol do produto E pode ser explicado por uma desblindagem devido á formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 37), que apesar desse átomo não estar ligado a um elemento com eletronegatividade elevada como oxigênio, nitrogênio ou flúor, pode ser observada pela eletronegatividade do carbono sp^2 (DESIRAJU ;STEINER, 2001).

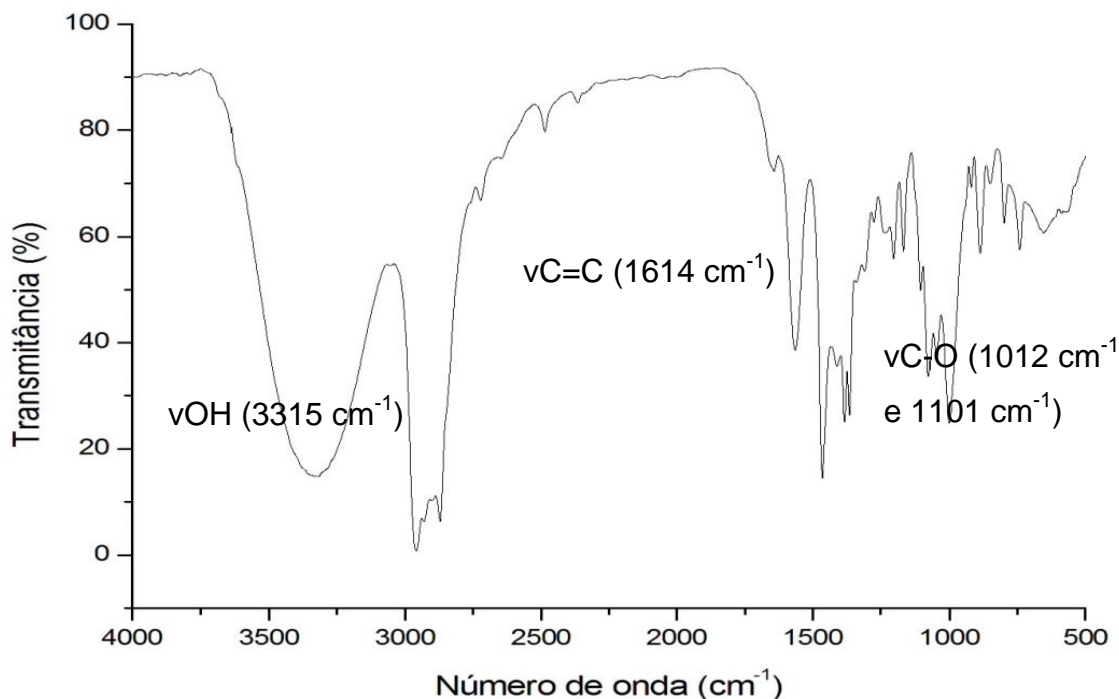
Figura 37. Interação por ligação de hidrogênio no produto E



Analisando o espectro de infravermelho do produto com o material de partida (Figura 38), pode-se ver o surgimento de uma banda em 3300 cm^{-1} , que

corresponde ao estiramento da ligação O-H, e o desaparecimento da banda de carbonila em 1700 cm^{-1} corroborando com a análise por RMN.

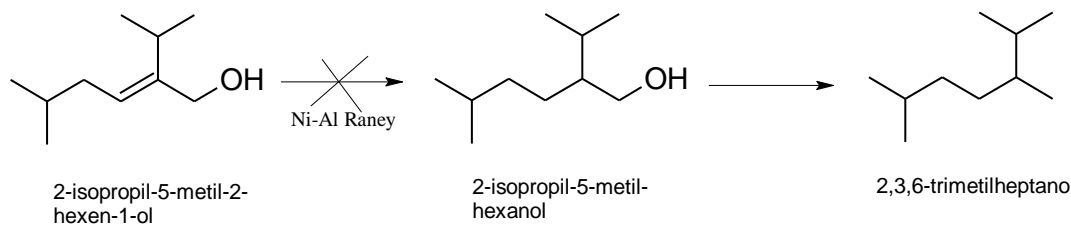
Figura 38. Espectro de infravermelho do produto de síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol



4.2.4 Rotal – Etapa 4 e estudos futuros

Inicialmente este trabalho tinha como um dos objetivos a obtenção do 2,3,6-trimetilheptano (Figura 39), uma isoparafina semelhante as encontradas no querosene fóssil. Após a síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol realizou-se uma reação de redução da olefina com a utilização de níquel de Raney sem sucesso. Esperava-se que na etapa da reação da carbonila $\alpha\beta$ insaturada do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal com boroidreto de sódio a redução a um álcool saturado fato que não ocorreu sendo reduzida somente a carbonila (CLAYDEN *et al.*, 2001). Como estudos futuros seria de grande valia uma hidrogenação catalítica em uma única etapa partindo do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol para a parafina desejada inicialmente.

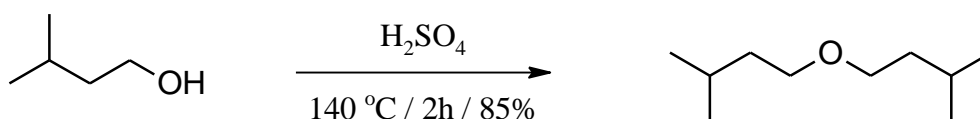
Figura 39. Rota de síntese proposta a partir do 2-isopropil-5-metil-1-hexenol



4.2.5 ROTA DE SÍNTESE PARA O BIOADITIVO B

A reação de desidratação intermolecular do álcool isoamílico catalisada por ácido sulfúrico a 140 °C por 3 horas foi acompanhada por GC-DIC (Figura 40) e indicou o rendimento de 85,1 % de éter isoamílico (5,42 min) e a presença de 6,52 % de álcool isoamílico (9,15 min). Ao iniciar a reação se nota a formação de uma coloração castanha e com o decorrer da reação torna-se preta, fato que aparentemente não prejudicou o andamento da reação. É indicado também manter a temperatura abaixo de 160 °C para evitar a formação de produtos de eliminação.

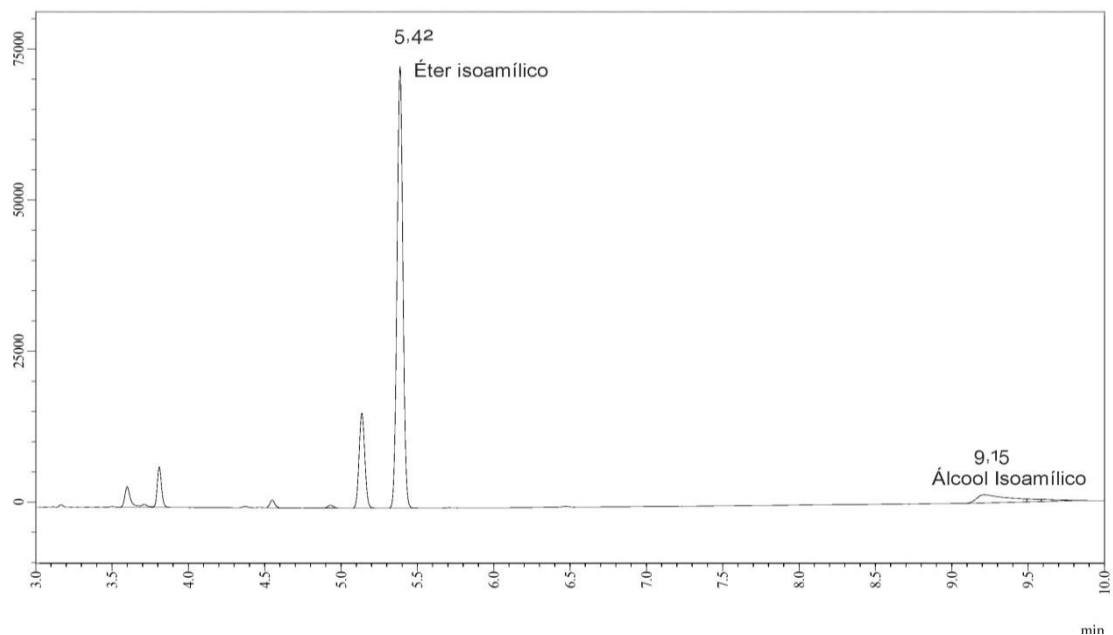
Figura 40. Síntese do Éter isoamílico



Observou-se também que no *work-up* da síntese que a neutralização do produto bruto com solução de NaOH aumenta significativamente a separação de fases na lavagem, provavelmente devido ao aumento da força iônica do meio aquoso juntamente com destruição de possíveis íons de oxônio formados pelo éter em meio fortemente ácido.

A destilação do produto com sódio metálico se deu para remover o álcool isoamílico residual pela formação do isoamilóxido de sódio. Sem o uso do sódio houve uma espécie de mistura azetrópica em 140-150 °C entre o álcool e o éter não possibilitando o isolamento do produto.

Figura 40. Cromatograma (CG-DIC) do fim da reação de síntese do éter isoamílico



O RMN ^1H do produto de síntese isolado se mostrou compatível com o composto desejado, sendo que os picos gerados estão atribuídos na Figura 41 e na Tabela 18:

Figura 41. Espectro RMN ^1H do éter isoamílico

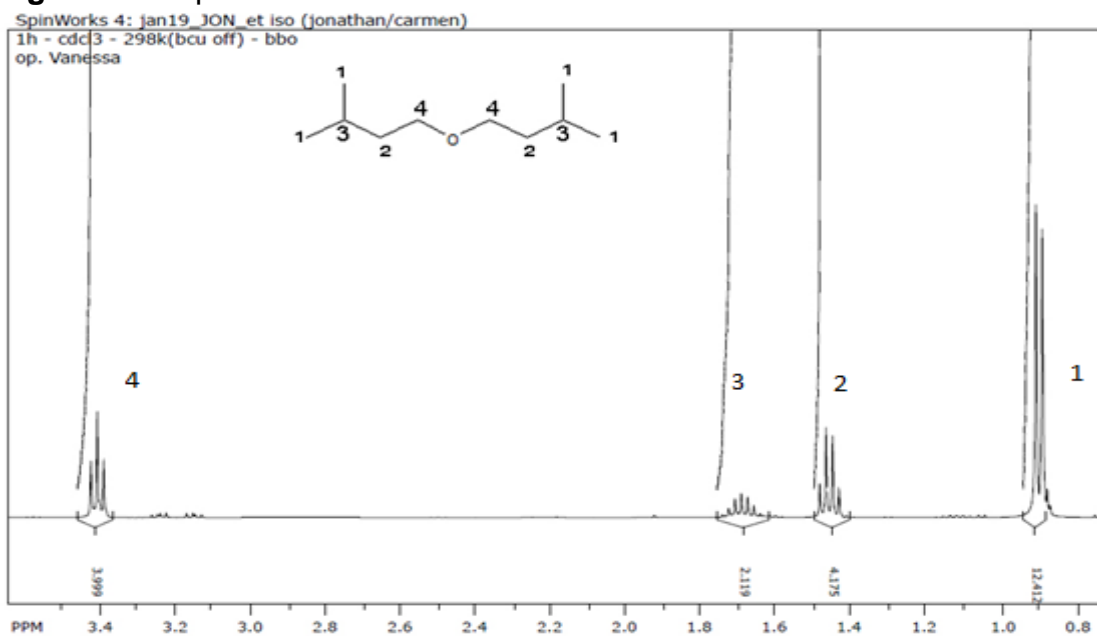


Tabela 18. Picos do espectro de RMN ^1H do éter isoamílico

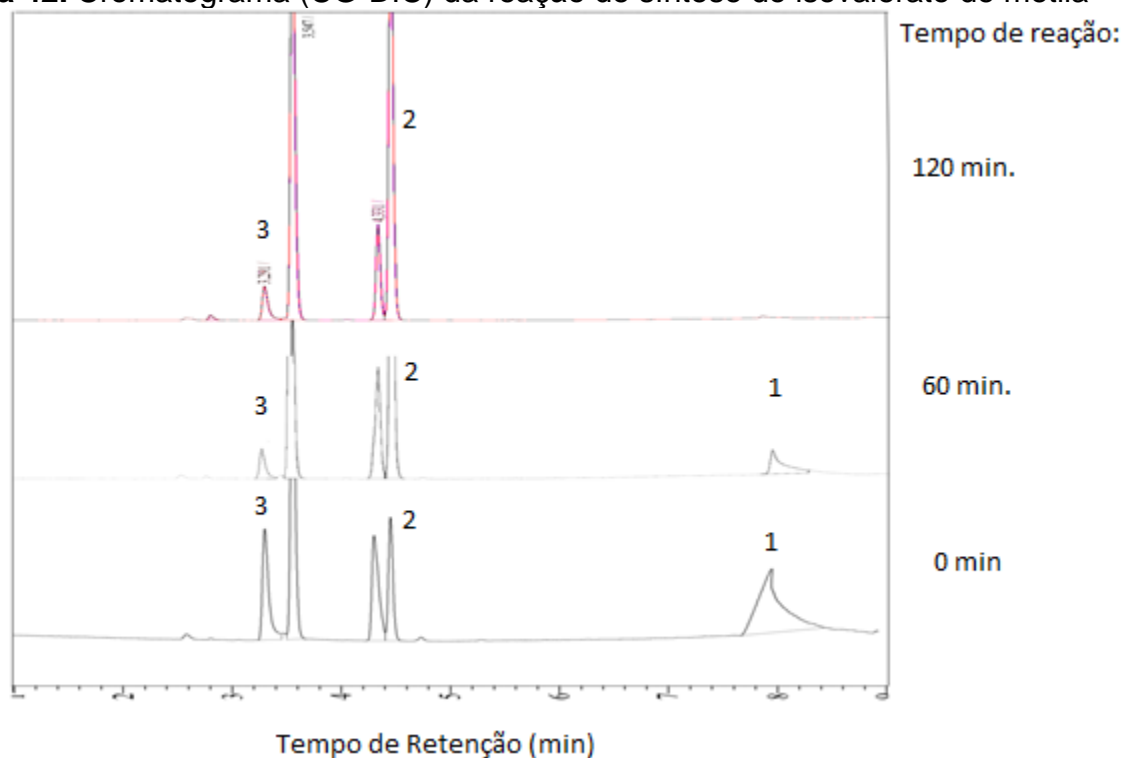
Deslocamento	J (Hz)	Multiplicidade	Integral
3,41	6,6	t	4,0
1,42	6,6	Quart	4,1
1,69	6,6	sept.	2,1
0,88	6,6	d	12

4.3 SÍNTESE DE BIOADITIVOS C E D PARA GASOLINA DE AVIAÇÃO

O produto obtido da oxidação do álcool isoamílico, conhecido como isovalerato de metila (Bioaditivo C) ou 3-metil-butanoato de metila (IUPAC), é um líquido incolor que possui faixa de ebulição entre 110-115 °C e aroma frutado característico. Após as 2 h de reação houve o desaparecimento total do material de partida, os álcoois isoamílico ou isobutílico. Reações análogas são descritas por alguns autores com tempos de 5h a 24h (HIEGEL ;GILLEY, 2003). Um aspecto importante da reação é a fácil remoção do ácido cianúrico por simples filtração, que é insolúvel no meio reacional tornado o *work-up* mais simples.

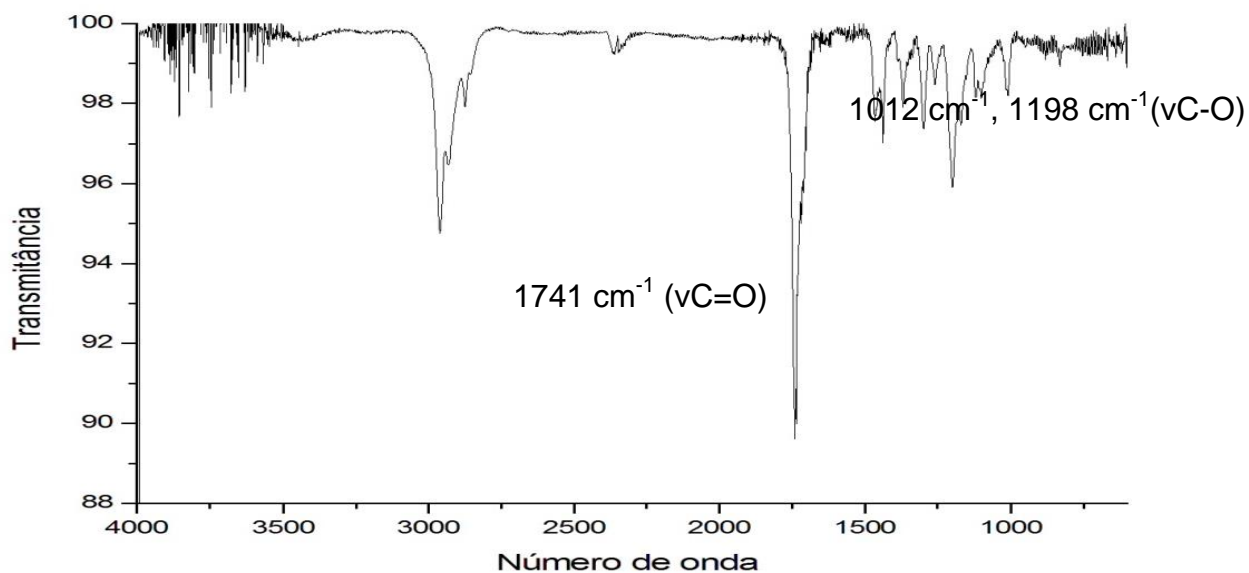
A reação foi acompanhada por cromatografia gasosa nos tempos de 30 min., 60 min. e 120 min. (Figura 42). O tempo retenção do álcool isoamílico foi de 8 min. e do isovalerato de metila de 4,4 min.

Figura 42. Cromatograma (CG-DIC) da reação de síntese do isovalerato de metila



1- Álcool Isoamílico; 2- Isovalerato de metila; 3- Metanol.

Figura 43. Espectro no infravermelho do principal produto de síntese: isovalerato de metila



Na figura 43 pode-se observar a oxidação, exibindo um perfil característico de éster alifático com bandas em 1741 cm^{-1} (C=O), 1198 e 1012 cm^{-1} (C-O) e também o

desaparecimento da banda correspondente a hidroxila do álcool isoamílico indicando um alto rendimento do produto.

Figura 44. Espectro de RMN ^1H do isovalerato de metila

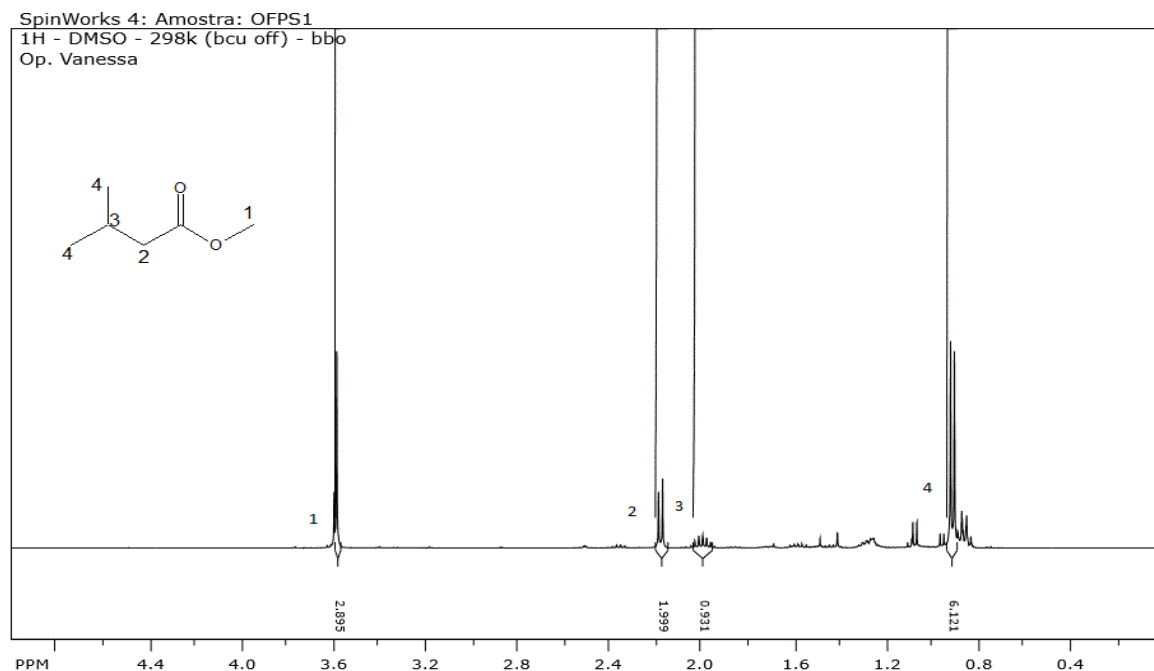
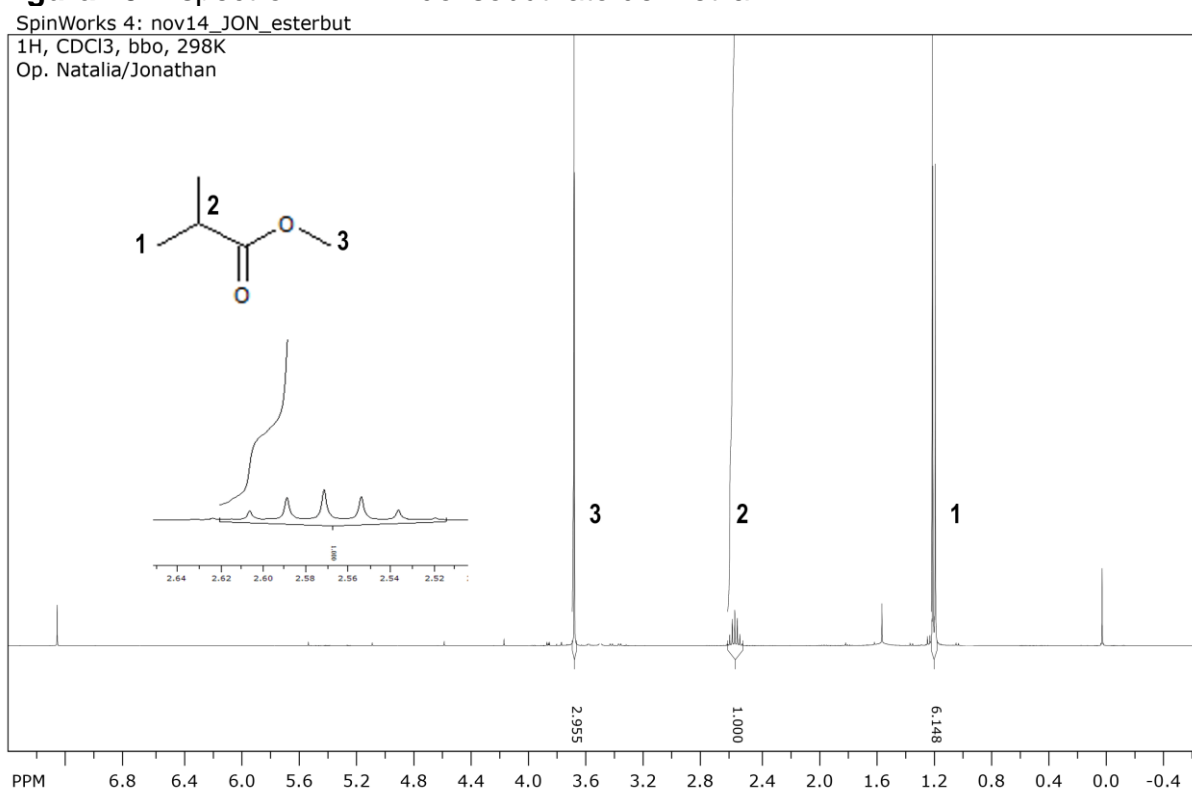


Tabela 19. RMN ^1H do Isovalerato de Metila

Deslocamento	J (Hz)	Multiplicidade	Integral
3,61	-	s	3,0
2,32	7,0	d	2,0
2,02	7,0	m	1,0
0,95	7,0	d	6,0

O espectro de RMN ^1H (Figura 44)(Tabela 19) juntamente com o espectro de infravermelho indica a formação do isovalerato de metila, assim como a do isobutirato de metila (Figura 45)(Tabela 20), com baixa formação de subprodutos, visto que os espectros do produto bruto mostrou praticamente somente um produto.

