

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

OSCAR ANDRÉS GOYENECHÉ POLANÍA

**OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO A
PARTIR DO ÓLEO DE COCO (*Cocos nucifera L.*) VIA
CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Maringá-PR

2020

OSCAR ANDRÉS GOYENECHE POLANÍA

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO A
PARTIR DO ÓLEO DE COCO (*Cocos nucifera L.*) VIA
CATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada à
Universidade Estadual de Maringá,
como requisito parcial para a obtenção
do Grau de Mestre em Bioenergia, área
de concentração Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto
Arroyo
Coorientador: Prof. Dra. Gisella Maria
Zanin;

Maringá-PR

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

P762o

Polania, Oscar Andrés Goyeneche

Obtenção de biocombustíveis de aviação a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.)
via catálise heterogênea / Oscar Andrés Goeyeneche Polania. -- Maringá, PR, 2020.
85 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Coorientador: Prof. Gisella Maria Zanin.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia,
Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2020.

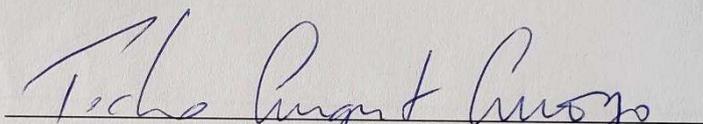
1. Biocombustíveis de aviação. 2. Destilação fracionada. 3. Hidroesterificação. 4.
Catálise heterogênea. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Zanin, Gisella Maria, coorient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia
Química. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

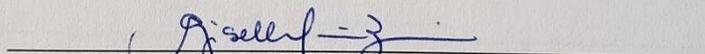
CDD 23.ed. 660.2995

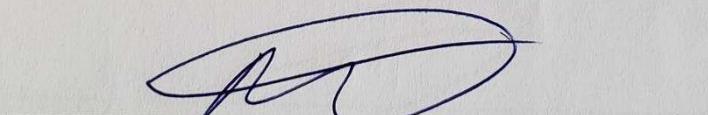
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

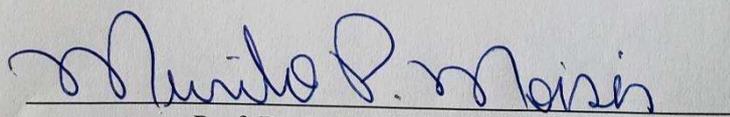
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Oscar Andres Goyeneche Polania** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 19 de fevereiro de 2020.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador/Presidente


Prof.^a Dr.^a Gisella Maria Zanin
Coorientadora


Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira
Membro


Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro

AGRADECIMENTOS

À minha filha Antonella e minha amada Arine;

Aos meus pais, Oscar e Sandra, meu irmão Julian e ao resto da minha família;

Aos meus orientadores Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo e Prof Dr^a Gisella Maria Zanin;

Aos colegas do Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) em especial Emerson, Glaucio, Mariana, Vitor, Celso, Thiago e Joel.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química;

À CAPES pelo auxílio financeiro.

*“O sucesso nasce do querer,
da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.*

*Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis”*

José de Alencar

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DE AVIAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE COCO (*Cocos nucifera* L.) VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Autor: Oscar Goyeneche Polania

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ/UEM)

Coorientador: Prof Dr^a Gisella Maria Zanin (DEQ/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco D-90, Sala 109; CEP 87020-900 – Maringá – PR – Brasil, defendida em 19 de Fevereiro de 2020.

RESUMO

Como resposta a uma crescente demanda energética especialmente no setor dos transportes, além de preocupações por questões de preservação ambiental, no mundo tem se incentivado o desenvolvimento de combustíveis aéreos alternativos, sobretudo os derivados da biomassa, que mantenham a qualidade do querosene fóssil (QAV-1) e evitando que sejam necessárias modificações nos motores das aeronaves. Uma alternativa está na produção de biocombustíveis de aviação a partir de oleaginosas destinadas para fins energéticos. Nesse contexto, foram produzidos bicombustíveis para uso em aeronaves a partir da hidroesterificação etílica da destilação de duas frações (F1 e F2) de ácidos graxos livres do óleo de coco na presença de PTA (ácido fosfotúngstico) suportado em Nióbia, sendo avaliados os parâmetros da reação com um planejamento de experimento fatorial 2³.

O processo de destilação à temperatura controlada e a pressão reduzida mostrou-se adequado, uma vez que a eficiência de destilação em produtos foi de 67 % obtendo dois grupos de ácidos graxos F1 (C8-C14) e F2 (C12–C16) se assemelhando à cadeia carbônica do QAV-1. Os resultados obtidos pela caracterização físico-química para F1 e F2 como densidade a 20 °C (901,1 kg m⁻³ e 903,4 kg m⁻³, respectivamente), mostraram que os ácidos graxos podem ser um insumo para a produção de biocombustíveis de aviação.

A metodologia de impregnação úmida com solução de Metanol foi utilizada na preparação do PTA/Nb₂O₅ levando a uma boa dispersão da fase

ativa no suporte, o que acarretou a presença de sítios ácidos fortes. Verificou-se que até 300 °C o catalisador mantém as propriedades catalíticas.

Para as reações de produção de biocombustíveis foram avaliados os efeitos das seguintes variáveis: temperatura ($T=60, 80$ e 100 °C); razão molar ácidos graxos:etanol ($RM=1:5, 1:8$ e $1:11$); e teor de catalisador ($CAT=5, 10$ e 15 %). A partir dos resultados obtidos, observou-se que a variável do processo de maior influência no rendimento em ésteres foi a temperatura de reação. O maior rendimento em ésteres para as frações F1 e F2 em biocombustíveis de aviação foi de 91 e 88 %, respectivamente. Os biocombustíveis apresentam propriedades que se encaixam nos limites recomendados pela ANP 37 e ASTM D1655 e ainda melhores quando comparados com dados da literatura.

Por fim, os parâmetros cinéticos foram determinados seguindo um modelo pseudo-homogêneo de primeira e segunda ordem para representar a velocidade da reação de esterificação.

PALAVRAS-CHAVE: biocombustíveis de aviação, hidroesterificação, catálise heterogênea, destilação fracionada

BIOKEROSENE PRODUCTION FROM COCONUT OIL (*Cocos nucifera* L.) WITH HETEROGENEOUS CATALYSIS

Author: Oscar Goyeneche Polania

Advisor: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo (DEQ / UEM)

Co-supervisor: Prof Dr Gisella Maria Zanin (DEQ / UEM)

Master Thesis; Biorenergy Graduate Program; State University of Maringá;
Colombo Avenue, 5790, D-90-109 – Maringá – PR – Brazil.

ABSTRACT

In response to a growing energy demand, especially in the transport sector, in addition to concerns about environmental preservation issues, the development of an alternative air fuels, especially those derived from biomass, which maintain the quality of fossil kerosene (QAV- 1) and avoiding the need for modifications to aircraft engines. An alternative is to produce the so-called bio-jet fuel from oilseeds destined for energy purposes. In this context, a bio-jet fuel was produced from the ethyl hydroesterification of the distillation of two fractions (F1 and F2) of free fatty acids from coconut oil in the presence of PTA (phosphotungstic acid) supported on Niobia, being evaluated the parameters of the reaction with a planning factorial design 2^3 .

The distillation process at controlled temperature and reduced pressure proved to be adequate, since the distillation efficiency in products was 67%, obtaining two groups of fatty acids F1 (C8-C14) and F2 (C12 – C16) like the QAV- 1 carbon chain. The results obtained through the physicochemical characterization for F1 and F2 as density at 20 ° C (901.1 kg m^{-3} and 903.4 kg m^{-3} , respectively), showed that fatty acids can be an input for the biokerosene production.

The methodology of wet impregnation with Methanol solution was used in the preparation of PTA/ Nb_2O_5 leading to a good dispersion of the active phase in the support, which led to the presence of strong acidic sites. It was found that up to 300 °C the catalyst maintains the catalytic properties.

For the reactions of biokerosene production, the effects of the following variables were evaluated: temperature ($T = 60, 80$ and 100 °C); molar ratio fatty

acids: ethanol (RM = 1: 5, 1: 8 and 1:11); and catalyst content (CAT = 5, 10 and 15%). From the results obtained, it was observed that the variable of the process of greatest influence the yield in esters was the reaction temperature. The highest yield in esters for the F1 and F2 fractions in biokerosene was 91 and 88%, respectively. Biokerosenes have properties that fit the limits recommended by ANP 37 and ASTM D1655 and even better when compared with data from the literature.

Finally, the kinetic parameters were determined using a first and second order pseudo-homogenous model to represent the velocity of the esterification reaction.

KEYWORDS: biokerosene, hydroesterification, heterogeneous catalysis, fractional distillation

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA .	4
2.1 Querosene de aviação.....	4
2.2 Desafios do Setor Aéreo.....	6
2.3 Processo de Produção de Bioquerosene	10
2.4 Aspectos químicos das reações de hidroesterificação	13
2.5 Heteropoliácidos como catalisadores	15
2.6 Propriedades do suporte Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅).....	18
2.7 Considerações finais da revisão da literatura	20
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Preparação dos catalisadores	21
3.2 Caracterização do catalisador	22
3.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	23
3.2.2 Análises de Fisissorção de Nitrogênio.....	23
3.2.3 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	23
3.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	24
3.3 Processo de Hidroesterificação	24
3.3.1 Hidrólise básica do óleo	24
3.3.2 Separação dos ácidos graxos	25
3.3.3 Caracterização físico-química do óleo de Coco e ácidos graxos destilados.....	26
3.3.4 Composição em ácidos graxos.....	28
3.3.5 Esterificação dos produtos destilados	30
3.4 Caracterização dos Ésteres Etílicos Formados.....	31
3.5 Modelagem Matemática para as reações de esterificação etílica do ácido láurico	33
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Caracterização do PTA suportado em Nb ₂ O ₅	39
4.1.1 Caracterização do suporte	39
4.1.2 Caracterização do Catalisador	43
4.1.3 Efeito da calcinação	48
4.2 Análise da composição química	50
4.2.1 Caracterizações físico-químicas das frações de ácidos graxos	52
4.3 Avaliação catalítica na reação de esterificação	53

4.4	Caracterização físico-química dos bioquerosenes	57
4.5	Avaliação da cinética da reação de esterificação	60
4.5.1	Efeito transferência de massa externa	60
4.5.2	Efeito de transferência de massa interna à partícula.....	61
4.6	Reação não catalítica de esterificação	62
4.6.1	Efeito da temperatura	62
4.6.2	Efeito da relação molar.....	63
4.7	Efeito Catalítico na reação de esterificação.....	63
4.7.1	Efeito do teor de catalisador	64
4.7.2	Efeito da temperatura	65
4.7.3	Efeito relação molar.....	66
4.8	Modelagem matemática da cinética da reação de esterificação	67
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES		73
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....		75
CAPÍTULO 7. ANEXOS		82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Consumo global de combustível de aviação (2010 – 2050).....	7
Figura 2.2 - Consumo de combustível na aviação no cenário de desenvolvimento sustentável, 2025-2040	8
Figura 2.3 - Classificação de tecnologias para produção de combustível de aviação de acordo com a matéria-prima utilizada	10
Figura 2.4 – Esterificação e hidrólise de ácidos graxos	14
Figura 2.5 – Estrutura de Keggin para o ânion $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$	16
Figura 2.6 – TGA para o H3PW12O40 hidratado.....	17
Figura 2.7 – Modificações do Nb_2O_5 em função da temperatura.	19
Figura 3.1 – Sistema representativo da destilação fracionada a vácuo do óleo de coco.....	25
Figura 3.2 – Representação plana da reação de esterificação etílica do Ácido láurico na presença de PTA/ Nb_2O_5 como catalisador.	34
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X (DRX) para diferentes temperaturas de calcinação do Nb_2O_5	40
Figura 4.2 – Perfis de TPD- NH_3 do Nb_2O_5 para diferentes temperaturas de calcinação.	42
Figura 4.3 – Espectros de FTIR do Nb_2O_5 calcinados em diferentes temperaturas	43
Figura 4.4 – Perfis de TPD- NH_3 do a) Nb_2O_5 a 550°C, b) PTA.....	46
Figura 4.5 – Difrátograma de raios X (DRX) para a) Nb_2O_5 a 550 °C (+).....	47
Figura 4.6 – Espectros de FTIR do a) 25 % PTA/ Nb_2O_5 calcinado a 300 °C ...	48
Figura 4.7 – DRX do catalisador 25 % PTA/ Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas (o) PTA; (+) Nb_2O_5 hexagonal; (#) WO_3	49
Figura 4.8 – Espectros de FTIR do 25 % PTA/ Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.	49
Figura 4.9 – Balanço de massa dos produtos obtidos da destilação fracionada	51
Figura 4.10 – Espectros de RMN – 1H das matérias-primas	52
Figura 4.11 - Espectros de RMN- 1H dos produtos obtidos.....	52