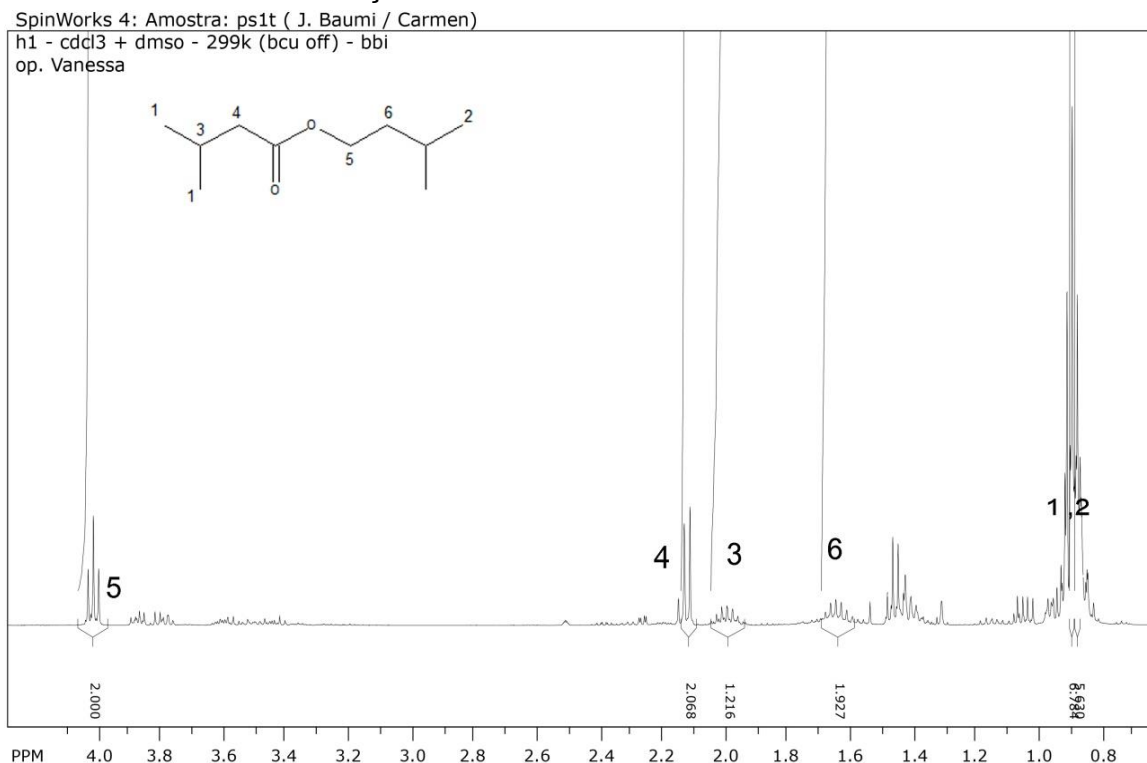
Figura 45. Espectro RMN ^1H do isobutirato de metila**Tabela 20.** RMN ^1H do isobutirato de Metila

Deslocamento	J (Hz)	Multiplicidade	Integral
3,71	-	s	3,0
2,52	7,0	m	1,0
1,23	7,0	d	6,0

Houve um rendimento de aproximadamente 95% de ambos os ésteres, mostrando uma reação bastante eficiente e possuindo a vantagem de ser de baixo custo.

Observou-se a formação quantitativa do isovalerato de isoamila quando se utilizou a relação solvente:substrato menor que 5:1, sendo detectado no espectro de RMN pela diminuição da intensidade do sinal em 9,7 ppm e o surgimento de um quarteto na região de 4,1 ppm, que corresponde a um metileno de um éster (Figura 46). Esse composto também foi observado na síntese do isovaleraldeído em condições reacionais semelhantes.

Figura 46. Espectro de RMN do produto bruto da segunda etapa de síntese com formação de éster isovalerato de isoamila



O éster produzido foi adicionado gasolina de aviação para verificar os impactos desse composto nas propriedades físico-químicas.

4.4 MISCIBILIDADE DOS ADITIVOS COM OS COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

Os bioaditivos sintetizados A e B (2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol e éter isoamílico) foram testados em misturas de até 10% tiveram miscibilidade adequada assim como as mistura dos bioaditivos C e D (isovalerato de metila e isobutirato de metila) com para o seu uso em querosene de aviação e gasolina de aviação respectivamente, as misturas se mantiveram estáveis após 30 dias da aditivação e em temperaturas de até -54°C (Figura 47 e Figura 48):

Figura 47. Misturas dos Bioaditivos A e B com querosene Jet A1

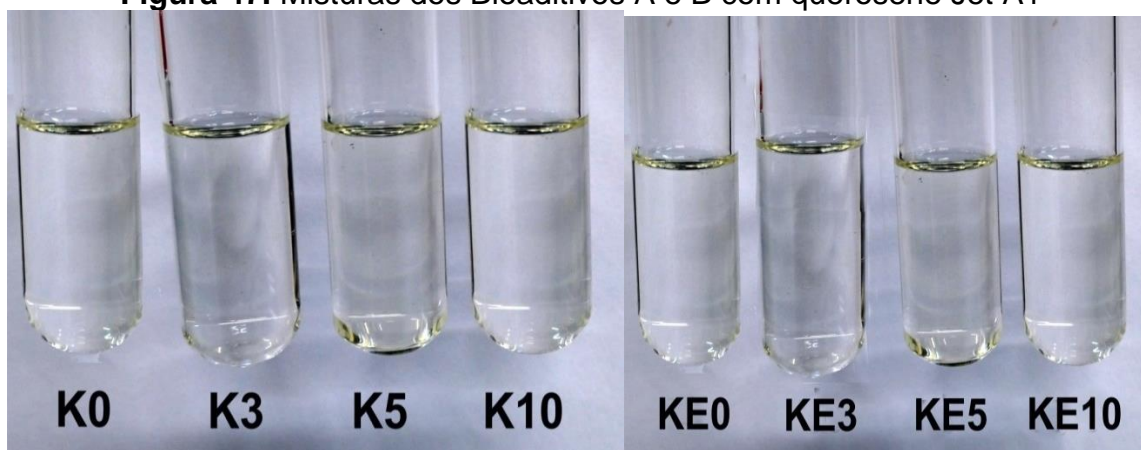
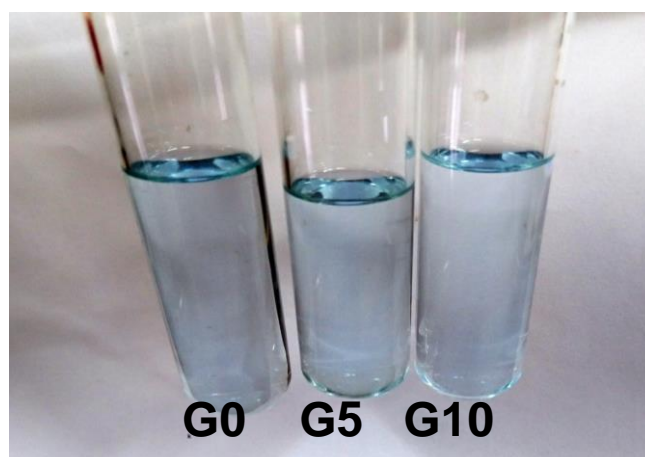


Figura 48. Misturas de 5% e 10% de isovalerato de metila (Bioaditivo C) em GAV



Um fator importante observado nas misturas é manter o teor de umidade o mais baixo possível, pois a miscibilidade dos aditivos é prejudicada devida a natureza hidrofóbica dos combustíveis.

4.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOADITIVOS E DAS MISTURAS COM OS COMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

4.5.1 Poder Calorífico Estimado

Para obtenção de novos biocombustíveis são necessárias algumas propriedades que são de suma importância para seu desempenho e aplicabilidade em motores. Uma delas é poder calorífico inferior (PCI), parâmetro que indica a quantidade de energia que é liberada na queima de um quilograma de combustível, expresso em MJ kg^{-1} . Quanto maior o poder calorífico de um combustível, maior o

rendimento e autonomia do motor, pois menores quantidades são queimadas para se obter determinada energia.

Na tabela 20 há um comparativo do poder calorífico dos compostos presentes no óleo fúsel, todos os compostos sintetizados e compostos sintetizados e posteriormente hidrogenados:

Tabela 21. Poder Calorífico dos compostos do óleo fúsel e dos produtos de síntese

Composto	Poder Calorífico Superior (MJ kg⁻¹)
Álcool Isoamílico	37,60
Álcool Isobutílico	33,63
Éter isoamílico	41,71
Bioaditivo D (Isobutirato de metila)	26,05
Bioaditivo C (Isovalerato de metila)	30,89
Querosene Jet A1 ^a	44,72
Querosene Jet A1 (ANP n°37)	42,80 (min.)
Gasolina de Aviação	43,50 (min.)

^a (RANUCCI *et al.*, 2018)

Observando a tabela 21 o Éter isoamílico (41,71 MJ kg⁻¹) e o 2-isopropil-5-metil-hexen-1-ol (40,65 MJ kg⁻¹) seriam mais promissores apesar de possuírem PCI inferiores aos do querosene Jet A1 em 7% e 5,2 % respectivamente.

Deve-se considerar que os compostos, 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol e o éter isoamílico em misturas de 5% com QAV causam uma diminuição de, em média 0,5% no PCI estimado.

Os ésteres (isovalerato de metila e isobutirato de metila) que foram utilizados como aditivos a gasolina de aviação possuem um poder calorífico consideravelmente inferior, sendo 35% e 40% menores a deste combustível devido ao maior teor de oxigênio em relação ao carbono e hidrogênio.

O menor poder calorífico implica em uma menor autonomia de voo, fator de suma importância para aviões que percorrem grandes distâncias, devido a esse fato

as misturas dos ésteres sintetizados foram feitas somente com a gasolina de aviação.

4.5.2 Ponto de Fulgor

As análises de ponto de fulgor aplicadas somente em amostras de querosene e seus potenciais aditivos mostraram que todas as misturas envolvendo o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol e o éter isoamílico foram superiores aos 40°C determinados pela ASTM, ANP e DefStan assim como o éter isoamílico puro (Tabela 22).

Tabela 22. Pontos de fulgor determinados nas amostras dos combustíveis, suas misturas e compostos sintéticos puros

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)
Resolução ANP nº 37	40 (min.)
Querosene Jet A1 puro	44,333 ± 0,577
Querosene K10	44 ± 0
Querosene K5	43,666 ± 0,577
Querosene K3	44 ± 0
Querosene KE10	44 ± 0
Querosene KE5	44 ± 0
Querosene KE3	43,666 ± 0,577
Bioaditivo B	46,333 ± 0,577
Bioaditivo C	14 ± 0
Bioaditivo D	12,666 ± 0,577
Bioaditivo A	72,7 ± 0,577

Os pontos de fulgor dos compostos sintetizados indicaram que são substâncias mais seguras para serem manuseadas e estocadas mostrando uma vantagem em relação ao querosene Jet A1. Essa propriedade não é especificada na gasolina de aviação, que possui valores consideravelmente inferiores (<-40°C) (ANDERSON *et al.*, 2009).

4.5.3 Ponto de Congelamento

Uma propriedade vital para o sucesso de um potencial bioquerosene é a sua temperatura de congelamento, que é um problema principalmente em bioquerosene composto por ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME). A determinação do ponto de congelamento foi feita em um aparelho adaptado de determinação do ponto de entupimento a frio e devido a esse fato pode-se obter somente estimativas.