Figura 4.12 – Diagrama de Pareto para a) F1 e b) F2 utilizando 25 %PTA/Nb ₂ O ₅ como catalisador	55
Figura 4.13 –Superfície de resposta para reação de esterificação de F1 da temperatura <i>versus</i> teor de Catalisador a relações molares (ácido graxo:álcool) de a) RM=1:11b) RM=1:8e c) RM=1:5	56
Figura 4.14 – Superfície de resposta para reação de esterificação de F2 da temperatura <i>versus</i> teor de Catalisador a relações molares (ácido graxo:álcool) de a) RM=1:11b) RM=1:8e c) RM=1:5	57
Figura 4.15 – Rendimento em ésteres em função da velocidade de agitação (rpm) a 120 °C, relação molar 1:5 e teor de catalisador de 10 %	61
Figura 4.16 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes tamanhos de partícula a 120 °C, relação molar 1:5, agitação de 500 rpm	61
Figura 4.17 - Rendimento em éster em função do tempo para diferentes temperaturas, sem catalisador, relação molar de 1:5 e 500 rpm.....	62
Figura 4.18 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes relações molares (AG:OH) a 120 °C e 500 rpm.....	63
Figura 4.19 – Efeito da presença de catalisador a 120 °C, Relação molar de 1:5, 10 % de catalisador e 500 rpm.....	64
Figura 4.20 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes teores de catalisador PTA/Nb ₂ O ₅ a 120 °C, razão molar AG:OH de 1:5 e a 500 rpm .	65
Figura 4.21 - Rendimento em éster em função do tempo para diferentes temperaturas, com 10 % de teor de catalisador, RM de 1:5 e a 500 rpm	66
Figura 4.22 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes relações molares (AG:OH), a 120 °C com 10 % de teor de catalisador e a 500 rpm.....	67
Figura 4.23 - Determinação da velocidade específica de reação de 1 ^a ordem, sem catalisador, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.	68
Figura 4.24 – Determinação da velocidade específica de reação de 2 ^a ordem, sem catalisador, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.	68
Figura 4.25 – Determinação da velocidade específica de reação de 1 ^a ordem, com teor de catalisador de 10 %, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.	69
Figura 4.26 – Determinação da velocidade específica de reação de 2 ^a ordem, com teor de catalisador de 10 %, a diferentes temperaturas a razão molar de 1:5	69

Figura 4.27 – Influência da temperatura na velocidade específica de reação para a esterificação etílica do ácido láurico na presença de catalisador	71
Figura 4.28 – Influência da temperatura na velocidade específica de reação para a esterificação etílica do ácido láurico sem catalisador	71
Figura 7.1 – Cromatograma do padrão interno (C17)	82
Figura 7.2 – cromatograma do rendimento de F1 com referência.....	83
Figura 7.3– Cromatograma da Hidrólise do óleo de coco	84
Figura 7.4 - Cromatograma da Fração 1 (F1).....	84
Figura 7.5 - Cromatograma da Fração 2 (F2).....	85
Figura 7.6 – Cromatograma do Resíduo da destilação	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades dos querosenes mais usados na aviação	4
Tabela 2.2 – Principais constituintes de hidrocarbonetos presentes no querosene Jet A1	5
Tabela 2.3 – Patentes registradas no Brasil para produção de bioquerosene constituído por ésteres	12
Tabela 2.4 – Composição e índice de acidez de matérias primas alternativas para uso como bioquerosene reportados na literatura.	13
Tabela 2.5 – Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos	15
Tabela 2.6 – Comparação das propriedades dos principais heteropoliácidos.	16
Tabela 3.1 – Fatores e níveis do planejamento fatorial	31
Tabela 3.2 – Condições experimentais estudadas para o desenvolvimento da modelagem cinética da esterificação do ácido láurico com o etanol	35
Tabela 4.1 – Propriedades texturais do Nb ₂ O ₅ calcinado a diferentes temperaturas	39
Tabela 4.2 – Tamanho de cristal do Nb ₂ O ₅ a 550 °C calculados da equação de Scherrer.....	41
Tabela 4.3 – Distribuição da força ácida dos materiais	46
Tabela 4.4 – Propriedades cristalográficas dos materiais	47
Tabela 4.5 – Composição química das matérias primas precursoras para produção de bioquerosene.....	50
Tabela 4.6 – Caracterização físico-química do óleo de coco, hidrolise e produtos da destilação e resíduo	53
Tabela 4.7 – Resultados do planejamento experimental.....	54
Tabela 4.8 – Análise de variância (ANOVA) para a avaliação do modelo de produção do bioquerosene por via de catalise heterogênea	55
Tabela 4.9 - Propriedades dos bioquerosenes sintetizados comparados com dados da literatura.....	58
Tabela 4.10 - Valores de velocidade específica para diferentes temperaturas com a presença de catalisador	68
Tabela 4.11 – Valores de velocidade específica para diferentes temperaturas com a presença de catalisador.....	70

Tabela 4.12 – Valores de energia de ativação e coeficiente preexponencial das reações de esterificação do ácido láurico com etanol com e sem catalisador. 72

Tabela 7.1 – Cálculo da cristalinidade e tamanho de cristal para as amostras 83

NOMENCLATURA E SÍMBOLOS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL – ácidos graxos livres
ANOVA – Análise de variância
ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM - American Society of Testing and Materials
C10 - Dez átomos de carbono
C12 - Doze átomos de carbono
C14 - Quatorze átomos de carbono
C16 - Desesseis átomos de carbono
C6 - Seis átomos de carbono
C8 - Oito átomos de carbono
CAT – Concentração de catalisador no sistema, em % de massa em relação à massa de ácido graxo.
CG/FID - Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Detector de Chama
DRX - Difração de raios X
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva
F1 – Fração destilada do óleo de coco entre 150 a 190 °C
F2 – Fração destilada do óleo de coco entre 195 a 210 °C
FTIR - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformação de Fourier.
HPA – heteropoliácidos
IAc - Índice de Acidez.
IR - Índice de Refração
IS – Índice de saponificação
JET A-1 - Querosene fóssil de aviação denominado internacionalmente
MET – Microscópio eletrônico de transmissão
MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura.
PTA – Ácido fosfotúngstico
QAV – Querosene de aviação
QAV-1 – Denominação do Querosene fóssil de aviação para o Brasil
Respectivamente
RM – Razão molar etanol:ácido láurico
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
Rpm – Rotações por minuto
SMSI – Interação forte metal superfície
T – Temperatura em °C
TPD-NH₃ - Dessorção de amônia a temperatura programada
A, Et, E, W – Representação de um mol de ácido láurico, etanol, laurato de etila e água,

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda pelo transporte aéreo e as consequências relacionadas à modificação da composição dos gases da atmosfera terrestre trazem oportunidades à busca de fontes alternativas de combustíveis para a aviação, na estratégia do alcance da sustentabilidade ambiental (ZHANG *et al.*, 2016).

Os combustíveis alternativos para a aviação, regulamentados ou ainda sob pesquisa, são derivados de fontes renováveis obtidos pelas conversões de lipídios, por via bioquímica ou termoquímica. Empregando matérias-primas como o óleo de cozinha usado, plantas oleaginosas, sebo, resíduo sólido urbano, amidos, plantas com açúcar, gás de exaustão, CO, CO/H₂, algas e resíduos lignocelulósicos, todos ambientalmente sustentáveis. (KALTSCHMITT e NEULING, 2017).

Atualmente para a síntese dos biocombustíveis de aviação existem três principais linhas de pesquisas. São basicamente métodos de biomassa para líquido (BTL), que inclui o processo de Fischer-Tropsch (FT) obtendo-se um bioquerosene da mistura que compreende essencialmente isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas, obtidas de um ou mais precursores (com catalisadores de ferro ou cobalto). Outra forma é um bioquerosene parafínico obtido pela hidrogenação e desoxigenação de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA sigla da denominação em inglês, *Hydro-processed Esters and Fatty Acids*), com o objetivo de remover essencialmente o oxigênio, esses dois produtos são considerados do tipo "*drop in*" ou seja, são aprovados e podem ser usados diretamente ou adicionados ao querosene fóssil pela ausência de oxigênio (ASTM D7566). Uma última alternativa para obtenção de biocombustíveis para aviação, ainda discutida, mas com ampla argumentação técnica, consiste no uso de baixas concentrações de biodiesel em mistura com

o querosene mineral. Tal proposta implica uso de produtos com composição em ésteres metílicos ou etílicos que permitam a preservação de características críticas da mistura combustível para aviões (HONG *et al.*, 2013).

Os óleos dos frutos de palmáceas (família *Arecaceae*) como o óleo de coco (*Cocos nucifera L.*), têm relativamente teores maiores de ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0) e ácido mirístico (C14:0), resultando assim em ésteres de cadeias moleculares relativamente curtas; denominados de ésteres leves, podendo ser utilizados na produção de *blends* com o querosene mineral de aviação (QAV). Esta estratégia é a mesma utilizada para o diesel, pois alguns óleos apresentam uma composição semelhante em relação ao tamanho de cadeia molecular, desde que atenda os parâmetros físicos de qualidade (HARTER *et al.*, 2018).

O biocombustível de aviação proveniente do biodiesel, normalmente é produzido por reações de transesterificação (DAMASCENO *et al.*, 2018; HARTER *et al.*, 2018; LLAMAS *et al.*, 2012a). No entanto, os óleos dos frutos de palmáceas, como do coco, apresentam ácidos graxos livres (AGL) acima da quantidade adequada para este tipo de reação. Se a concentração de AGL equivalente a KOH for superior a 1 mg g^{-1} , os sabões são formados a partir do consumo do catalisador com os AGL, dificultando a purificação e o rendimento (GULDHE *et al.*, 2015).

Portanto, a hidroesterificação surge como uma alternativa para o aproveitamento dessas matérias primas. Trata-se de uma reação entre um ácido carboxílico e um álcool, na presença de um catalisador, obtendo-se ésteres e água como produtos (AHMAD, 2017). Os heteropoliácidos, dentre eles o ácido fosfotúngstico (PTA) é um catalisador sólido com sítios ácidos fortes, que podem levar a processos eficientes e limpos. Embora apresente pequena área específica de $1 \text{ a } 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET), dificultando a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do ácido uma vez que as reações acontecem na superfície do catalisador, limitando suas aplicações (SRILATHA *et al.*, 2009).

A dispersão do PTA em suportes tais como sílica, carvão ativado, argila, zircônia, entre outros tem sido uma alternativa viável para um melhor desempenho catalítico dos heteropoliácidos (KOZHEVNIKOV, 2007; TIMOFEEVA, 2004). Nesse sentido, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) que possui uma área específica ($\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) relativamente alta, é conhecido por apresentar

uma interação forte com o óxido (*strong metal support interaction* - SMSI) tornando-o um suporte potencial para reações de esterificação. Por outro lado, sua elevada acidez é uma importante propriedade catalítica o que favorece a estabilidade da fase ativa na superfície (CALIMAN *et al.*, 2010).

Além disso, o processo de esterificação é afetado por vários parâmetros operacionais. A temperatura de reação, a concentração do catalisador e a razão molar de etanol para o óleo são os principais parâmetros que influenciam o rendimento. Portanto, o objetivo geral deste estudo foi a produção de biocombustíveis de aviação a partir da esterificação heterogênea, por rota etílica, de ácidos graxos de 8 a 16 carbonos derivados do óleo de coco na presença de PTA/Nb₂O₅ como catalisador. Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Obtenção dos ácidos graxos livre (AGL) pela hidrólise em meio básico do óleo de coco, e separação dos mais leves (C8-C16) utilizando um sistema de destilação fracionado a vácuo com temperatura controlada;
- Determinar a composição e propriedades físico-químicas dos destilados;
- Caracterizações físico-químicas dos catalisadores por meio das análises de DRX, Fisissorção de N₂, TPD-NH₃ e FTIR;
- Estudo das variáveis da reação de esterificação, temperatura (T), razão molar etanol:ácido láurico (RM) e teor de catalisador no sistema (massa em relação à massa de ácido láurico) (CAT). Verificação do efeito destas no rendimento em ésteres por meio de um planejamento fatorial e análise de variância (ANOVA);
- Modelagem matemática da cinética do sistema reacional proposto, com base nos dados experimentais obtidos em diferentes condições de temperatura, razão molar e teor de catalisador.
- Avaliar, por meio das características físico-químicas, o biocombustível sintetizado a partir das condições ótimas obtidas previamente, comparando com dados da literatura e com o querosene fóssil de aviação.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo serão apresentados os aspectos teóricos relacionados ao tema do trabalho e o que já foi publicado na literatura em relação à produção de biocombustíveis de aviação por via da esterificação e o uso de heteropoliácidos como catalisadores ácidos e a possibilidade do uso do pentóxido de nióbio como suporte.

2.1 Querosene de Aviação

O querosene de aviação é um líquido claro, transparente e inflamável, nomeado internacionalmente pela sigla Jet A1 e no Brasil de QAV-1, é o globalmente mais utilizado, sendo que os hidrocarbonetos que o constituem são compostos de baixa densidade, de uma fase não solúvel em água, retirado tipicamente na faixa de destilação de 8 a 16 átomos de carbonos, compreendida no intervalo entre 150 °C e 300 °C de temperatura, ou seja entre a gasolina e o diesel (ZHANG *et al.*, 2016). Apresenta forte poder de solvência, taxa lenta de evaporação e baixo ponto de congelamento, as propriedades de diferentes querosenes são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades dos querosenes mais usados na aviação

CARACTERÍSTICA	(ASTM D1655 – 19, 2016)		(ASTM D6615 – 15A, 2015)
	Jet A	Jet A1	Jet B
Aromáticos máx., (% vol)	25	25	25
Viscosidade a -20 °C máx, (mm ² s ⁻¹)	8,0	8	-
Densidade 15 °C, (kg m ⁻³)	775 – 840	775 - 840	751-802
Ponto de congelamento máx.(°C),	-40	-47	-50
Calor de combustão min., (MJ kg ⁻¹)	43	42,8	42,8
Ponto de fulgor mín., (°C)	38	38	-
Existência de gomas máx., mg 100 mL ⁻¹	7	7	-

Quimicamente o querosene é composto por alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftênicos), alcenos (olefinas) e aromáticos, e em concentrações mais baixas os compostos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, sendo estes dois últimos dependentes do tipo de petróleo e dos processos de tratamento empregados (ZHANG *et al.*, 2016). Os percentuais volumétricos de cada hidrocarboneto presentes no querosene estão descritos na Tabela 2.2. Para melhorar as propriedades os principais aditivos adicionados são os inibidores de corrosão, biocidas, antioxidantes, antiestáticos, inibidores de formação de gelo e desativadores de metal (WILSON *et al.*, 2013)

Tabela 2.2 – Principais constituintes de hidrocarbonetos presentes no querosene Jet A1

Constituintes químicos	% Volume
Alcanos (Parafinas)	33 a 61
Cicloalcanos (Naftênicos)	33 a 45
Alcenos (Olefinas)	12 a 25
Aromáticos	0,5 a 5

No Brasil, em termos da qualidade do Querosene a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP regulamenta, desde dezembro de 1998, as especificações do QAV-1 produzido pelas refinarias brasileiras. São normas que se assemelham às dos padrões especificados pela ASTM D1655 (SILVA, DA *et al.*, 2020).

A Resolução da ANP nº 778, de 5 de abril de 2019 estabelece as especificações dos querosenes alternativos de aviação (ANP, 2019a) . Segundo o regulamento técnico, existem duas definições para a síntese e composição desses biocombustíveis: SPK-FT e SPK-HEFA e suas misturas com Querosene de Aviação (QAV-1). As características destes biocombustíveis são explicadas em detalhe no capítulo 2.3.

A nova resolução também define os combustíveis alternativos para aviação permitidos em território nacional:

- I- O querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT);
- II- O querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA);

- III- O querosene parafínico sintetizado com aromáticos (SPK/A);
- IV- O querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ);
- V- As iso-parafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP).

E define que para formular o querosene de aviação C (Mistura de querosene fóssil e alternativo, QAV-C), o querosene de aviação alternativo (bioquerosene) deve ser adicionado ao querosene de aviação (QAV-1) nas seguintes proporções:

I - Até o limite máximo de cinquenta por cento em volume no caso do SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ; e

II - Até o limite máximo de dez por cento em volume no caso do SIP.

2.2 Desafios do Setor Aéreo

O quadro de preocupação mundial com as mudanças climáticas, associadas em grande medida ao uso de combustíveis fósseis, volatilidade dos preços e às incertezas no abastecimento de petróleo se estende também ao transporte aéreo. Apresentando poucas alternativas aos combustíveis convencionais devido à sua dependência de combustíveis líquidos, com alta densidade energética, que permitam longas autonomias de voo sem aumentar o peso e o volume a ser transportado (KALTSCHMITT e NEULING, 2017).

Segundo dados de projeção do Energy Information Administration (EIA, 2019) o consumo de combustível de aviação aumenta a uma taxa maior do que qualquer outro combustível de transporte líquido (35 % até 2050) (Figura 2.1). Atualmente, a demanda global de querosene de aviação estava ao redor de 23,4 milhões de barris por dia (mbpd) até o terceiro trimestre de 2018 (IEA, 2019a). Esse aumento significa que a aviação representará 3,5 % das emissões globais de CO₂ relacionadas à energia até 2030, acima dos 2,5 % atuais, apesar das melhorias contínuas na eficiência da aviação, sendo esta historicamente mais rápida do que na maioria dos outros setores do transporte de passageiros e de mercadorias (ex., carros, ônibus e caminhões, navios) (EIA, 2019).

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP, 2019b), a produção de querosene de aviação em refinarias em 2018 foi de 6,376 milhões de metros cúbicos (m³) e 857,8 mil m³ importados principalmente dos Estados Unidos, correspondendo ao 6,8 % da produção de derivados do petróleo e negociado a um preço médio de 2,473 \$R L⁻¹.

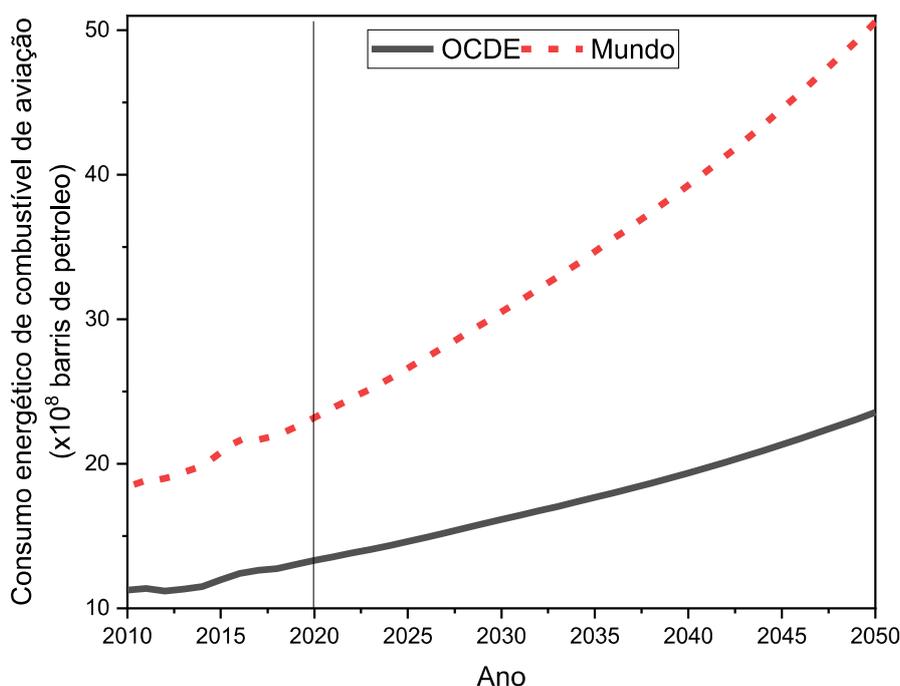


Figura 2.1 - Consumo global de combustível de aviação (2010 – 2050)
Fonte: Adaptado de EIA (2019)

Ganhos significativos em eficiência de combustível foram alcançados mediante melhorias operacionais (como fatores de carga maiores, utilização de aviões maiores) e por progressos técnicos (como motores mais eficientes, e estruturas de avião mais leves). Em consequência disso, o crescimento do consumo de combustível de aviação pode ser significativamente desacelerado (BOICHENKO *et al.*, 2013).

Atualmente, o combustível de aviação representa cerca de 20 % dos custos operacionais da aviação (AIRLINES FOR AMERICA, 2018). No Brasil é ainda maior, representando cerca de 40 % do custo operacional das empresas aéreas (CGEE, 2011). Mesmo com melhora de eficiência, as emissões de CO₂ da aviação devem mais que se triplicar até 2050. Essa expansão ressalta a

necessidade da indústria da aviação combater suas emissões de carbono (FAPESP *et al.*, 2013).

De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2011) os biocombustíveis do tipo "drop in" bioquerosenes totalmente compatíveis com as tecnologias atuais e que, misturados em proporções adequadas com o querosene de aviação de origem fóssil, não requeiram alterações nos motores, aeronaves e infraestrutura de distribuição já existentes são a única alternativa disponível de imediato para a indústria da aviação progressivamente adotar formas mais sustentáveis de abastecimento energético. Esta afirmação responde ao fato que a indústria da aviação se comprometeu a reduzir as emissões de carbono em 50 % em relação ao nível de 2005 até 2050 e prevê-se que os biocombustíveis atinjam cerca de 10 % da demanda de combustível de aviação até 2030 e perto de 20 % até 2040, como apresentado na Figura 2.2 (IEA, 2019b).

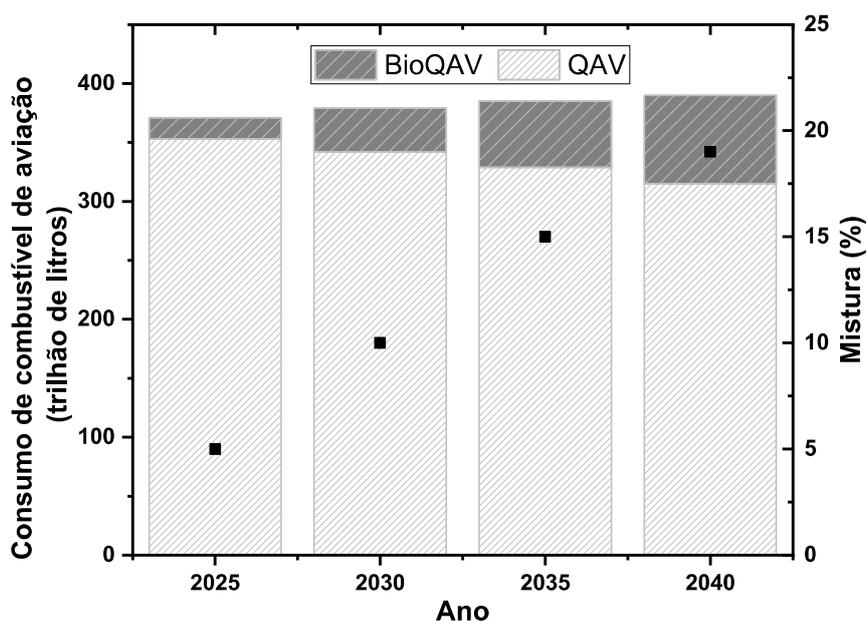


Figura 2.2 - Consumo de combustível na aviação no cenário de desenvolvimento sustentável, 2025-2040
Fonte: Adaptado de IEA (2019b)

No Brasil, o transporte aéreo está crescendo mais rapidamente que a média global e nesse sentido, a reconhecida capacidade brasileira para desenvolver e implementar tecnologias bioenergéticas, associada à existência de uma indústria aeronáutica nacional e de diversas companhias de transporte

aéreo, fazem do Brasil um espaço privilegiado para avançar no desenvolvimento dos biocombustíveis aeronáuticos (CGEE, 2011).