Tabela 23. Pontos de congelamento determinados nas amostras dos combustíveis, suas misturas e compostos sintéticos puros

Amostra	Ponto Congelamento (°C)
Resolução ANP nº 37	-47°C
Querosene Jet A1	<-58°C
Querosene K10	<-58°C
Querosene K5	<-58°C
Querosene KE3	<-58°C
Querosene KE5	<-58°C
Querosene KE10	<-58°C
5-metil-2-isopropil-2-hexen-1-ol (Bioaditivo A)	-58 °C ²
Éter isoamílico (Bioaditivo B)	-75°C ¹
Resolução ANP nº5	-58°C
GAV G5	<-58°C
GAV G10	<-58°C
Isovalerato de metila (Bioaditivo C)	- 91°C
Isobutirato de metila (Bioaditivo D)	-85°C

¹(MORIYA *et al.*, 1999);² Estimado pelo Software EPI Suite

Os valores obtidos (Tabela 23) mostram que o éter isoamílico e suas misturas, o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nas misturas possuem um desempenho a frio superior aos requeridos nas normas vigentes superando os valores de -40°C

(Jet A) e -47°C (Jet A1). Devido a limitações do aparelho pôde-se concluir que as misturas tem ponto de congelamento inferior a -58°C .

Conforme as normas vigentes as amostras G5 e G10 estão em conformidade em relação ao ponto de congelamento deve ser inferior a -58°C . O ponto de fusão informado pelo fabricante Merck é de -91°C para o isovalerato de metila e -85°C para o isobutirato de metila, indicando que esses aditivos podem ser misturados com excelente desempenho a frio do combustível.

É importante considerar que as condições de trabalho dos motores são bastante distintas, no caso de aviões a GAV voam em altitudes de até 4.000m e temperaturas entre -10°C a -20°C tendo uma exigência de desempenho a frio muito menor que aviões a querosene que voam até a 11.000m e são submetidos a temperaturas inferiores a -50°C , apesar da legislação indicar -58°C para GAV e -47°C para o querosene.

4.5.4 Massa Específica

O valor de massa específica é uma propriedade de suma importância pois combustíveis muito densos podem causar excesso de peso na aeronave, assim como densidades muito baixas estão relacionados a baixo poder calorífico devido a menor relação molar por litro.

Na Tabela 24 encontram-se os valores de massa específica das amostras contendo misturas e os compostos puros.

A densidade encontrada para o éter isoamílico ($0,78\text{ g mL}^{-1}$) é praticamente igual a amostra de querosene Jet A1 ($0,78\text{ g mL}^{-1}$), sendo assim todas as suas misturas analisadas obtiveram o mesmo valor de densidade. No caso do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol puro ($0,84\text{ g mL}^{-1}$), sua densidade excedeu o valor máximo na resolução ANP n° 37 ($0,836\text{ g mL}^{-1}$), fator que não é tão significativamente impactante quando usado em teor de 5% e 10% com densidades de $0,78\text{ g mL}^{-1}$ e $0,79\text{ g mL}^{-1}$ respectivamente.

Tabela 24. Massa Específica das amostras analisadas (QAV)

Amostra	Massa Específica (g mL⁻¹) (15°C)
Resolução ANP n°37	0,771 – 0,836
Bioaditivo A	0,84
Bioaditivo B	0,78
Querosene KE10	0,78
Querosene KE5	0,78
Querosene KE3	0,78
Querosene K10	0,79
Querosene K5	0,78
Querosene K3	0,78
BR Aviation (QAV-1)	0,78

Na gasolina de aviação as principais regulações de qualidade não especificam um valor de massa específica, sendo assim não é um fator limitante no uso de aditivos que alterem essa propriedade apesar de que seja desejável um valor próximo do combustível fóssil. Os valores encontrados nos ésteres sintetizados são em torno de 20% superiores as gasolinas comerciais, diferença que é minimizada nas misturas estudadas chegando a aumentar em 3%. Na Tabela 25 encontram-se os valores de massa específica, das amostras de GAV 100LL, dos aditivos sintetizados e das misturas:

Tabela 25. Massa Específica das amostras analisadas (Gasolina Aviação e suas misturas)

Amostra	Massa Específica (g mL⁻¹) (15°C)
BR Aviation (GAV 100LL)	0,71
Isovalerato de metila	0,88
Isobutirato de metila	0,89
GAV G10	0,73
GAV G5	0,72
Resolução ANP n°5	ND

4.5.5 Corrosividade ao Cobre

As análises de corrosividade às lâminas de cobre mostraram que as placas não sofreram ataque tanto do Bioaditivo B (KE100) quanto do Bioaditivo A (K100) obtendo resultados superiores em relação ao querosene Jet A1 puro (Tabela 26), fato que se deve a maior parte da corrosão ser causada pelo enxofre contido nos derivados de petróleo e ausente no éter sintetizado. Os resultados foram expressos pela comparação das lâminas pós-ensaio com um gabarito (Figura 50). Na Figura 51 estão dispostas as placas de cobre utilizadas no ensaio:

Figura 49. Gabarito da norma NBR 14359/ ASTM D130

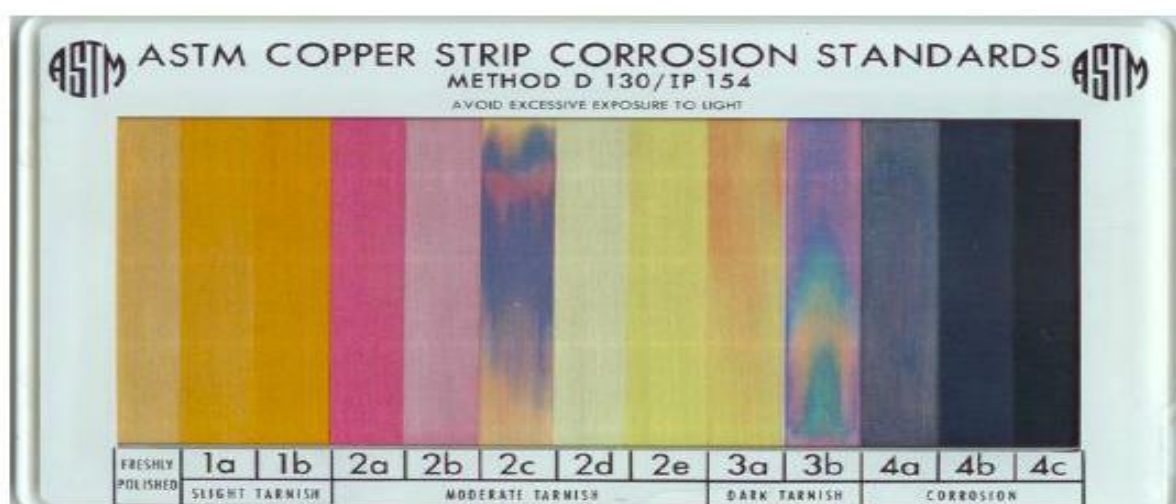
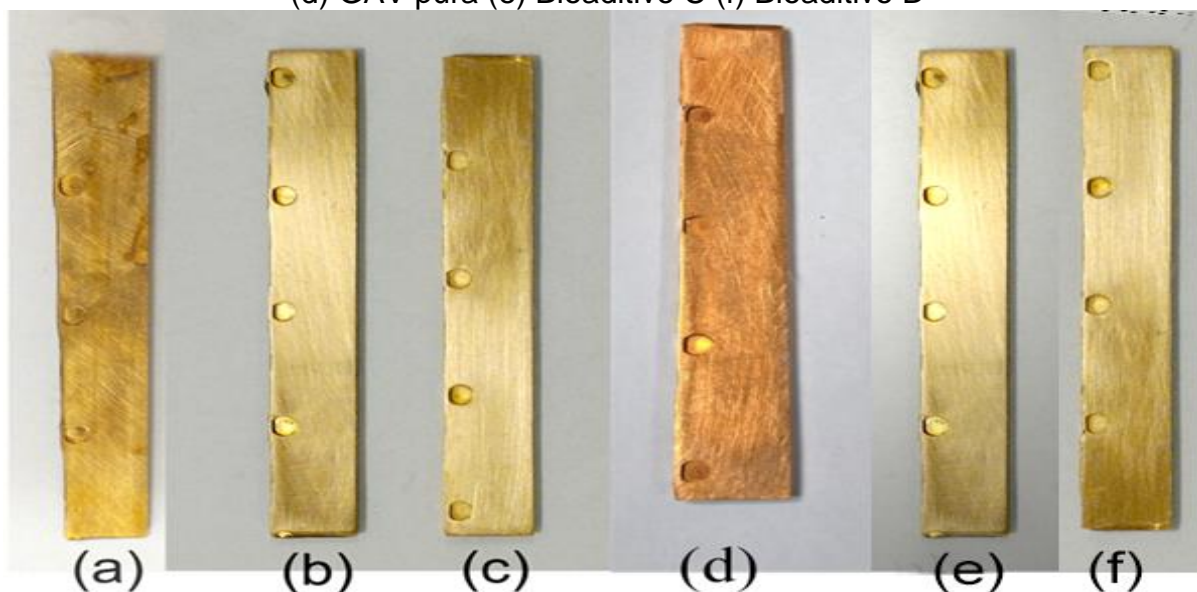


Tabela 26. Resultados dos ensaios de corrosividade ao cobre das amostras analisadas

Amostra	Resultado (NBR 14359)
ANP n° 37	1b
ANP n°5	1b
Querosene QAV-1	1b
Gasolina de Aviação 100 LL	1b
Bioaditivo A	1a
Bioaditivo B	1a
Bioaditivo C	1a
Bioaditivo D	1a

As análises das misturas contendo 3, 5 e 10% de aditivos tanto para a gasolina de aviação quanto para o querosene não exibiram diferenças visuais significativas, e considerando os ensaios dos aditivos puros pode-se afirmar que quanto maior o teor de aditivos menor será a corrosão na lamina de cobre e conseqüentemente em um motor.

Figura 50. Placas de cobre pós-ensaio (a) QAV puro (b) KE100 (c) Placa pré-ensaio (d) GAV pura (e) Bioaditivo C (f) Bioaditivo D



4.5.6 Análise de Higroscopicidade e Tolerância à água dos Bioativos

As resoluções ANP n°5 e n°37 não determina um teor de umidade e somente indica que o combustível deve estar isento de água não dissolvida, visto que a presença de traços de umidade não é considerado um problema de qualidade. O valor médio de umidade de um querosene saturado de água é de 80 mg L^{-1} a 25°C (LAM et al., 2014).

O ensaio de tolerância a água (NBR 6577) é definido para analisar a absorção de 20 mL água em contato direto com 80 mL de combustível, sendo que o valor de absorção deve ser inferior a 2 mL de água. Na tabela 26 estão dispostos os resultados do ensaio para as misturas:

Tabela 27. Resultados dos ensaios de tolerância à água

Amostra	Mudança de volume (mL)
ANP n°5	2 (max.)
ANP n°37	2 (max.)
Querosene QAV-1	0,5
Querosene K3	0,5
Querosene K5	0,5
Querosene K10	0,5
Querosene KE3	0,5
Querosene KE5	0,5
Querosene KE10	0,5
Gasolina GAV 100LL	0,5
Gasolina G5	0,5
Gasolina G10	0,5

Observando a tabela 26 pode-se concluir que a tolerância a água se manteve igual em todas as amostras aditivadas comparando com os combustíveis puros, conseqüentemente todas se enquadraram no padrão de qualidade definido pela ANP.

Determinou-se a adição do bioaditivo (éter isoamílico) e do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol ao querosene de aviação aumentaria a absorção de umidade atmosférica, fator que poderia causar uma diminuição na qualidade do combustível e maiores cuidados no armazenamento.

Na Tabela 28 estão dispostos os resultados da comparação do querosene Jet A1 puro e o querosene KE10 submetidos a sete dias em contato com atmosfera com 60% de umidade:

Tabela 28. Teores de umidade das amostras de querosene puro e querosene KE10

Amostra	Teor de Umidade (mg L⁻¹)
Querosene Jet A1 (0D)	8,00 A
Querosene KE10 (0D)	3,33 A
Querosene Jet A1 (7D)	51,33 B
Querosene KE10 (7D)	53,33 B

Médias seguidas pela letra maiúscula não diferem pelo teste Tukey com 5% probabilidade

Pode-se concluir que a adição do bioaditivo B no teor de 10% não alterou significativamente a absorção de água atmosférica em UR 60%, que se deve a molécula ter grandes partes hidrofóbicas em relação a um único oxigênio do grupo éter, além do fato de estar misturado em relativamente baixos teores.