No entanto, nem toda bioenergia é energia sustentável. Os combustíveis precisam ser desenvolvidos de acordo com fortes critérios de sustentabilidade para atender às necessidades do setor, além de que dependem fortemente de mecanismos de apoio e de políticas públicas apropriadas (FAPESP *et al.*, 2013). Como resposta, em diferentes regiões do mundo, governos, empresas aéreas e fabricantes tem realizado voos utilizando combustíveis alternativos, incluindo o bioquerosene (mistura de biocombustível e querosene de aviação tradicional), com o objetivo de demonstrar a viabilidade técnica desses novos combustíveis (SANTOS, I. N. *et al.*, 2017).

No Brasil não tem sido diferente, em 1984, a FAB realizou diversos testes e um voo entre São José dos Campos e Brasília, um EMB-110 “Bandeirante”, adaptado no CTA. O bioquerosene utilizado foi o Prosene. Este importante trabalho de pesquisa e desenvolvimento não teve continuidade (ORTIZ, 2009).

Chies (2014) reporta que a primeira companhia a realizar um teste foi a TAM, em novembro de 2010, numa viagem de 45 minutos com origem e destino no Aeroporto Internacional do Galeão, no Rio de Janeiro/RJ. O bioquerosene utilizado em mistura de 50 % com o combustível foi produzido com óleo de pinhão-manso e obteve-se uma redução das emissões de carbono do Airbus A320 em 80 %. Dois anos depois, Azul e Gol aproveitaram a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio +20) para realizar também voos com bioquerosene. A primeira utilizou combustível produzido a partir da cana-de-açúcar com a tecnologia da Amyris, na viagem de Campinas/SP ao Rio de Janeiro/RJ com uma aeronave da Embraer. Pouco mais de um ano depois de sua viagem experimental com 50 % de bioquerosene também na Rio +20, a Gol realizou o primeiro voo comercial brasileiro com biocombustível. A porcentagem de adição foi menor de 25 %. Com redução das emissões de gases de efeito estufa de 80 %. Já em 2014 a mesma empresa, realizou 200 voos comerciais com biocombustíveis durante a Copa do Mundo de Futebol do Brasil. Depois da experiência a empresa anunciou que vai manter pelo menos um voo doméstico que utilize biocombustível

Como fator comum as empresas dizem que continuam as pesquisas com vistas à sustentabilidade, mas ainda não tem metas para estabelecer o uso regular de bioquerosene, por três motivos: o custo elevado do produto, a falta de escala de produção para atender à demanda e a necessidade de garantias de que não haveria comprometimento da produção de alimentos (CREMONEZ *et al.*, 2015).

2.3 Processo de Produção de Bioquerosene

A Figura 2.3 fornece uma representação básica das tecnologias existentes para a produção de combustível de aviação, de acordo com a fonte envolvida.

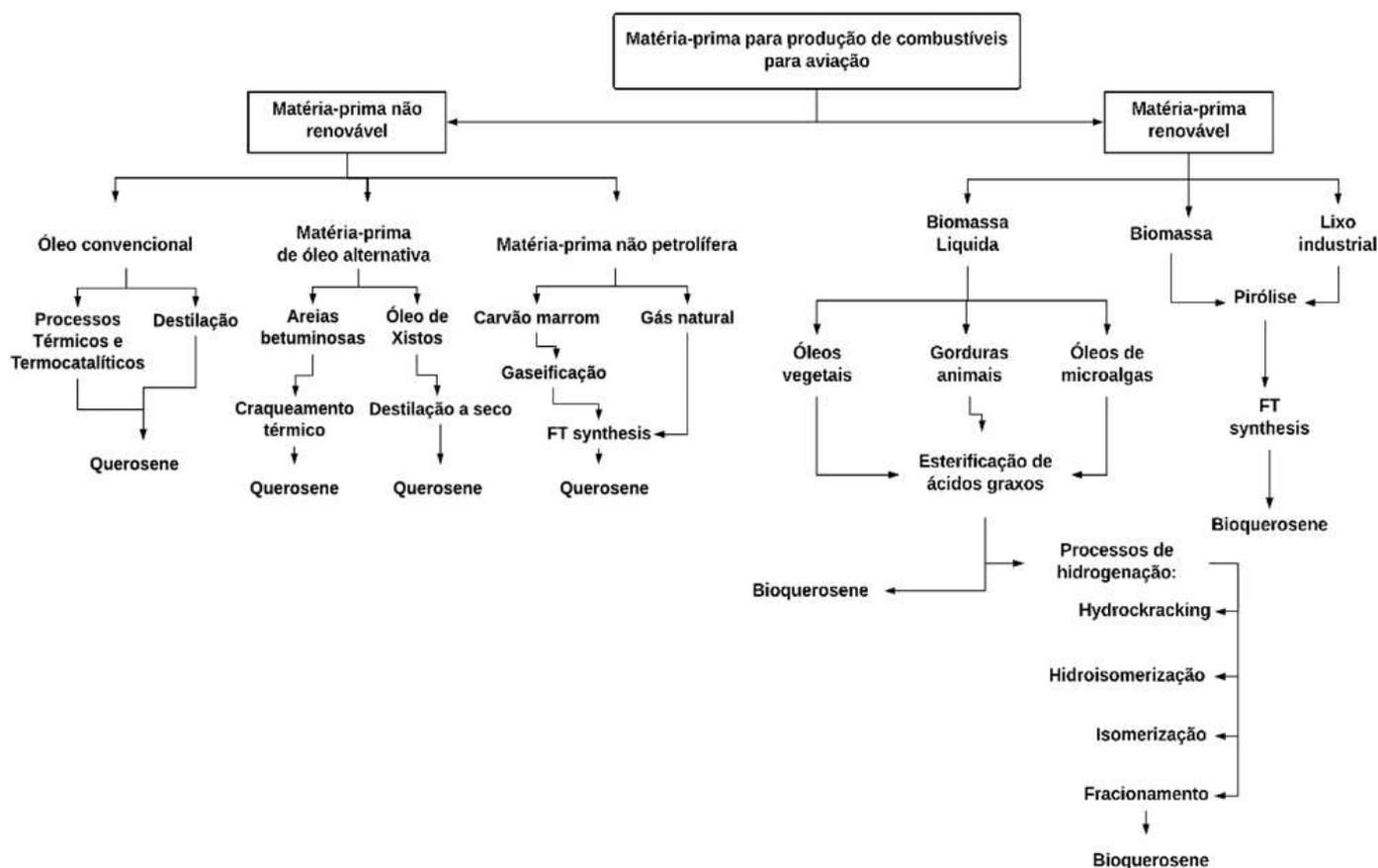


Figura 2.3 - Classificação de tecnologias para produção de combustível de aviação de acordo com a matéria-prima utilizada
 Fonte: Adaptada de Boichenko *et. al* (2013)

A maior parte das tecnologias existentes ainda é direcionada para o processamento de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão, gás natural, entre outras (KALTSCHMITT e NEULING, 2017; ZHANG *et al.*, 2016). Entretanto, nas últimas décadas o uso de biomassa como matéria-prima para produção de combustíveis tem se intensificado sob duas missões globais: superar as mudanças climáticas resultantes das emissões de CO₂ e reduzir a dependência de recursos petrolíferos (principalmente no setor dos transportes) (IEA, 2019b).

Atualmente, para a síntese dos biocombustíveis de aviação, existem três principais linhas de pesquisas. Estas são basicamente, métodos de biomassa para líquido (BTL), que inclui o processo de síntese de Fischer-Tropsch (FT), obtendo-se um componente sintético da mistura que compreende essencialmente isoparafinas, n-parafinas e cicloparafinas, obtidas de um ou mais precursores (com catalisadores de ferro ou cobalto), conhecido como (SPK-FT). Outra forma é um querosene parafínico obtido pela hidrogenação e desoxigenação; de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados (HEFA sigla da denominação em inglês, *Hydro-processed Esters and Fatty Acids*), com objetivo de remover essencialmente o oxigênio, ambas testadas e aprovadas pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM D7566) e regulamentadas no Brasil com a Resolução da ANP nº 778, de 5 de abril de 2019, baseada na Lei nº 12.490, de 16 de setembro de 2011 que também define o bioquerosene de aviação como (ANP, 2019a):

“Substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turbo-reatores e turbo-propulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil.”

Do trabalho de Hong *et al.*, (2013) ressalta-se uma última alternativa, ainda discutida, mas com ampla argumentação técnica, que consiste no uso de baixas concentrações de ésteres para uso como biocombustíveis de aviação ou em mistura com o querosene mineral. Tal proposta implica uso de produtos com composição em ésteres metílicos ou etílicos que permitam a preservação de características críticas da mistura combustível para aviões.

Normalmente, os biocombustíveis de aviação constituído por ésteres é produzido por um procedimento de transterificação alcalina e separado por destilação em frações leves e pesadas, de modo que a fração mais leve pode ser utilizada como um substituto do querosene por apresentar similaridade física e química (CREMONEZ *et al.*, 2015; DAMASCENO *et al.*, 2018; HARTER *et al.*, 2018; LLAMAS *et al.*, 2012a). Este tipo de metodologia é reportado na forma de patente no Brasil na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Patentes registradas no Brasil para produção de biocombustíveis de aviação constituído por ésteres

Patente	Procedimento	Matéria Prima	Produto
(SILVA, 2018)	Fotocatálise	Ácido etanoico	Acetato de etila
(PINTO, 2016)	Transterificação homogênea metílica	Óleo da semente do caroço de butiá	C6-C18
(BATISTELLA <i>et al.</i> , 2014)	Transesterificação homogênea com álcoois de cadeia curta	Óleos vegetais de cadeia curta	(C < 16)
	Descarbonilação e hidrogenação	Resíduo da destilação	Biogasolina
(CARVALHO <i>et al.</i> , 2014)	Transterificação homogênea etílica	Óleo de babaçu	18 pratos de destilação
(SILVA <i>et al.</i> , 2011)	Transterificação homogênea metílica	Óleo de coco	C8-C16

No entanto, a reação de transesterificação realizada em meio alcalino homogêneo possui sensibilidade à presença de ácidos graxos livres (AGL), pois estes reagem com o catalisador alcalino, formando produtos indesejáveis como os sabões, dificultando o processo de separação entre o biodiesel e o glicerol formado. Também é sensível à presença de água, pois esta hidrolisa os ésteres e os triacilgliceróis, formando ácidos graxos que reagem com o catalisador e formam mais sais básicos (YAAKOB *et al.*, 2013). É recomendável matérias-primas com concentração de AGL equivalente a uma concentração de Hidróxido de potássio (KOH) superior a 1 mg g⁻¹ e concentrações de água abaixo de 0,06 % (GULDHE *et al.*, 2015).

As pesquisas de Hong *et al.* (2013) e Cremonez *et al.* (2015) indicam o uso de matérias primas com alta quantidade de ácidos graxos de cadeia curta e intermediária, como os óleos de babaçu, palmiste e coco, para serem usados na geração de combustível de aviação. Por apresentarem um tamanho de cadeia semelhantes (Tabela 2.4) à faixa de destilados equivalentes ao querosene fóssil de aviação (entre 8 e 16 átomos de carbonos) (PONTE *et al.*, 2017b). No entanto,

estas matérias-primas apresentam elevado índice de acidez como apresentado na Tabela 2.4, para serem usadas em uma reação de transterificação.

Como resposta, a hidroesterificação surge como uma alternativa para o aproveitamento dos óleos com altos índices de acidez e umidade. Nesse processo, as matérias-primas são transformadas em ésteres, independentemente da acidez e da umidade que possuem. Sendo este o grande diferencial quando comparado ao processo convencional da transesterificação (LEÃO, 2009).

Tabela 2.4 – Composição e índice de acidez de matérias primas alternativas para uso como biocombustíveis de aviação reportados na literatura.

Ácido Graxo Óleo	(ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009)	(LUZ <i>et al.</i> , 2011)	(NUNES, 2008)
	Coco	Babaçu	Palmiste
C8:0 Caprílico	6,13	13,7	3,5
C10:0 Cáprico	4,68	14,7	3,25
C12:0 Láurico	42,49	57,5	49,96
C14:0 Mirístico	19,93	9,6	16,18
C16:0 Palmítico	11,61	2,3	8,2
C18:0 Esteárico	2,23	0,4	1,99
C18:1 Oléico	9,44	1,4	14,72
C18:2 Linoléico	3,44	0,2	1,97
Acidez (mg KOH/g)	4,48	3,75	2,14

2.4 Aspectos Químicos das Reações de Hidroesterificação

A produção de ésteres por hidroesterificação é um processo que envolve duas etapas: a hidrólise (básica, ácida ou enzimática) e a esterificação. Como objetivo desse trabalho, utilizou-se a hidrólise básica ou alcalina, que consiste numa reação hidrolítica entre os triglicerídeos do óleo vegetal e um excesso de base (NaOH), constituindo uma reação de 2ª ordem, onde a etapa determinante da velocidade de reação depende tanto da concentração do éster como da concentração dos íons hidróxido; acontecendo uma substituição nucleofílica (OH-) no carbono acila. A reação é irreversível, visto que o íon carboxilato é estabilizado por efeito de ressonância, fazendo com que no final se obtenha como produto um sal alcalino e glicerol. Finalmente, para que possa ocorrer a liberação dos ácidos graxos de seu sal, é adicionado ácido sulfúrico até a separação de duas fases.

Na segunda etapa, os ácidos graxos gerados na hidrólise são esterificados. A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool, com formação de água como subproduto (BOYDE, 2000). Dentre os diversos métodos que podem ser empregados para sintetizar ésteres, destaca-se a reação de esterificação de Fischer (1895) como apresentado na Figura 2.4, que emprega um ácido de Brönsted ou de Lewis como catalisador.

Esta reação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou emprego de um excesso de um dos reagentes, mais comumente o álcool (SANTOS *et al.*, 2015).

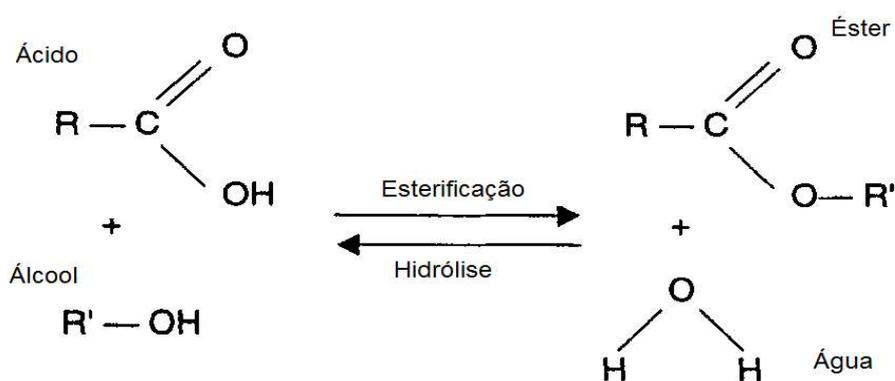


Figura 2.4 – Esterificação e hidrólise de ácidos graxos
 Fonte: Adaptada de Boyde (2000)

A conversão do ácido em ésteres é influenciada por vários fatores que incluem a temperatura, tempo reacional, razão molar álcool:ácido, pressão e concentração de catalisador, bem como as estruturas tanto do ácido quanto do álcool (ALI *et al.*, 2007; CAETANO *et al.*, 2008).

As reações de esterificação são catalisadas principalmente por ácido sulfúrico ou clorídrico. Mesmo que os rendimentos em ésteres sejam elevados, estes ácidos minerais são corrosivos e apresentam inviabilidade no que diz respeito à sua recuperação do meio reacional, a troca por catalisadores sólidos menos corrosivos e menos poluentes é uma demanda da sociedade (SRILATHA *et al.*, 2009).

2.5 Heteropoliácidos como Catalisadores

A investigação sistemática da catálise pelos Heteropoliácidos (HPAs) começou no início do ano de 1970, quando o grande potencial catalítico destes compostos se tornou conhecido. A maior parte dos estudos iniciais foi realizada no Japão e na Rússia. Por consequência, o sucesso como catalisador em aplicações industriais nos anos 70 a 80 provocou uma grande explosão de novas pesquisas nesta área (TIMOFEEVA, 2003). No começo do século XX, mais de 80 % dos depósitos de novas patentes na área de HPAs, está relacionada à catálise (KOZHEVNIKOV, 2002). Na Tabela 2.5 são apresentadas algumas aplicações

Tabela 2.5 – Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos

Reações	Substrato
Isomerização	1-buteno, m-xileno, p-xileno
Hidratação	Propeno, isobuteno, cicloexeno
Desidratação	2-propanol, cicloexanol, butanol
Formação de éter	Metanol + isobuteno, epóxi + álcool
Esterificação	Ácido carboxílico + álcool
Decomposição	Ácido carboxílico, éster, éter
Fridel-Crafts	Alquilação, acilação
Polimerização	Tetraidrofurano

Fonte: Adaptado de Izumi *et al.*, (1994).

Os heteropolicompostos são *clusters* iônicos de óxidos metálicos de fórmula geral $[M_mO_y]^{p-}$ ou $[X_x M_mO_y]^{q-}$, em que M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (sendo o molibdênio e o tungstênio os mais comuns) e X é um heteroátomo (geralmente fósforo ou silício). Quando os heteropoliânions estão na forma protonada, são denominados heteropoliácidos (HPAs) (IZUMI *et al.*, 1994; POPE, 1984)

Estes heteropoliânions podem apresentar diferentes estruturas, que são classificadas de acordo com a razão entre seus heteroátomos e poliátomos. Os mais comumente utilizados são os que possuem a estrutura de Keggin (fórmula molecular geral $XM_{12}O_{40}$) por apresentarem uma maior estabilidade térmica, em que M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (sendo o molibdênio e o tungstênio os mais comuns) e X é um heteroátomo (geralmente fósforo ou silício) (KOZHEVNIKOV, 1998). Esta estrutura é composta por um

átomo central tetraédrico XO_4 circundado por doze octaedros MO_6 que compartilham os oxigênios como mostrado na Figura 2.5.

Os HPAs mais comuns são o ácido fosfotúngstico ($H_3[PW_{12}O_{40}]$), ácido silicotúngstico ($H_4[SiW_{12}O_{40}]$), ácido fosfomolibdico ($H_3[PMo_{12}O_{40}]$) e ácido silicomolibdico ($H_4[SiMo_{12}O_{40}]$). As propriedades são resumidas na Tabela 2.6 (KOZHEVNIKOV, 1998):

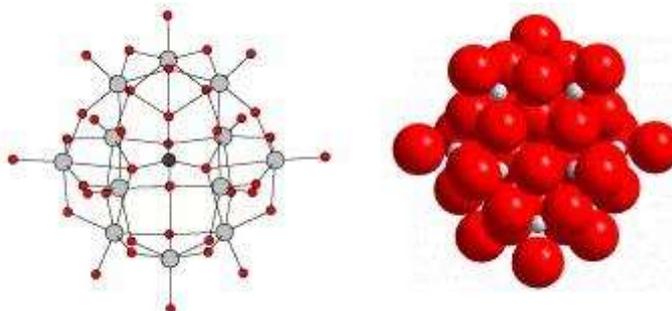


Figura 2.5 – Estrutura de Keggin para o ânion $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$
 Fonte: Adaptado de Arantes (2013)

Tabela 2.6 – Comparação das propriedades dos principais heteropoliácidos.

Propriedade	HPAs
Acidez	$H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$
Potencial de oxidação	$H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40} \gg H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40}$
Estabilidade térmica	$H_3PW_{12}O_{40}$ (465°C) > $H_4SiW_{12}O_{40}$ (445 °C) > $H_3PMo_{12}O_{40}$ (375 °C) > $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (350 °C)
Estabilidade hidrolítica	$H_4SiW_{12}O_{40} > H_4PW_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40}$

Os sítios ácidos no HPA são mais uniformes, ativos e fáceis de controlar do que outros catalisadores ácidos sólidos convencionais, o que permite um funcionamento eficiente sob condições menos extremas. No entanto, existe um problema sério para os catalisadores HPA, sua baixa estabilidade térmica, portanto, a temperatura de reação é limitada e, especialmente, a dificuldade de regeneração (decoking) (KOZHEVNIKOV, 2007).

A decomposição térmica dos HPAs (para eventualmente formar uma mistura de óxidos) é um processo complexo e com muitas etapas. A atividade catalítica pode ser perdida de maneira irreversível em um estágio prematuro de

decomposição. Por exemplo, um catalisador ácido com base no PTA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), provavelmente, perde sua atividade no início da sua decomposição térmica e conseqüentemente perde a sua estrutura Keggin. Isso acontece quando os prótons do ácido são perdidos e a formação do WO_3 e do P_2O_5 é completa, como apresentado na Figura 2.6 (KOZHEVNIKOV, 2002).

Normalmente, os HPAs de tungstênio são os catalisadores escolhidos devido à sua acidez mais forte, maior estabilidade térmica e menor potencial de oxidação em comparação com as HPAs de molibdênio. Geralmente, se a taxa de reação é controlada pela força de acidez, o ácido fosfotúngstico apresenta a maior atividade catalítica na série Keggin (KOZHEVNIKOV, 1998).

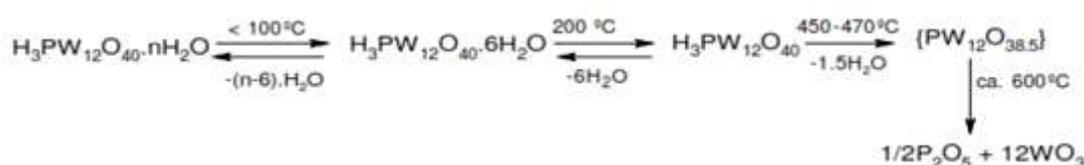


Figura 2.6 – TGA para o $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ hidratado
 Fonte: Adaptado de Scroccaro (2013)

Os HPAs apresentam diversas vantagens como catalisadores, a mais importante é sua multifuncionalidade e sua mobilidade estrutural. Por um lado, os HPAs têm uma acidez forte de Brønsted-Lowry (onde o ácido doa H^+ e a base o recebe); e por outro lado, eles são oxidantes eficientes, exibindo rápidas transformações de redox multieletrônica em condições brandas, apresentando uma alta atividade catalítica e seletividade (KOZHEVNIKOV, 1998).