Tabela 29. Teores de umidade das amostras de querosene K10

Amostra	Teor de Umidade (mg L⁻¹)
Querosene Jet A1 (0D)	8,00 A
Querosene K10 (0D)	9,53 A
Querosene Jet A1 (7D)	51,33 B
Querosene K10 (7D)	55,44 B

Médias seguidas pela letra maiúscula não diferem pelo teste Tukey com 5% probabilidade

O querosene K10 também não se mostrou mais higroscópico (Tabela 29) devido à adição do bioaditivo A.

4.5.7 Ensaio de Destilação da Gasolina de Aviação

O ensaio de destilação permite definir um perfil de volatilidade do combustível permitindo prever seu comportamento no motor, desde a partida até o desempenho assim como possíveis adulterações. Um baixo teor de frações mais leves (10% evaporado) pode causar dificuldades na partida e excesso de frações pesadas podem aumentar os depósitos carboníferos no motor e também condensar nas

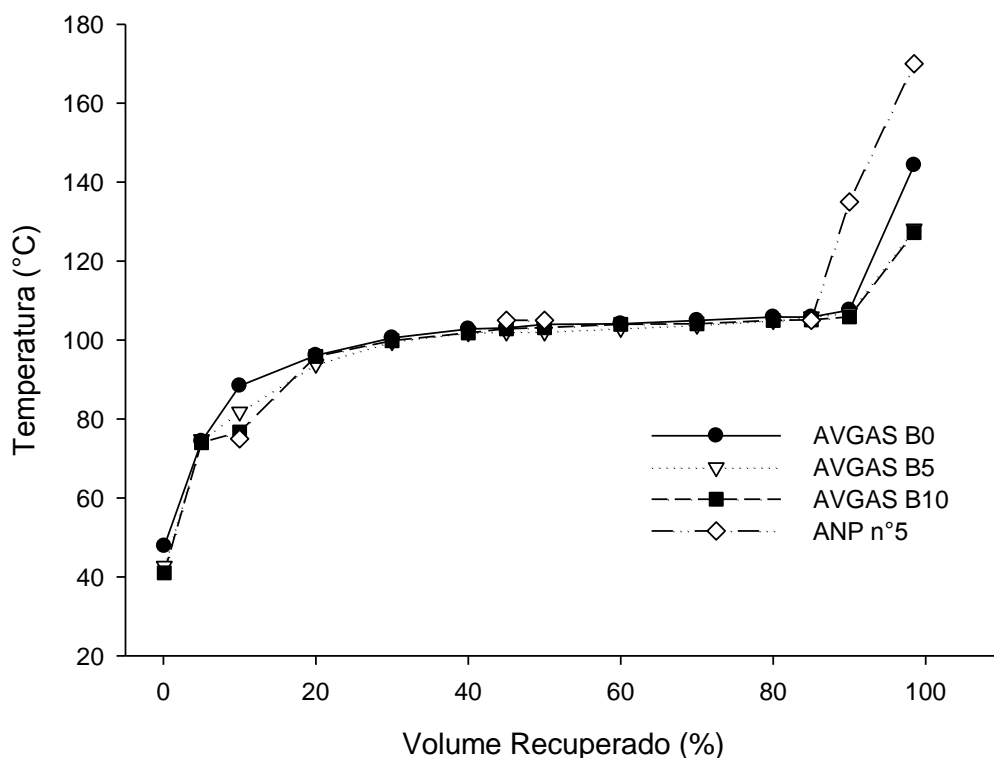
paredes dos cilindros causando contaminação e diluição do óleo lubrificante (DYROFF, 1989).

Tabela 30. Dados do ensaio de destilação (NBR 9619) das amostras de gasolina de aviação

Volume Recuperado (%)	Temperatura Corrigida (°C)			
	BR Aviation	BR Aviation G5	BR Aviation G10	ANP n°37 / ASTM D1655
1ª gota	47,78	42,73	41,01	Anotar
5	74,35	74,78	57,01	-
10	88,41	81,78	76,68	75 (max)
20	96,11	93,90	95,84	-
30	100,54	99,62	99,81	-
40	102,82	101,89	101,82	75 (min)
45	103,09	102,06	102,83	-
50	103,96	102,06	103,11	-
60	104,09	102,97	103,98	-
70	104,97	103,78	104,12	-
80	105,83	104,99	104,98	-
85	105,83	105,91	105,12	-
90	107,58	106,92	105,85	135 (max)
Ponto Final	144,32	128,20	127,24	170 (max)
Recuperados	98,5	99	98,0	97 (min.)
Perda por evaporação	1,33	0,86	1,4	1,5 (max.)
Resíduo	0,17	0,14	0,6	1,5 (max.)

As amostras de GAV comercial e as aditivadas G5 e G10 foram analisadas e os resultados comparados com valores desejáveis pela ANP n°5 estão na Tabela 30 e as curvas de destilação estão na Figura 51.

Figura 51. Curvas de Destilação das Amostras de GAV



A gasolina da BR Aviation apresentou o início da curva (10% evaporados) acima dos valores determinados pela legislação (88,41 °C x 75 °C) sendo que nas outras faixas o combustível esteve dentro das normas. A curva obtida da gasolina B10 esteve mais próxima a desejável do que a própria gasolina comercial, diminuindo justamente as temperaturas de até 40% evaporados. A temperatura de 10 % recuperados abaixou de 88,41°C para 76°C, bastante próximo dos 75°C desejáveis.

4.5.8 Octanagem da Gasolina de Aviação

A utilização de aditivos oxigenados para combustíveis fósseis é amplamente estudado principalmente em gasolina comum, misturando éteres, ésteres e álcoois com aumentos significativos na qualidade de resistência a detonação (AMINE *et al.*, 2017). Os ésteres sintetizados nesse trabalho, o isovalerato de metila e o isobutirato de metila, são oriundos de álcoois que possuem altos valores de octanagem (tabela 31):

Tabela 31. Octanagem de compostos oxigenados

Composto	Fórmula Química	Octanagem (RON/ MON)	Referência
Álcool Etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	109/90	(IEA, 2018)
Álcool isobutílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	113/91	(IEA, 2018)
Álcool Isoamílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	101/88	(MCCORMICK, 2016)
Álcool pentílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	78	(RAPP <i>et al.</i> , 2014)
Acetato de metila	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	>120 / >120	(MCCORMICK, 2016)
Valerato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	115	(LANGE <i>et al.</i> , 2010)
Valerato de etila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(=\text{O})\text{O}$ CH_2CH_3	98	(LANGE <i>et al.</i> , 2010)

Tendo como parâmetro os álcoois e seus respectivos ésteres metílicos, pode-se observar um aumento significativo na propriedade antidetonante, como no caso do 1-pentanol/Valerato de metila no qual a octanagem RON salta de 78 para 115 e também no caso do etanol/acetato de metila que salta de 90 para mais de 120. Partindo desse fato podemos prever que a octanagem do isovalerato de metila e do

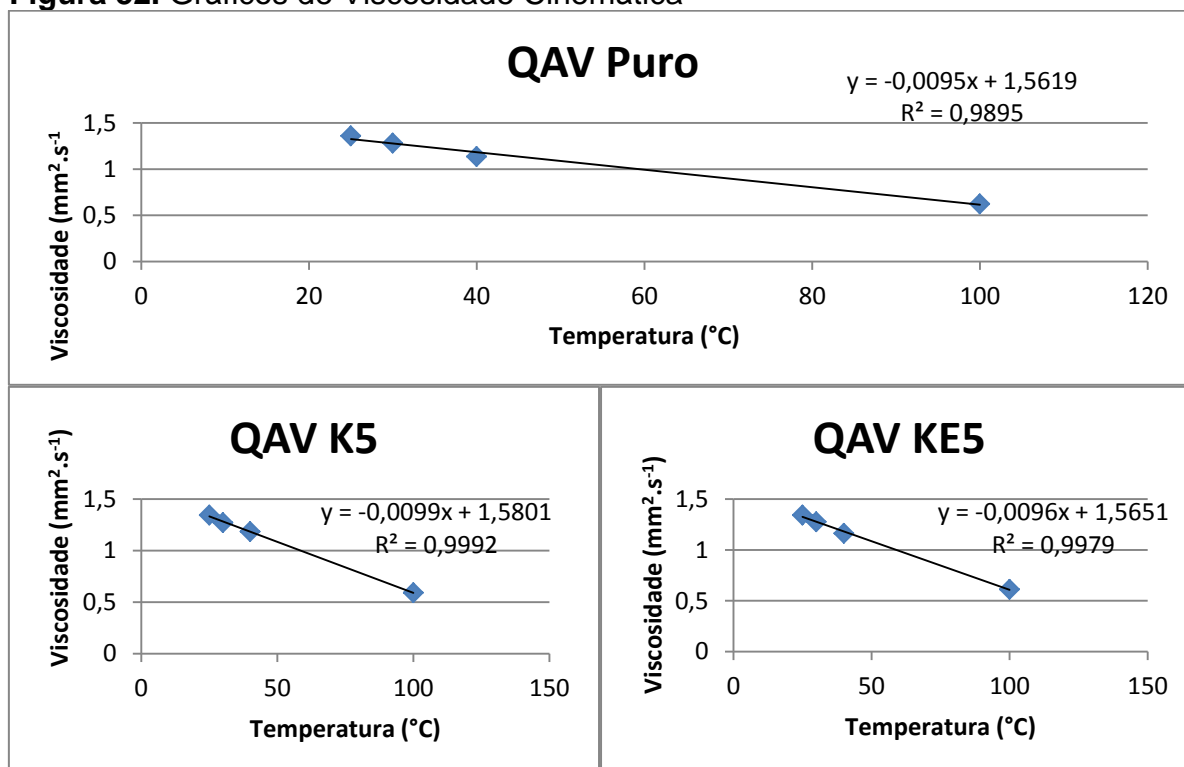
isobutirato de metila serão superiores os valores dos seus respectivos álcoois, 101 e 113 respectivamente, que já são considerados elevados.

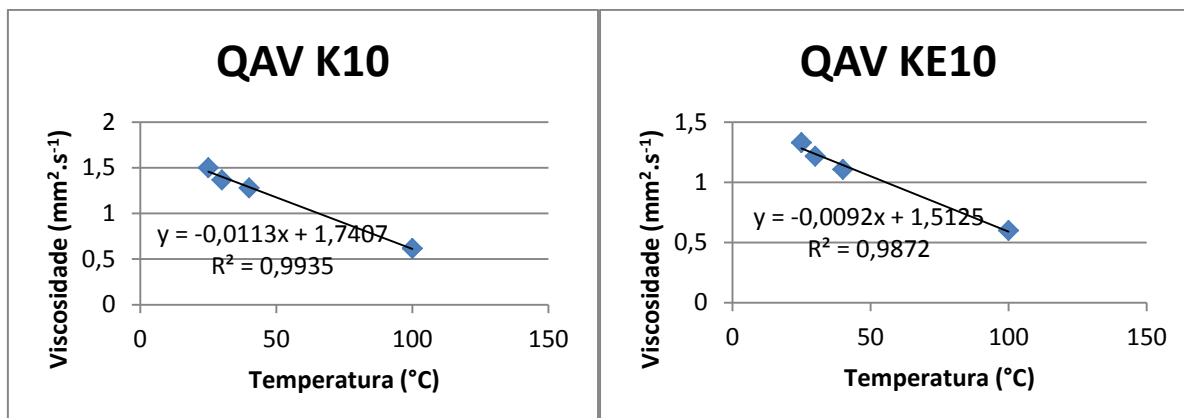
4.5.9 Viscosidade Cinemática do Querosene de Aviação

A viscosidade cinemática é uma propriedade de bastante importância devido às condições de baixas temperaturas que os combustíveis de aviação são submetidos, destacando principalmente o querosene de aviação. Como nenhuma agência regulatória define valores para a gasolina de aviação, os ensaios foram feitos somente com querosene de aviação.