A pequena área específica dos heteropoliácidos (1 a $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pode dificultar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do ácido limitando as suas aplicações em reações de fase gás-sólido, além da sua baixa estabilidade térmica, e solubilidade em meio polar (SCROCCARO *et al.*, 2012; SRILATHA *et al.*, 2009). A dispersão dos heteropoliácidos em suportes ácidos ou neutros como SiO_2 , Al_2O_3 , MCM-41, carbono ativado, resina ácida de troca iônica e TiO_2 são bastante utilizados, sendo uma alternativa viável para um melhor desempenho catalítico, aumentando sua área específica e dar melhor acessibilidade para o reagente aos sítios ativos (OLIVEIRA *et al.*, 2010; TIMOFEEVA, 2003; TRAKARNPRUK, 2012)

2.6 Propriedades do Suporte Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O nióbio é um elemento metálico, raro, de cor acinzentada, macio e dúctil com símbolo Nb. Apresenta número atômico 41 e massa atômica relativa 92,9064, pertencente ao grupo 5 da Classificação Periódica dos Elementos (LOPES *et al.*, 2014; TANABE e OKAZAKI, 1995)

Por outra lado, o Brasil é o principal produtor de Nb do mundo perfazendo um total de 98 % da reserva mundial do mineral. Em relação à exportação, mais de 89 % do metal é vendido para países da União Européia, EUA, China e Japão (LOPES *et al.*, 2014). Possuindo excelentes propriedades relevantes para muitas aplicações tecnológicas, e por esse motivo vem sendo cada vez mais estudado. Sua caracterização tem atraído bastante atenção, a compreensão da química do Nb, configura-se como um assunto emergente, confirmando-se pelos numerosos relatos presentes na literatura. Apesar da sua importância tecnológica já reconhecida, algumas propriedades podem ser modificadas, e estas metodologias e novas propriedades ainda não são bem definidas (ZIOLEK, 2003).

O pentóxido de nióbio, também chamado de Nióbia ou óxido de nióbio (V) é um sólido branco, insolúvel em água, com alta acidez ($H_0 = -5,6$), de densidade igual a $4,47 \text{ g cm}^3$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e com ponto de fusão de $1520 \text{ }^\circ\text{C}$. Usado como catalisador sólido, pela sua característica de ter acidez de Lewis pronunciada, e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes (NAKAJIMA *et al.*, 2011).

Como suporte oferece à fase ativa todas as funções necessárias para um sistema catalítico (ERTL *et al.*, 2008):

- Fornece uma área específica maior para o agente ativo e, assim, uma maior atividade catalítica, mas com muito menos material ativo.
- Aumenta a estabilidade do catalisador preservando assim que os cristais do componente ativo não venham a sofrer sinterização (mudança da estrutura do sólido)
- Modifica favoravelmente a atividade catalítica ou sua seletividade, e resistência ao envenenamento do componente ativo.
- Melhorar a atividade, aumentando a acessibilidade da superfície ativa

- O aumento da superfície ativa resulta da utilização de um agente transportador que consiga reduzir a sensibilidade ao envenenamento
- Catalisar uma das etapas em que há um duplo mecanismo de reação

O pentóxido de nióbio possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento. Geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de NbO_6 , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus (KO e WEISSMAN, 1990; TANABE e OKAZAKI, 1995). As fases cristalinas mais estudadas e com maior potencial de aplicação são a amorfa, pseudohexagonal (T e TT), ortorrômbica (M e B) e monoclinica (H) como representando na Figura 2.7.

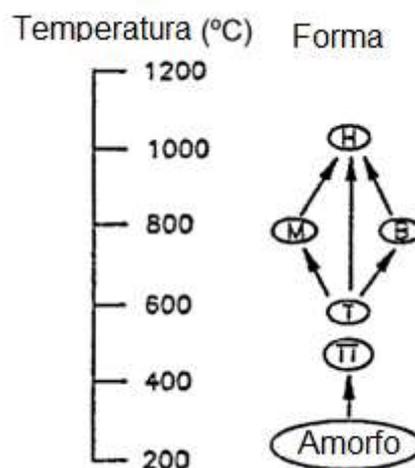


Figura 2.7 – Modificações do Nb_2O_5 em função da temperatura.
Fonte: Adaptado de Schafer *et al.*, (1966)

Quando usado como suporte, o Nb_2O_5 aumenta acentuadamente a atividade catalítica e prolonga a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades, esta melhora pode ser atribuída à presença das espécies NbO_x em íntimo contato com a fase metálica ou à alteração da morfologia das partículas de Nb_2O_5 na superfície do catalisador (ZIOLEK, 2003).

Também é caracterizado por ser um suporte de metal forte típico interagindo com o óxido (SMSI-“Strong Metal-Support Interaction”), explicado pela migração de espécies do suporte para a superfície das partículas metálicas (KUMAR *et al.*, 2015; ZIOLEK, 2003).

2.7 Considerações Finais da Revisão da Literatura

O interesse de empresas e pesquisadores no desenvolvimento de combustíveis aéreos alternativos, sobretudo os derivados da biomassa aparecem como resposta a uma crescente demanda energética, especialmente no setor dos transportes, além de preocupações por questões de preservação ambiental.

O uso de ésteres como biocombustível na indústria da aviação tem sido testado para comporem misturas ou mesmo substituir integralmente os combustíveis fósseis, atendendo os parâmetros de qualidade.

O processo de produção e as matérias-primas empregadas não estão totalmente consolidados, ainda existem problemas relacionados aos mesmos como o valor deste biocombustível em relação ao querosene de petróleo e alguns problemas técnicos, motivando muitas pesquisas na área.

O uso de catalisadores mais eficientes, como os heteropoliácidos e uso ou pré-tratamento de matérias-primas que apresentam composição semelhante em relação ao tamanho de cadeia molecular ao QAV pode ser associada a uma diminuição dos problemas técnicos e melhoras na qualidade dos produtos.

De acordo com o que foi revisado, a obtenção de ácidos graxos de cadeia carbônica (C8 - C16) a partir da hidrólise básica e posterior destilação à pressão reduzida, assim como a otimização das variáveis operacionais na reação de esterificação por superfícies de resposta são uma das melhores maneiras de tornar os ésteres mais aptos para serem utilizados na produção de biocombustíveis de aviação. Destaca-se também a necessidade de conhecer o comportamento catalítico durante as reações e, para isso, a proposta de mecanismos e a modelagem matemática da reação são essenciais.

CAPÍTULO 3.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo apresenta-se os materiais empregados no desenvolvimento do trabalho, assim como os métodos analíticos para a caracterização dos diferentes materiais, tanto estrutural, morfológica e quimicamente, aplicados a reações de produção de ésteres etílicos. Também, apresenta a modelagem cinética da reação.

3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação por via úmida com teores de 25 % em massa de ácido 12-tungstofósforico $H_3[PW_{12}O_{40}]nH_2O$ (Sigma 98 %), secado previamente a 120 °C, e suportados em Pentóxido de Nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) como exemplo, tem-se que 25 % PTA/ Nb_2O_5 = 25 g PTA/[25 g PTA + 75 g Nb_2O_5].

Primeiramente, como estudo do efeito da calcinação, o óxido de nióbio foi calcinado em temperaturas de 250, 350, 450 e 550 °C, por quatro horas. Para a impregnação foi usada uma solução de Metanol p.a (Synth, pureza $\geq 99,8$ %) e água deionizada em relação de 1:1, contendo as quantidades da fase ativa (PTA). A solução foi adicionada ao suporte (Nb_2O_5) na proporção de 10 mL de solução por grama de Nb_2O_5 , em agitação constante de 250 rpm por 2 horas para uma total homogeneidade. A mistura foi passada por evaporador rotativo a 80 °C, para retirada do solvente. Em seguida, as amostras foram colocadas em aquecimento para secagem, por 12 horas, a 120 °C. Finalmente, o catalisador preparado foi calcinado à temperatura desejada em ar, por 2 horas.

3.2 Caracterização do catalisador

O suporte (Nb_2O_5) e o catalisador (25 % PTA/ Nb_2O_5) calcinados em diferentes temperaturas, foram avaliados em relação às características estruturais foram determinadas a partir da análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Varredura (MEV), as texturais por meio da Adsorção/Dessorção de nitrogênio, identificação das fases cristalinas por Difração de raios X (DRX), acidez total superficial por Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD- NH_3) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para identificar a estrutura da fase ativa no catalisador.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram analisadas no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo JEM-1400. O preparo da amostra consistiu na dispersão dela em álcool isopropílico. Então as amostras seguiram para banho de ultrassom onde permaneceram por uma hora para a máxima dispersão das partículas no meio. Em seguida, uma gota da solução foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh) coberta com filme de carbono localizado sobre uma placa de Petri. As amostras contidas nas grades foram então secas para poderem ser inseridas no microscópio. O programa ImageJ foi utilizado para a determinação de algumas medidas nas micrografias.

3.2.2 Análises de Microscopia de Varredura (MEV)

As análises foram feitas como o objetivo de determinar a estrutura morfológica das amostras e foi realizada no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) utilizando-se um microscópio Shimadzu SperScan SS-550. O tratamento das amostras antes da obtenção das imagens foi conduzido com a deposição de um filme de ouro para conferir condutividade elétrica ao material.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras do suporte e catalisadores sintetizados foi realizada por meio da análise de difração de raios X. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). O equipamento utilizado para a obtenção dos difratogramas raios X foi um difratômetro modelo XRD6000, marca Shimadzu, utilizando Cu-K α como fonte de radiação (40 kV e 30 mA). Utilizou-se uma varredura angular de $10 < ^\circ(2\theta) < 70$ e velocidade de varredura de $0,5^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ nas amostras analisadas.

3.2.4 Análises de Fisissorção de Nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio foram conduzidas no LATI (Laboratório de Troca Iônica e Adsorção) localizado no Departamento de Engenharia Química, na Universidade Estadual de Maringá. O equipamento utilizado foi da marca Micrometrics, modelo ASAP 2020. Os parâmetros texturais foram determinados por meio das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. As amostras foram desgaseificadas a 300°C , com o uso de vácuo, durante 3 horas. Os parâmetros texturais foram determinados a partir das isotermas de fisissorção, obtidas em uma faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,01 a 0,99. As metodologias de Brunauer *et al.*, (1938) (BET) e de Barrett *et al.*, (1951) (BJH) foram utilizadas para determinação dos parâmetros área específica e volume, distribuição do tamanho e diâmetro de poros, respectivamente.

3.2.5 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH₃)

A acidez total superficial das amostras de catalisadores foi determinada pela técnica de adsorção de NH₃ seguida de dessorção a temperatura programada. Para a realização desta análise utilizou-se um equipamento modelo Chembet-3000, marca Quantachrome Instruments. Assim, primeiramente, pesaram-se entre 100 e 200 mg de amostra, que foram tratadas termicamente a 300°C h^{-1} utilizando uma corrente de 90 mL min^{-1} de nitrogênio. Em seguida, realizou-se a adsorção de amônia, utilizando-se uma mistura de 5 % NH₃ em N₂, com vazão de 90 mL min^{-1} , a 100°C , por um período de 30 minutos. Posteriormente, realizou-se a limpeza da amostra, também a 100°C , utilizando-

se uma corrente de nitrogênio, com vazão de 90 mL min⁻¹, por duas horas, para a retirada da amônia apenas fisissorvida. Finalmente, realizou-se a dessorção da amônia quimicamente adsorvida, com o aumento linear da temperatura, utilizando-se uma rampa de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 100 a 700 °C.

3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros no infravermelho das amostras sintetizadas foi utilizado um espectrofotômetro Vertex 70, marca Bruker, e pastilhas de KBr, localizado no Laboratório de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, para 100 varreduras por análise. Anteriormente a análise, o KBr utilizado como referência (100 % de transmitância), foi seco para evitar interferências pela presença de água. Para a realização das análises, 0,002 g de amostra foram pesadas e diluídas em 0,198 g de KBr e, então, pastilhadas para leitura no espectrofotômetro.

3.3 Processo de Hidroesterificação

3.3.1 Hidrólise Básica do Óleo

Para a obtenção dos ácidos graxos derivados do óleo de coco, foram realizadas reações de hidrólise básica, também conhecida como saponificação, a qual envolve a formação do sal dos ácidos graxos respectivos e glicerol, seguindo a metodologia de (PINHEIRO *et al.*, 2006). Inicialmente, 12 g de NaOH foram solubilizados em 120 mL de álcool etílico P.A e 25 mL de água destilada. Em seguida adicionou-se a essa solução 60 g do óleo e o sistema foi deixado sob refluxo por duas horas.

A solução foi resfriada e foram adicionadas lentamente 360 mL de água. Esta solução foi acidulada com uma solução de ácido sulfúrico 30 % até pH 2. A mistura da reação foi transferida para um funil de decantação, em que os ácidos sobrenadantes foram lavados com água quente. A essa mistura foram adicionados 200 mL de acetato de etila, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de sulfato de sódio até pH 6. À fase orgânica foi adicionado

sulfato de sódio anidro. Após secagem e filtração, o solvente foi removido sob vácuo, fornecendo os respectivos ácidos graxos derivados.

3.3.2 Separação dos Ácidos Graxos

A separação dos ácidos graxos livres na faixa de cadeia carbônica de C8 a C16 do óleo de coco (*Cocos nucifera*), foi obtida por um sistema de destilação fracionada a vácuo com refrigeração. A coluna de destilação foi revestida com isolantes térmicos (lã de vidro) e mantida em aquecimento por uma resistência elétrica e recobrimento com papel alumínio. Neste sistema, os ácidos graxos mais leves foram destilados numa primeira fração (F1), na faixa de temperatura da manta aquecedora de 150 °C a 190 °C e temperatura de fração de vapor no topo da coluna de 110 °C a 170 °C e uma segunda fração (F2) com temperatura de aquecimento de 195 °C a 210 °C e temperatura de fração de vapor no topo da coluna de 175 a 200 °C, em pressão reduzida de 0,1 bar, como mostrado na Figura 3.1.

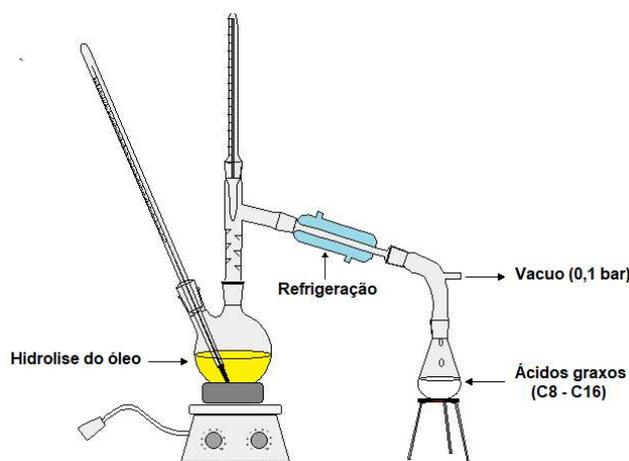


Figura 3.1 – Sistema representativo da destilação fracionada a vácuo do óleo de coco.

Fonte: Adaptado de Ponte *et al.*, (2017a)

A eficiência da destilação a pressão reduzida foi calculada de acordo com a massa de produto recuperado pela massa no estágio de alimentação, depois de ter alcançado a temperatura estabelecida no topo da coluna

3.3.3 Caracterização Físico-Química do Óleo de Coco e Ácidos Graxos Destilados

Foram realizadas as caracterizações físico-químicas do óleo de coco, antes da destilação e das duas frações (F1 e F2), bem como do resíduo obtido.

Índice de Acidez e Umidade

A determinação do índice de acidez é muito importante para os biocombustíveis uma vez que um valor elevado nesta propriedade pode provocar a corrosão dos equipamentos metálicos e ocasionar problemas de entupimento nos filtros. O procedimento foi realizado conforme o manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005).

Deste modo, foram pesadas em um Erlenmeyer de 125 mL, cerca de 2 g de amostra de óleo. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução éter etílico:etanol (2:1 v v⁻¹), mais duas gotas do indicador Fenolftaleína. Essa mistura foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ padronizada, até a mudança para coloração rósea. O índice de acidez foi calculado de acordo com:

$$\text{Índice de Acidez (IA)} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (3.1)$$

em que:

V = Volume da solução de hidróxido de sódio gasto (mL);

f = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio padronizada;

P = massa da amostra (g).

A análise foi realizada em triplicata. Para a padronização da solução de hidróxido de sódio utilizou-se a metodologia de titulação com bifitalato de potássio. Primeiramente, retirou-se a umidade excessiva do bifitalato de potássio, em estufa a 105 °C por uma hora. Após resfriado, pesou-se 0,5 g do material e adicionaram-se 75 mL de água isenta de gás carbônico (água fervida por 3 a 5 minutos e resfriada sem o contato com o ar). Acrescentaram-se à solução duas gotas do indicador fenolftaleína a 1 % e titulou-se o sistema com a solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ padronizada, até o aparecimento da coloração rósea. O cálculo do fator de correção foi realizado de acordo com:

$$\text{Fator de Correção}(f) = \frac{P}{0,2042.V.M} \quad (3.2)$$

em que:

P = Massa de bifitalato de potássio usado na titulação (g);

V = Volume da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ gasto na titulação (mL);

M = Molaridade de solução (mol mL⁻¹)

Os testes de umidade foram realizados mediante análise em um titulador colorimétrico Karl Fischer, marca Methrom, modelo 899 Coulometer.

Densidade a 25 °C

Determinou-se a densidade do óleo de coco, em temperatura ambiente (25 °C), utilizando balões volumétricos de 10 mL, previamente calibrados em balança analítica. Foram realizadas cinco repetições para a determinação final da densidade, calculada pela relação:

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

em que:

d = Densidade do óleo (g mL⁻¹);

m = Massa da amostra de óleo (g);

V = Volume de óleo (mL).

Índice de Saponificação

Definido como a quantidade de miligrama (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessárias para saponificar os ácidos graxos presentes em um grama (g) da amostra. O índice de saponificação é uma análise que define, aproximadamente, o tamanho médio da cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes na composição da amostra lipídica (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Quanto menor for a massa molar média dos ácidos graxos, maior será o valor do índice de saponificação. A análise foi realizada de acordo com o manual de métodos do Instituto Adolfo Lutz (2005)

A análise foi realizada com 5 g da amostra em um balão de fundo redondo de 250 mL no qual foram adicionados 50 mL da solução alcoólica de

hidróxido de potássio 4 % (m v⁻¹) (KOH). Em seguida, foi preparado um controle (não contém a amostra). Os dois sistemas foram aquecidos por duas horas, para garantir uma completa saponificação. Foram adicionadas ao sistema 1 mL da solução alcoólica do indicador fenolftaleína 1 % (m v⁻¹). A amostra foi titulada com a solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹ até o desaparecimento da coloração rósea. Esta análise foi realizada em triplicata para todas as amostras, finalmente o índice de saponificação (IS) foi determinado como:

$$IS = \frac{56,11 \cdot M \cdot (V_B - V_A)}{P_A} \quad (3.4)$$

em que:

IS = Índice de saponificação (mg KOH g⁻¹)

M = concentração real do ácido clorídrico (HCl) (mol L⁻¹)

V_B e *V_A* = representam os volumes de ácido clorídrico (HCl) gastos na titulação da amostra controle e da amostra objetivo respectivamente (mL);

P_A = massa da amostra (g).

3.3.4 Composição em Ácidos Graxos

Cromatografia Gasosa Acoplada a Detector de Chama (CG/FID)

Para a determinação da composição de ácidos graxos das amostras foi adotado o método de derivatização de Hartman e Lago (1973), para esterificação via catálise ácida.

Foi preparado o reagente de esterificação que é a mistura de 2 g de cloreto de amônio p.a. (Vetec, pureza ≥ 99,5), 60 mL de metanol p.a. (Synth, pureza ≥ 99,8 %) e 3 mL de ácido sulfúrico p.a. (Merck, pureza de 95,0 a 97,0 %) concentrado sob um sistema de refluxo por 15 minutos.

Foi pesado aproximadamente 0,5 g da amostra em tubo de ensaio e, em seguida, foram adicionados 5 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ em metanol p.a. O tubo foi levado a um banho com temperatura de 80 °C, no qual permaneceu até a dissolução dos glóbulos de amostra.

Foram adicionados à solução ainda quente 15 mL do reagente de esterificação e deixada em aquecimento por mais 5 minutos. Em seguida, o tubo foi resfriado em água corrente e posterior adição de 5 mL de solução saturada de cloreto de sódio. O sistema foi agitado vigorosamente e, então, foram adicionados 5 mL de hexano e a solução foi deixada em repouso para a separação completa das duas fases. Foi descartada a fase inferior e efetuada novamente a lavagem com outra porção de 10 mL de água saturada com cloreto de sódio. Foi desprezada novamente a fase inferior, até atingir um pH 6. A fase superior contendo a mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos foi adicionado sulfato de sódio anidro p.a., para a remoção de resquícios de umidade. O tubo foi levado para um refrigerador, em que permaneceu em repouso por mais de duas horas.

O sobrenadante foi utilizado para a análise utilizando-se o Cromatógrafo a gás Shimadzu GC 2010 Plus, equipado com ionizador de chama (FID), coluna Agilent Technologies, modelo DB-23 com dimensões de 30 m (comprimento) x 0,25 mm (diâmetro) x 0,25 µm (filme). A programação da temperatura da coluna iniciou em 140 °C, com aquecimento até 250 °C, a uma taxa de 5 °C min⁻¹. A temperatura do detector foi de 220 °C e do injetor de 260 °C.

Os cromatogramas obtidos foram comparados com um padrão de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (Fatty Acid Methyl Esters, SUPELCO), para identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes. A composição em ácidos graxos foi determinada de acordo com:

$$\text{Porcentagem do ácido graxo } X (\%) = \frac{A_x}{A_T} \quad (3.5)$$

em que

A_x : área do pico que representa determinado ácido graxo X;

A_T : soma de todas as áreas obtidas no cromatograma.

As massas molares dos produtos foram determinadas por meio da composição em ácidos graxos, de acordo com a metodologia proposta por Fillières *et al.* (1995):

$$MM_{produto} = 3 \left[\sum_i (MM_{agi}) Y_{ag} \right] + MM_{glicerol} - 3MM_{H_2O} \quad (3.6)$$

em que:

MM_{agi} : Massa molar média do ácido graxo i presente no óleo (g mol^{-1})

Y_{agi} : Porcentagem de ácido graxo i presente na amostra,

$MM_{glicerol}$: Massa molar do glicerol (87 g mol^{-1})

MM_{H_2O} : Massa molar da água (18 g mol^{-1}).

A massa molar média dos ácidos graxos presentes nos óleos foi calculada por:

$$MM_{ag} = MM_{xag} * (\%) Y_{ag} \quad (3.7)$$

em que:

MM_{xag} : Massa molar do ácido graxo x presente no óleo (g mol^{-1})

$(\%) Y_{ag}$: Porcentagem determinada a partir do perfil de ácidos graxos.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-¹H)

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio foi utilizada para avaliar a eficiência da destilação. Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em um espectrômetro VARIAN, modelo Mercury plus 300, operado a 300,0 MHz e em um espectrômetro Bruker, modelo avance III HD, operado a 500 MHz, com tetrametilsilano (TMS) como referência interna, deslocamentos químicos em ppm, e CDCl₃ como solvente. Os espectros foram processados utilizando o *software* MesterNova 14.0.

3.3.5 Esterificação dos Produtos Destilados

Uma vez caracterizados os grupos de ácidos graxos obtidos da destilação F1 e F2 procedeu-se com a reação de esterificação com Etanol p.a (Anidrol, pureza 99,5 %) na presença do catalisador PTA/Nb₂O₅.

As reações foram conduzidas em um balão acoplado a um sistema de refluxo e aquecido por uma chapa com agitação controlada. A massa das frações (F1 e F2) foram medidas diretamente no recipiente reacional (2 g) imergido em

um banho com controle de temperatura. Paralelamente a massa de etanol foi medida e quando a temperatura esperada foi alcançada o álcool foi adicionado ao sistema, para um tempo total de reação de 6 horas para todos os ensaios realizados.