O querosene de aviação apresentou um comportamento de fluido newtoniano, ou seja, sua viscosidade varia linearmente com a temperatura. O aparelho no qual ocorreram as análises não permite análises com temperatura inferiores a 25°C, devido a esses fatores estimou-se a viscosidade a -20°C através da equação da reta obtida pelos pontos 25°C, 30°C, 40°C e 100°C do combustível puro e aditivado. As equações das retas, coeficientes de determinação (R^2) e os gráficos estão em representados na figura 53:

Figura 52. Gráficos de Viscosidade Cinemática





Os valores estimados de viscosidade cinemática a -20 °C das amostras estão na Tabela 32:

Tabela 32. Viscosidade Cinemática das amostras de QAV

Amostra	Viscosidade Cinemática a -20 °C (mm ² s ⁻¹)
Resolução ANP n°37	8,0 (max)
Querosene Jet A1 puro	1,751
Querosene KE5	1,752
Querosene KE10	1,696
Querosene K5	1,789
Querosene K10	1,972

Observando os valores obtidos de viscosidade podemos constatar que todas as misturas analisadas com ambos os aditivos sintetizados possuem valores compatíveis com o valor desejado de no máximo 8,0 mm² s⁻¹.

As misturas com o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol tiveram uma viscosidade maior do querosene puro em 2,1% e 11,2 % (K5 e K10 respectivamente), o que seria esperado devido as próprias características químicas do grupo OH que por interações intermoleculares por ligações de hidrogênio, comparado com o éter isoamílico que não possui esse grupo funcional.

Nas misturas com o éter isoamílico houve um decréscimo na viscosidade de 3% na amostra KE10 e a mistura KE5 exibiu praticamente a mesma viscosidade do combustível puro.

4.5.10 Biodegradabilidade

A produção de novos biocombustíveis deve envolver compostos que possuam o maior grau de biodegradabilidade possível visando a sustentabilidade ambiental, sendo que esse parâmetro deve ser superior ao encontrado no combustíveis de origem fóssil que já são conhecidos por possuírem lenta degradação no meio ambiente.

Alguns dos compostos sintetizados nesse trabalho foram analisados para estimar essa importante característica: o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol, éter isoamílico e o Isovalerato de metila.

Para o composto 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol (Tabela 33 e 34) os modelos M1 e M2 indicaram que a sua biodegradabilidade é rápida com índices de 0,8319 e 0,8707, sendo que valores acima de 0,5 são considerados compostos com rápida degradação. Os modelos M3 e M4 o prazo de degradação é determinado pela comparação do valor calculado com os valores constantes: 1-anos, 2-meses, 3-semanas, 4-dias, 5-horas. Sendo assim a biodegradação primária (3,01) ocorre em alguns dias e a total (3,75) em semanas.

Tabela 33. Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos teste M1, M2, M3 e M4

	M1	M2	M3	M4
Tipo	Valor			
Álcool Alifático (Fragmento)	0,1587	1,1178	0,1600	0,1294
Massa Molar	-0,0744	-2,2180	-0,3453	-0,2255
Constante da equação	0,7475	-	3,1992	3,8477
Valor calculado	0,8319	0,8707	3,0138	3,7517

M1:Modelo Linear; M2: Modelo Não Linear; M3: Biodegradabilidade Total; M4: Biodegradabilidade Primária

Os modelos M5 e M6 mostraram os valores de 0,4137 e 0,4462 respectivamente, indicando que o composto não é altamente biodegradável, entretanto possui essa característica bastante superior ao encontrado em

hidrocarbonetos presentes em combustíveis de aviação, com índices inferiores a 0,20.

Utilizando o modelo M7 obteve-se o valor de 0,2973, indicando que o composto tem baixa biodegradabilidade em meio anaeróbico.

Tabela 34. Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos teste M5, M6 e M7

		M5	M6	M7
Número	Tipo	Valor		
1	Álcool Alifático [-OH]	0,1611	1,0041	0,1328
4	Metil [-CH ₃]	0,0016	0,0777	-0,3183
2	Metileno -CH ₂ -	0,0988	0,8590	0,0520
2	Metino -CH-	-0,1013	0,8707	-0,3317
1	Alcenil -C=CH	0,0062	-0,1995	-0,0735
-	Peso Molecular	-0,4649	0,0285	-
-	Constante	0,7121	0,8361	0,8361
Valor calculado		0,4137	0,4462	0,2973

M5: Modelo MITI Linear; M6: Modelo MITI Não Linear; M7: Biodegradabilidade anaeróbica

Através estimativas para o éter isoamílico (Tabela 35 e 36) obtiveram-se respectivos valores 0,4137 (M1), 0,4462 (M2) e 0,2973 indicando uma baixa biodegradabilidade visto que os valores ficaram abaixo de 0,5 e também significativamente inferiores aos valores obtidos com o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol.

Tabela 35. Estimativa de biodegradabilidade para o éter isoamílico no modelos M1, M2, M3 e M4

	M1	M2	M3	M4
Tipo	Valor			
Éter Alifático (Fragmento)	-0,3474	-3,4294	-0,0087	-0,0097
Massa Molar	-0,0754	-2,2477	-0,3498	-0,2284
Constante da equação	0,7475	-	3,1992	3,8477

Valor calculado	0,3248	0,0649	2,8407	3,6096
M1: Modelo Linear; M2: Modelo Não Linear; M3: Biodegradabilidade Total; M4: Biodegradabilidade Primária				

Os modelos M5 e M6 corroboram com o indicativo de baixa biodegradabilidade, e o modelo M7 de degradação com valor de coeficiente muito baixo indicando alta resistência a condições anaeróbicas.

Tabela 36. Estimativa de biodegradabilidade para o éter isoamílico nos modelos M5, M6 e M7

		M5	M6	M7
Número	Tipo	Valor		
1	Éter Alifático [C-O-C]	0,0015	-0,1071	-0,2573
4	Metil -CH ₃	0,0016	0,0777	-0,3183
4	Metileno -CH ₂ -	0,1977	1,7180	0,1040
2	Metino -CH-	-0,1013	-0,1995	-0,3317
-	Peso Molecular	-0,4709	-4,5695	-
-	Constante	0,7121	-	0,8361
Valor calculado		0,3407	0,3647	0,0328

M5: Modelo MITI Linear; M6: Modelo MITI Não Linear; M7: Biodegradabilidade anaerobica

Os valores de biodegradabilidade em todos os modelos analisados do isovalerato de metila (Tabela 37 e 38) mostraram que é um composto altamente biodegradável fato que se deve a cadeia carbônica curta e um grupamento altamente oxigenado.

Tabela 37. Estimativa de biodegradabilidade para o isovalerato de metila nos modelos M1, M2 e M3

		M1	M2	M3	M4
Tipo	Valor				
Éster (Fragmento)	0,1742	4,0795	0,1402	0,2290	
Massa Molar	-0,0553	-1,6495	-0,2567	-0,1676	
Constante da equação	0,7475	-	3,1992	3,8477	
Valor calculado	0,8664	0,9957	3,0827	3,9091	

M1:Modelo Linear; M2: Modelo Não Linear; M3: Biodegradabilidade Total; M4: Biodegradabilidade Primária

Os coeficientes dos modelos M1, M2, M3 e M4 mostraram que a biodegradação completa do composto é feita em apenas alguns dias.

Tabela 38. Estimativa de biodegradabilidade para o isovalerato de metila no modelos M5, M6 e M7

		M5	M6	M7
Número	Tipo	Valor		
1	Éster [(C=O)-O-R]	0,3437	2,4462	0,1719
3	Metil [-CH ₃]	0,0012	0,0583	-0,2387
1	Metileno -CH ₂ -	0,0494	0,4295	0,0260
1	Metino -CH-	-0,0507	-0,0998	-0,1659
-	Massa Molecular	-0,3456	-3,3534	-
-	Constante	0,7121	-	0,8361
Valor calculado		0,7103	0,8815	0,6294

M5: Modelo MITI Linear; M6: Modelo MITI Não Linear; M7: Biodegradabilidade anaeróbica

4.6 PERSPECTIVAS PARA OS BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO

Em 2018, o Brasil produziu cerca de 27,7 bilhões de litros de etanol gerando cerca de 280 milhões de litros de óleo fúsel, ou seja, 1% do volume total produzido de etanol (MAPA, 2018). Considerando que dos 280 milhões de litros de óleo fúsel produzidos, 8% seja água, e do restante 91% seja álcool isoamílico, ou seja, 235 milhões de litros. A partir disso, estima-se a quantidade de bioaditivo B (éter isoamílico) seja:

10 mols de álcool isoamílico = 1L (d=0,82 g mL⁻¹ ; MM= 88,148 g mol⁻¹)

Produz (Relação estequiométrica 2:1)

5 mols de Bioaditivo B = 1,02 L (d= 0,778 g L⁻¹ ; MM= 158,3 g mol⁻¹)

Rendimento de 85% do bioaditivo B = 1,02 L x 0,85 = 0,867 L

Assim:

235 milhões de litros de álcool isoamílico x 0,867 =
203 milhões de litros de bioaditivo B

Tendo em vista que o volume consumido de querosene (QAV-1) no Brasil em 2016 foi 6,765 bilhões de litros, a produção do bioditivo B substituiria 3 % desse combustível fóssil.

A utilização do óleo fúsel como matéria-prima da produção de bioaditivos tem a vantagem de ser um coproduto da indústria sucroalcooleira e ser produzida nacionalmente, que poderia causar uma redução de importação de querosene de aviação na ordem de R\$312 milhões, considerando o preço médio do litro de R\$1,66, favorecendo a balança comercial brasileira (ANP, 2019).

O meio ambiente também seria beneficiado com a mitigação de aproximadamente 18 milhões de toneladas de CO₂ emitidos anualmente somente na aviação civil brasileira (ANAC 2013), quantidade que corresponde a oito meses de toda emissão veicular de CO₂ equivalente no estado de São Paulo (CETESB, 2013).

Pode-se estimar o custo de produção do Bioaditivo B a partir do óleo fúsel considerando que o litro é vendido por R\$0,18 e o litro de ácido sulfúrico custa em média R\$5,40 (R\$2400 ton⁻¹) (Geroma do Brasil Indústria e Comércio Ltda.). Sabendo-se que cada litro produzido de bioaditivo B são consumidos 65 mL de ácido sulfúrico (R\$0,35) e 2L de álcool isoamílico (R\$0,20), considerando 90% de concentração (v:v) de álcool isoamílico no óleo fúsel.

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Álcool Isoamílico} \qquad \qquad \text{Rendimento} \\ \text{R\$0,35} + \text{R\$0,20} \qquad \qquad = \text{R\$0,55} / 0,867^* \qquad = \text{R\$ 0,63 L}^{-1} \end{array}$$

*Fator de conversão

Importante destacar que o custo aproximado não considera os custos de energia térmica, energia elétrica e logística.

Ao comparar o preço do querosene QAV-1 (R\$1,66) com o custo do bioaditivo B (R\$0,63), há uma indicação que pode haver uma viabilidade econômica, assim como

ganhos financeiros e ambientais na venda de créditos de carbono gerado pela mitigação das emissões gasosas da queima de biocombustíveis.

5 CONCLUSÕES

As amostras de óleo fúsel utilizadas neste trabalho são constituídas majoritariamente de álcool isoamílico (76,3% e 91,6%) e álcool isobutílico (13,74% e 5,44%) com teores de água igual a 8,16 e 12,88%, respectivamente fornecidas pelas indústrias USIBAN, Bandeirante/PR e USAÇUCAR, Maringá/PR.

A partir do álcool isoamílico utilizando três rotas sintéticas distintas (rota I, II e III) foram obtidos três produtos aqui denominados bioaditivo A, B e C.

- O produto final da rota I de síntese (oxidação, condensação aldólica/redução) foi obtido um álcool insaturado com rendimento de 60% denominado bioaditivo A;

- O produto da rota II de síntese (eterificação) foi obtido um éter com rendimento de 85% denominado bioaditivo B;

- E, o produto da rota III de síntese (oxidação/esterificação) foi obtido um éster com rendimento de 96% denominado bioaditivo C.

A partir do álcool isobutílico utilizando a rota sintética IV em uma única etapa (oxidação/esterificação) também foi obtido um éster com rendimento de 95% denominado bioaditivo D.

Os bioaditivos A, B, C e D utilizados em mistura com o querosene (QAV-1) e a gasolina de aviação (GAV 100LL) constituem emulsões estáveis nas concentrações de 3%, 5% e 10% quando submetidas a faixa de temperatura entre 24 e -54 °C utilizando um banho ultra termostático, simulando temperaturas em altitudes de voo.

De acordo com os resultados dos ensaios físico-químicos estabelecidos pela ANP °37, as misturas do querosene (QAV-1) com bioaditivos A e B (3, 5 e 10%) apresentaram características semelhantes ao querosene QAV-1 comercial. As misturas tiveram valores de massa específica ($< 0,8 \text{ g cm}^{-3}$), ponto de fulgor ($> 40^\circ\text{C}$), ponto de congelamento ($< -58^\circ\text{C}$), poder calorífico ($> 42 \text{ MJ kg}^{-1}$), viscosidade cinemática ($< 2\text{cS}$) e corrosividade ao cobre (1a). Houve uma melhora na fluidez em baixas temperaturas quando utilizado o bioaditivos B além de um menor risco corrosão.

As misturas da gasolina de aviação (GAV 100LL) com os bioaditivos C e D se comportaram semelhantes à gasolina de aviação comercial quando submetidas aos

ensaios regulamentados pela ANP nº5 como ponto de congelamento ($< -58^{\circ}\text{C}$), poder calorífico ($>43,5 \text{ MJ kg}^{-1}$), massa específica ($< 0,8 \text{ g cm}^{-3}$), corrosividade ao cobre (1a) e curva de destilação. Os valores calculados através da curva de destilação indicaram que os bioaditivos C e D favorecem a fração mais volátil e com isso há melhor desempenho com o motor frio durante a fase de aquecimento e uma melhora nas emissões gasosas e de materiais particulados.

6 BIBLIOGRAFIA

ABES. Brasil terá indústria de butanol renovável a partir de 2015. 2012. Disponível em: < <http://www.abes-sp.org.br/noticias/19-noticias-abes/981-brasil-tera-industria-de-butanol-renovavel-a-partir-de-2015> >. Acesso em: 02 Agosto 2018.

AL-SHORGANI, N. K. N. et al. Process optimization of butanol production by *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564) using palm oil mill effluent in acetone–butanol–ethanol fermentation. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, v. 4, n. 2, p. 244-249, 2015. ISSN 1878-8181.

AMINE, M. et al. Effect of ethyl acetate addition on phase stability, octane number and volatility criteria of ethanol-gasoline blends. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017/10/04/ 2017. ISSN 1110-0621. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062117302003> >.

ANAC. Agência Nacional de Aviação Civil - Anuário do Transporte Aéreo. 2017. Disponível em: < <http://www.anac.gov.br/assuntos/dados-e-estatisticas/mercado-de-transporte-aereo/anuario-do-transporte-aereo/dados-do-anuario-do-transporte-aereo> >. Acesso em: 18 out 2018.

ANDERSON, D.; GRAHAM, I.; WILLIAMS, B. **Flight and Motion: The History and Science of Flying**. 1. Routledge, 2009. 250 ISBN 978-0765681003.

ANP. **Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis: Resolução nº 5 2009a**.

ANP. **Resolução nº 37 DOU 2.12.2009**. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E. B. 2009b.

ANTONUCCI, V. et al. Toxicological assessment of 2-methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether in support of their use in pharmaceutical chemical process development. **Organic Process Research & Development**, v. 15, n. 4, p. 939-941, 2011. ISSN 1083-6160.

ARKOUDEAS, P. et al. Study of using JP-8 aviation fuel and biodiesel in CI engines. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 7, p. 1013-1025, 2003/05/01/ 2003. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890402001127> >.

ASTM. **Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuels**: ASTM D2700 2007.

ASTM. **Standard Specification for Leaded Aviation Gasolines**. West Conshohocken, PA. D910-17a 2017.

ATAG. Facts and Figures. 2018. Disponível em: < <http://www.atag.org/facts-and-figures.html> >. Acesso em: 21 Agosto 2018.

ATSONIOS, K. et al. Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison. **Applied Energy**, v. 138, p. 346-366, 2015/01/15/ 2015. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914011064> >.

BAROUTIAN, S. et al. Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 911-916, 2013/11/01/ 2013. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107013000606> >.

BARRERO, A. F. et al. Raney nickel: An efficient reagent to achieve the chemoselective hydrogenation of α , β -unsaturated carbonyl compounds. **Synlett**, v. 1999, n. 10, p. 1663-1666, 1999. ISSN 0936-5214.

BORMANN, S. et al. Engineering *Clostridium acetobutylicum* for production of kerosene and diesel blendstock precursors. **Metabolic Engineering**, v. 25, p. 124-130, 2014/09/01/ 2014. ISSN 1096-7176. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1096717614000949> >.

BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo**. Londrina/PR: Eduel, 2009. 166.

BRASIL. Balanço Energético Anual. 2017. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf >. Acesso em: 28 Agosto 2018.

BROOKS, K. P. et al. Chapter 6 - Low-Carbon Aviation Fuel Through the Alcohol to Jet Pathway. In: CHUCK, C. J. (Ed.). **Biofuels for Aviation**: Academic Press, 2016. p.109-150. ISBN 978-0-12-804568-8.

CANTARELLA, H. et al. Potential feedstock for renewable aviation fuel in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 52-63, 2015/07/01/ 2015. ISSN 2211-4645. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464515000408> >.

CHIARAMONTI, D. et al. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, p. 767-774, 2014/12/31/ 2014. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914008769> >.

CHUCK, C. J.; DONNELLY, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. **Applied Energy**, v. 118, p. 83-91, 2014/04/01/ 2014. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913010180> >.

CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**: Oxford University Press 2001.

COMWIEN, J. et al. Direct Production of Butanol and Ethanol from Cane Sugar Factory Wastewater and Cellulosic Ethanol Pilot Plant Wastewater by *Clostridium Beijerinckii* CG1. **Energy Procedia**, v. 79, p. 556-561, 2015/11/01/ 2015. ISSN 1876-6102. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215022651> >.

CORONADO, C. R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 97-104, 2014. ISSN 1359-4311.

CUNHA, A. C. et al. Cloreto isocianúrico e cloreto cianúrico: aspectos gerais e aplicações em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 29, p. 520-527, 2006. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300021&nrm=iso >.

DE BARROS, M. A. J. et al. Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação. **Revista Técnica da Sanepar**, v. 17, n. 17, p. 31-48, 2002.

DE LUCA, L.; GIACOMELLI, G.; PORCHEDDU, A. A Very Mild and Chemoselective Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds. **Organic Letters**, v. 3, n. 19, p. 3041-3043, 2001/09/01 2001. ISSN 1523-7060. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ol016501m> >.

Defence Standard 91-91. Disponível em: < http://www.falex.com/pdf/Defstan_91-91R7_Amendment2.pdf > Acesso em: 25 outubro 2016.

DEFENCE, U. M. O. **Gasoline Aviation: Grades UL91, 100/130 and 100/130LL Joint Service Designation: AVGAS 100 and AVGAS 100LL**. Reino Unido: British Defense Standards (MODUK) 2015.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009/01/01/ 2009. ISSN 0196-8904.

Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408003294> >.

DESIRAJU, G. R.; STEINER, T. **The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology**. International Union of Crystal, 2001. ISBN 0198509707.

DICKINSON, J. R. et al. An Investigation of the Metabolism of Isoleucine to Active Amyl Alcohol in *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 275, n. 15, p. 10937-10942, April 14, 2000 2000. Disponível em: <
<http://www.jbc.org/content/275/15/10937.abstract> >.

DICKINSON, J. R.; HARRISON, S. J.; HEWLINS, M. J. E. An Investigation of the Metabolism of Valine to Isobutyl Alcohol in *Saccharomyces cerevisiae*. **Journal of Biological Chemistry**, v. 273, n. 40, p. 25751-25756, October 2, 1998 1998. Disponível em: <
<http://www.jbc.org/content/273/40/25751.abstract> >.

DÜRRE, P. Biobutanol: An attractive biofuel. **Biotechnology Journal**, v. 2, n. 12, p. 1525-1534, 2007. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/biot.200700168> >.

DYROFF, G. Manual on Significance of Tests for Petroleum Products, (ASTM, Philadelphia, 1989). **Google Scholar**, 1989.

ESLER, D. Getting the Lead Out: The Future of Avgas. 2015. Disponível em: <
<http://aviationweek.com/bca/getting-lead-out-future-avgas> >. Acesso em: 22 Agosto 2018.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. **Rio de Janeiro: LTC**, v. 226, 2012.

FARIAS, L. M.; SELLITTO, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011. ISSN 2178-8820.

GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de Microbiologia**, v. 30, p. 01-10, 1999. ISSN 0001-3714. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37141999000100001&nrm=iso >.

GOUVEIA, L. et al. Neochloris oleabundans UTEX# 1185: a suitable renewable lipid source for biofuel production. **Journal of industrial microbiology & biotechnology**, v. 36, n. 6, p. 821-826, 2009. ISSN 1367-5435.

HATHAWAY, B. A. An aldol condensation experiment using a number of aldehydes and ketones. **Journal of chemical education**, v. 64, n. 4, p. 367, 1987/04/01 1987. ISSN 0021-9584. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ed064p367> >.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014. ISBN 1482208687.

HIEGEL, G. A.; GILLEY, C. B. The Oxidation of Primary Alcohols to Methyl Esters and Diols to Lactones Using Trichloroisocyanuric Acid. **Synthetic Communications**, v. 33, n. 12, p. 2003-2009, 2003/07/01 2003. ISSN 0039-7911. Disponível em: < <https://doi.org/10.1081/SCC-120021026> >.

IATA. Fuel price Analysis. 2018. Disponível em: < <http://www.iata.org/publications/economics/fuel-monitor/Pages/price-analysis.aspx> >. Acesso em: 28 Agosto 2018.

IEA. - International Energy Agency. Butanol Properties. 2018. Disponível em: < http://www.iea-amf.org/content/fuel_information/butanol/properties >. Acesso em: 10 outubro 2018.

KANDARAMATH HARI, T.; YAAKOB, Z.; BINITHA, N. N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1234-1244, 2015/02/01/ 2015. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114009204> >.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V. **Manual do Biodiesel**. 2. Edgard Blücher, 2006.

LANGE, J. P. et al. Valeric biofuels: a platform of cellulosic transportation fuels. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 26, p. 4479-4483, 2010. ISSN 1433-7851.

LENARDÃO, E. J. et al. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100020&nrm=iso >.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010/04/01/ 2010. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909004346> >.

LEYVA, F. et al. Vapor-liquid equilibrium of isoamyl alcohol+isoamyl propionate and propionic acid+isoamyl propionate systems at 50.00, 101.33 and 150.00kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p. 56-62, 2013/10/25/ 2013. ISSN 0378-3812. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381213003634> >.

LIAW, W.-J. et al. Determination of morphine by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection: application to human and rabbit pharmacokinetic studies. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 714, n. 2, p. 237-245, 1998/09/04/ 1998. ISSN 0378-4347. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378434798002308> >.

LLAMAS, A. et al. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483-490, 2012/12/01/ 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112005388> >.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600044&nrm=iso >.

LOFTIN, L. K. **Quest for performance: the evolution of modern aircraft**. Scientific and Technical Information Branch, National Aeronautics and Space Administration, 1985.

LOVESTEAD, T. M.; BRUNO, T. J. Application of the Advanced Distillation Curve Method to the Aviation Fuel Avgas 100LL. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2176-2183, 2009/04/16 2009. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ef8011189> >.

MAPA. Produção Brasileira de Cana-de-açúcar, Açúcar e Etanol. 2018. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/PRODUOBRASILEIRADECANADEACARACAREETANOLatualizadoem19062018.pdf> >. Acesso em: 25 Agosto 2018.

MCCORMICK, R. L. F., GINA M.; RATCLIFF, MATTHEW A.; ZIGLER, BRADLEY T.; FARRELL, JOHN. Bioblendstocks that Enable High Efficiency Engine Designs. 2nd CRC Advanced Fuel and Engine Efficiency Workshop, 2016, Livermore, CA.

MENDEZ, C. J.; PARTHASARATHY, R. N.; GOLLAHALLI, S. R. Performance and emission characteristics of butanol/Jet A blends in a gas turbine engine. **Applied Energy**, v. 118, p. 135-140, 2014/04/01/ 2014. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913009963> >.

MENDONÇA, G. F.; MATTOS, M. C. S. D. Uma metodologia simples e eficiente para a cloração de compostos aromáticos ativados utilizando o ácido tricloro-isocianúrico. **Química Nova**, v. 31, p. 798-801, 2008. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000400017&nrm=iso >.

MOHAMMAD, M. et al. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 121-132, 2013/06/01/ 2013. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113000579> >.

MONTOYA, N. et al. Colombian fusel oil. **Ingeniería e Investigación**, v. 36, p. 21-27, 2016. ISSN 0120-5609. Disponível em: < http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-56092016000200004&nrm=iso >.

MORIYA, S. et al. **Utilization of ethanol and gas oil blended fuels for Diesel engine (addition of Decanol and Isoamyl Ether)**. SAE Technical Paper. 1999. (0148-7191)

MORONE, A.; PANDEY, R. A. Lignocellulosic biobutanol production: Gridlocks and potential remedies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 21-35, 2014/09/01/ 2014. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114003256> >.

NI, Y. et al. Continuous butanol fermentation from inexpensive sugar-based feedstocks by *Clostridium saccharobutylicum* DSM 13864. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 680-685, 2013/02/01/ 2013. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412018469> >.

NZIHOU, J. F. et al. Using Dulong and Vandralek formulas to estimate the calorific heating value of a household waste model. **Int. J. Sci. Eng. Res**, v. 5, n. 1, p. 1878-1883, 2014.

OLYMPUS. Visual Inspections of Commercial Jet Engines. Japão, 2018. Disponível em: < <https://www.olympus-ims.com/en/applications/rvi-passenger-jet-engine/> >. Acesso em: 20 Agosto 2018.

ÖZGÜLSÜN, A.; KARAOSMANOĞLU, F.; TÜTER, M. Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 1, p. 105-109, 2000. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-000-0017-5> >.

PATIL, A.; KOOLWAL, S.; BUTALA, H. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. **International sugar journal**, v. 104, n. 1238, p. 51-58, 2002. ISSN 0020-8841.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. **Química Nova**, v. 24, p. 10-12, 2001. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100003&nrm=iso >.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007/11/01/ 2007. ISSN 0301-4215. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030142150700211X> >.

RABAEV, M. et al. Effect of the fuel system icing inhibitor diethylene glycol monomethyl ether on the biodegradation of jet fuel in soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 3, p. 311-315, 2009/04/01/ 2009. ISSN 0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830508001984> >.

RANUCCI, C. R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 860-869, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618307418> >.

RAPP, V. H. et al. Research octane numbers of primary and mixed alcohols from biomass-based syngas. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 3185-3191, 2014. ISSN 0887-0624.

REG. Fischer-Tropsch Gas-to-Liquid. 2006. Disponível em: < <http://www.regfuel.com/technologies/fischer-tropsch-gas-to-liquid> >. Acesso em: 20 Agosto 2018.

REYES, J. W. Environmental Policy as Social Policy? The Impact of Childhood Lead Exposure on Crime. **National Bureau of Economic Research Working Paper Series**, v. No. 13097, 2007. Disponível em: < <http://www.nber.org/papers/w13097> <http://www.nber.org/papers/w13097.pdf> >. Acesso em: 25 Outubro 2018.

ROCHA, A. C.; MARTINS, M. P. P.; SANTOS, C. B. **ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO PROVENIENTE DA AVIAÇÃO CIVIL REGULAR EM UM DIA ESPECÍFICO**. IV Workshop de Mudanças Climáticas e Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco e do I Workshop Internacional sobre Mudanças Climáticas e Biodiversidade (IV WMCRHPE). Recife/PE 2012.

SASOL. SASOL ACHIEVES APPROVAL FOR 100% SYNTHETIC JET FUEL. 2008. Disponível em: < <http://www.sasol.com/media-centre/media-releases/sasol-achieves-approval-100-synthetic-jet-fuel> >. Acesso em: 25 Agosto 2018.

SCHMITIGAL, J.; TEBBE, J. JP-8 and other Military Fuels. 2011. Disponível em: < www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA554221 >.

SCHUCHARDT, U. et al. Sustainable aviation fuels for Brazil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, n. 2, p. 151-154, 2014. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.1481> >.

SCOPUS. 2018. Disponível em: < https://www.scopus.com/results/results.uri?numberOfFields=0&src=s&clickedLink=&edit=&editSaveSearch=&origin=searchbasic&authorTab=&affiliationTab=&advancedTab=&scint=1&menu=search&tablin=&searchterm1=aviation+biofuel&field1=TITLE_ABS_KEY&dateType=Publication_Date_Type&yearFrom=Before+1960&yearTo=Present&loadDate=7&documenttype=All&accessTypes=All&resetFormLink=&st1=aviation+biofuel&st2=&sot=b&sdt=b&sl=31&s=TITLE-ABS-KEY%28aviation+biofuel%29&sid=6d5f0bfe728d10bf349cf11a5bb7183e&searchId=6d5f0bfe728d10bf349cf11a5bb7183e&txGid=df2eed17f916e6aeec502dc8198fe1de&sort=plf-f&originationType=b&rr= >. Acesso em: 20 out 2018.

SEYFERTH, D. The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2. **Organometallics**, v. 22, n. 25, p. 5154-5178, 2003/12/01 2003. ISSN 0276-7333. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/om030621b> >.

SGOURIDIS, S.; BONNEFOY, P. A.; HANSMAN, R. J. Air transportation in a carbon constrained world: Long-term dynamics of policies and strategies for mitigating the carbon footprint of commercial aviation. **Transportation Research Part A: Policy and Practice**, v. 45, n. 10, p. 1077-1091, 2011/12/01/ 2011. ISSN 0965-8564. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965856410000583> >.

SHELL. **AEROSHELL BOOK**. 19ª Ed. 2012. Disponível em: < https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/knowledge-centre/the-aeroshell-book/_jcr_content/par/textimage_1433441235.stream/1445039847869/8569d8853bc1b4677e222cdc9ab8a2fbd90a80941acdab1a8b85d4918ad5a84b/theaeroshellbook.pdf >.

SHELL. Civil Jet Fuel. 2018. Disponível em: < <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/civil-jet-fuel-grades.html> >. Acesso em: 20 Agosto 2018.

SILVEIRA, V. **Mistura em pleno vôo**. Scientific American Brasil: 30-34 p. 2006.

SOLMAZ, H. Combustion, performance and emission characteristics of fusel oil in a spark ignition engine. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 20-28, 2015/05/01/ 2015. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015000259> >.

STARCK, L. et al. Production of Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) – Optimisation of Process Yield. **Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles**, v. 71, n. 1, p. 10, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.2516/ogst/2014007> >.

STATTMAN, S. L.; HOSPES, O.; MOL, A. P. J. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, v. 61, n. C, p. 22-30, 2013. Disponível em: < <https://EconPapers.repec.org/RePEc:eee:enepol:v:61:y:2013:i:c:p:22-30> >.

STEPAN, E. et al. Intermediates for synthetic paraffinic kerosene from microalgae. **Fuel**, v. 172, p. 29-36, 2016/05/15/ 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116000363> >.

STUMP, D. Sustentabilidade e Tecnologias de Baixo Carbono no Brasil. A aplicação da tecnologia multicomcombustível no transporte aéreo. . **Mudar o Futuro**, p. 69 2011. Disponível em: < http://www.usp.br/mudarfuturo/2011/pdf/sustentabilidade_e_tecnologias_de_baixo_carbono_no_brasil.pdf >. Acesso em: 18 out 2018.

TILSTAM, U.; WEINMANN, H. Trichloroisocyanuric Acid: A Safe and Efficient Oxidant. **Organic Process Research & Development**, v. 6, n. 4, p. 384-393, 2002/07/01 2002. ISSN 1083-6160. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/op010103h> >.

UNICA. – União da Indústria de Cana-de-açúcar. Movido a etanol, avião agrícola ipanema completa 10 anos. 2014. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/noticia/1183323992035374661/movido-a-etanol-por-cento2C-aviao-agricola-ipanema-completa-10-anos-por-cento0D-por-cento0A> >. Acesso em: 18 out 2018.

VAN SUMMEREN, R. P. et al. The oxidation of alcohols with trichloroisocyanuric acid: pyridine from base to organocatalyst. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2052-2056, 2012. ISSN 2044-4753. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20403G> >.

VERASZTO, E. V. et al. Tecnologia: buscando uma definição para o conceito. **Prisma. com**, n. 8, p. 19-46, 2009. ISSN 1646-3153.

WANG, W.-C.; TAO, L. Bio-jet fuel conversion technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 801-822, 2016/01/01/ 2016. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115009867> >.

WAYNICK, J. A. The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1325-1340, 2001/11/01 2001. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ef010113j> >.

WOLFE, P. J. et al. Costs of IQ loss from leaded aviation gasoline emissions. **Environmental science & technology**, v. 50, n. 17, p. 9026-9033, 2016. ISSN 0013-936X.

YILMAZ, N.; ATMANLI, A. Sustainable alternative fuels in aviation. **Energy**, v. 140, p. 1378-1386, 2017/12/01/ 2017. ISSN 0360-5442. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217312537> >.

ZAHRAN, S. et al. The Effect of Leaded Aviation Gasoline on Blood Lead in Children. **Journal of the Association of Environmental and Resource Economists**, v. 4, n. 2, p. 575-610, 2017. Disponível em: < <https://www.journals.uchicago.edu/doi/abs/10.1086/691686> >.

APÊNDICE

Tabela 39. Lista de Aditivos para QAV Civil e Militar

Tipo de Aditivo (Composto ou nome comercial)	AFQRJOS Jet A-1	ASTM (Jet A)	DEF STAN 91-91 (Jet a-1)	DEF STAN 91- 88 (F-40)	CAN-CGSB 3.24 (F-34/F- 44)
Antioxidante	R	O	R	R	O/R
2,6-Diterc-butil fenol	x	x	x	x	x
2,6-Diterc-butil-2- metil fenol	x	x	x	x	x
2,4-Dimetil-6-terc- butil fenol	x	x	x	x	x
Mix 75%(min) 2,6- Diterc-butil fenol	x	x	x	x	x
Mix 25%(max) Terc e Tritercbutil fenol	x	x	x	x	x
2,4-Dimetil-6-terc- butil fenol	x	x	x	x	x
Mix 28%(max) Metil e Dimetil terc-butil fenol	x	x	x	x	x
2,4-Dimetil-6-terc- butil fenol	x	x	x	x	x
2,6-Diterc-butil-4- metil fenol	x	x	x	x	x
30%(max) Metil e Dimetil terc-butil fenols	x	x	x	x	x
Aditivo dissipador de eletricidade estática	R	O	R	R	R

Stadis 450		x	x	x	x
Sigbol					
Aditivo inibidor de gelo	A	A	O	R	O/A
Etilene glicol monometil éter					x
Dietileno glicol monometil éter	x	x	x	x	x
Inibidores de Corrosão		A	O	R	A
Apollo PRI-19		x	x	x	x
Hitec 580		x	x	x	x
Nalco 5403		x	x	x	x
DCI-4A		x	x	x	x
DCI-6A			x	x	x
Nalco 5405					x
Spec-Aid 8Q22					x
Unicor J					x
Tolad 351					x
Tolad 4410			x	x	x
RPS-613					x
PWA-536					
Desativador de Metais	O	O	O	O	O
N,N'-Disalicilideno-1,2-propanodiamine	x	x	x	x	x
Aditivo de Estabilidade Térmica		A			
Spec-Aid 8Q462					
AeroShell					
Performance 101					

Aditivo para	O	O	O
Detecção de			
Vazamentos			
Tracer A	x	x	x
Biocida	E		
Biobor JF			
Kathon FP 1.5			