Com o propósito de avaliar a influência dos fatores de temperatura (T), razão molar ácido graxo:álcool (RM) e teor de catalisador (CAT), correspondente ao percentual em massa, em relação à massa de ácido graxo, foi realizado um planejamento fatorial (2^3). As variáveis foram avaliadas em dois níveis (T = 80, 100 e 120 °C; RM = 1:5, 1:8, 1:11; CAT = 5, 10 e 15 %) com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos, como apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Fatores e níveis do planejamento fatorial

Parâmetro	-1	0	+1
T (°C)	80	100	120
CAT (%)	5	10	15
RM (AG:OH)	1:5	1:8	1:11

O significado estatístico das variáveis e de suas interações foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), calculando-se todos os efeitos, em um nível de confiança de 95 %. Para estas análises foi utilizado o *software* Statistica®.

Às amostras, adicionou-se água deionizada, a 75 °C, para a lavagem do produto de reação. A suspensão foi centrifugada, por 5 minutos, a 3000 rpm, visando à separação da fração de ésteres a ser analisada por cromatografia gasosa. O sobrenadante foi transferido, por meio de uma pipeta automática de 1 mL para vials de 2 mL, os quais foram levados para secar em estufa a 50 °C, por um período de 12 h. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em um freezer, a -8 °C.

3.4 Caracterização dos Ésteres Etilícos Formados

Para analisar e quantificar os ésteres etílicos provenientes das reações foram utilizados os métodos descritos por Visentainer e Franco (2006) e Visentainer (2012). O padrão interno (PI) utilizado foi o éster heptadecanoato de metila (C17:0). O cromatograma referente ao PI encontra-se no Anexo 1, assim

como foi avaliado o rendimento da reação. Este éster foi escolhido como padrão interno por não ser identificado como componente da amostra de ésteres produzidos ou presentes no óleo analisado. As massas dos ésteres contidas nas amostras foram determinadas de acordo com a expressão:

$$m_{\text{éster}} = \frac{m_p \cdot A_{\text{éster}} \cdot F_{\text{CT}}}{A_p} \quad (3.8)$$

em que:

$m_{\text{éster}}$ = Massa do éster identificado no cromatograma (g);

m_p = Massa do padrão interno (PI) (g);

$A_{\text{éster}}$ = Área do pico correspondente ao éster,

F_{CT} = Fator de correção teórico;

A_p = Área do pico do padrão interno (PI) identificado no cromatograma.

De acordo com Visentainer e Franco (2006), como os ésteres de ácidos graxos respondem diferencialmente no detector de ionização de chama, é necessário utilizar um fator de correção para os ésteres em relação a um determinado padrão interno. Tal fator é denominado de fator de correção teórico (F_{CT}), determinado teoricamente a partir do número de carbonos ativos e é apresentado por Visentainer (2012) a partir das expressões:

$$\%C^* = \frac{m_{C^*}}{MM_C} \quad (3.9)$$

$$F_{\text{CT}} = \left(\frac{\%C^*}{\%C^*_{PI}} \right) \quad (3.10)$$

em que:

$\%C^*$ = porcentagem de carbono ativo no éster;

m_{C^*} = Soma das massas molares dos carbonos ativos presente no éster (g gmol^{-1});

MM_C = Massa molar do éster (g gmol^{-1});

$\%C^*_{PI}$ = Porcentagem mássica do carbono ativo do padrão interno C17:0.

Por outro lado, foram realizadas as análises de caracterizações físico-químicas com o intuito de avaliar as propriedades em relação à norma da ASTM D1655 (2016).

As análises do teor de umidade, foram realizadas por meio do método de Karl Fischer, com determinação direta do conteúdo de água na gama de 10 a 25000 mg L⁻¹. Em um equipamento de marca Methrom, modelo 899 Coulometer.

A medida de densidade foi realizada com auxílio de densímetro digital de bancada, da marca Anton Paar, modelo DMA 35. As amostras foram resfriadas a temperatura de 20 °C e realizada a leitura. Cada amostra foi analisada em triplicata.

O ponto de fulgor das amostras foi feito em um equipamento Marca Herzog, Modelo HFP 380 (Flash Point - Pensky Martens). A amostra foi colocada em um vaso fechado e submetida a aquecimento, até que os vapores gerados se inflammassem e ocorresse a ignição do combustível.

O ponto de fluidez foi realizado de acordo com a ASTM D97 - 17B (2015). Por definição, o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento. O teste é realizado para avaliar o desempenho dos produtos nas condições de baixas temperaturas ou em climas frios. Para o ensaio a amostra é introduzida em um Analisador Automático de ponto de nuvem e fluidez, Marca ISL by pac, modelo CPP 5gs. O ponto de fluidez é indicado a partir da menor temperatura em que o equipamento ainda detectar movimento do líquido.

3.5 Modelagem Matemática para as reações de esterificação etílica do ácido láurico

Avaliar os parâmetros da lei de velocidade e postular um mecanismo de reação e uma etapa limitante de lei de velocidade, que sejam consistentes com os dados de velocidade, é um dos objetivos dos estudos cinéticos e fundamental para projetar reatores (FOGLER, 1999). Também permite relacionar a taxa a parâmetros macroscópicos do processo, como concentrações, pressões e temperaturas. Assim, a cinética fornece as ferramentas para ligar os mundos:

microscópico das reações das moléculas ao macroscópico da engenharia industrial (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2017).

Para a obtenção dos dados cinéticos utilizou-se como molécula modelo o ácido láurico (Sigma Aldrich, pureza 99 %), por ser o constituinte principal dos produtos destilados dos ácidos graxos do óleo de coco como apresentado na Tabela 2.4.

As reações de esterificação heterogênea foram conduzidas em reator Parr®, modelo 4842, com volume interno de 160 mL. O sistema, em batelada, foi composto também por uma válvula, para retirada de amostras, e um sistema para controle de temperatura, velocidade de agitação e um transdutor de pressão.

Primeiramente, pesaram-se as massas do material graxo, do Etanol, mantendo a razão molar material graxo:álcool e o catalisador no vaso do reator. Iniciou-se o aquecimento do reator, programando-se a temperatura. Ao atingir a temperatura de reação, iniciou-se a agitação do sistema, tomando este instante como o tempo inicial de reação.

As reações foram conduzidas nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 e 360 minutos. Sendo que a primeira repetição vai do minuto 15, 30, 45, 60 e 360, e a segunda do 60, 90, 120, 240 e 360 minutos. Desse modo, foram coletados 0,5 mL de amostra em tubos de ensaio de 10 mL, visando a não provocar grandes mudanças no volume do meio reacional.

A reação de esterificação é representada na Figura 3.2. em que se observa que a proporção estequiométrica do ácido (A) e etanol (Et) é de 1:1. E a relação estequiométrica dos produtos formados pela reação de esterificação também é de 1:1 de Éster (E) e água (W)

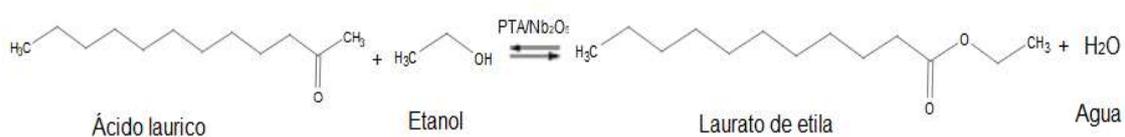


Figura 3.2 – Representação plana da reação de esterificação etílica do Ácido láurico na presença de PTA/Nb₂O₅ como catalisador.

Para o estudo cinético das reações catalisadas por sólidos, em geral, é necessário definir qual é a etapa controladora (FOGLER, 1999). Essa etapa pode ser a difusão entre as fases que compõem os reagentes, externa ao catalisador

sólido, difusão interna ou a reação na superfície do catalisador. Por isso, testes foram realizados para determinar a etapa controladora para a reação de esterificação com o uso do PTA/Nb₂O₅.

Os conjuntos de dados das reações de esterificação do ácido láurico com etanol na presença de PTA suportado em Nióbia como catalisador são apresentados na Tabela 3.2.

O efeito de limitação por difusão externa à partícula de catalisador nas reações de esterificação está diretamente relacionado com a velocidade de agitação do meio ou sistema de batelada (ALI *et al.*, 2007). Com a finalidade de avaliar e determinar uma condição de operação livre do efeito de resistência externa à transferência de massa, foram realizadas seis corridas com agitação de 200, 300, 400, 600 e 800 rpm na temperatura de 120 °C, relação molar de ácido graxo:álcool de 1:5 e teor de 10 % de catalisador por seis horas como apresentado no Exp 1 da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições experimentais estudadas para o desenvolvimento da modelagem cinética da esterificação do ácido láurico com o etanol

Exp	Temperatura (°C)	Relação Molar (AG:OH)	Teor de catalisador (%)	Agitação (rpm)	Tamanho de partícula (µm)
1	120	1:5	10	200 a 800	250–850
2	120	1:5	10	500	600–850, 250–450
3	80 - 120	1:5	-	500	-
4	120	1:5, 1:8 e 1:11	-	500	-
5	120	1:5	5, 10 e 15	500	250–850
6	80, 100 e 120	1:5	10	500	250–850
7	120	1:5, 1:8 e 1:11	10	500	250–850

Para determinar os efeitos da transferência de massa interna foram realizados testes com variação do tamanho médio de partículas. Para isso, o catalisador foi pastilhado, macerado e a separação das partículas com dois grupos de granulometrias por meio de peneira Mesh Tyler. As condições reacionais são apresentadas no Experimento 2 da Tabela 3.2.

Utilizaram-se também dados da cinética não catalítica para o desenvolvimento da modelagem do sistema. Os dados experimentais da esterificação etílica não catalítica do ácido láurico foram obtidos segundo as condições apresentadas nos Experimentos 3 e 4.

Os Experimentos 5, 6 e 7, apresentam as condições reacionais quando usado o PTA/Nb₂O₅, com variação do teor de catalisador, variação da temperatura e finalmente na variação da relação molar, respetivamente.

Uma expressão cinética geral para a reação de esterificação catalisada por catalisadores heterogêneos pode ser escrita como (SHARMA *et al.*, 2014):

$$(-r_A)_{cat} = \frac{k_f [a_A a_{Et} - k_r a_E a_w]}{(1 + K_A a_A + K_{Et} a_{Et} + K_E a_E + K_w a_w)^n} \quad (3.11)$$

em que:

k_f = Velocidade específica para a reação direta (mol min⁻¹ kg⁻¹);

k_r = Velocidade específica para a reação inversa (mol min⁻¹ kg⁻¹);

K_i = Constante de adsorção do componente i

a_i = Coeficientes de atividade dos reagente i

Nesse sentido, se usado $n=0$ fica o modelo PH (pseudo-homogêneo), $n=1$ para o modelo Eley-Rideal (E-R) e $n=2$ para o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

Numa primeira tentativa de modelagem, os dados experimentais da reação não catalisada e catalisada são correlacionados com modelos pseudo-homogêneos, considerando que existe apenas uma única fase no sistema, e a concentração de etanol é muito superior à concentração de ácido láurico utilizado na reação. Desta forma, a concentração de etanol é considerada constante durante o experimento, já o valor da velocidade específica da reação direta é muito superior ao valor da velocidade específica da reação inversa.

Assim, considerando o reator de batelada a volume constante a expressão pode ser simplificada para:

$$(-r_A) = \frac{dC_A}{dt} = C_A^\alpha k_f' \quad (3.12)$$

As concentrações dos componentes C_i (mol L⁻¹) podem ser representadas em função de conversão como:

$$C_A = C_{A0} (1 - X) \quad (3.13)$$

$$C_{Et} = C_{Et0} \left(\frac{C_{Et0}}{C_A} - X \right) \quad (3.14)$$

$$C_E = C_W = C_{A0} X \quad (3.15)$$

Em termos de r_E resulta em:

$$r_A - a = r_{Et} - b = r_{Ec} = r_{Wd} \quad (3.16)$$

$$r_E = \frac{c}{a} (-r_A) \therefore r_E = -r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (3.17)$$

Organizando (3.13) e (3.17) em (3.12) a velocidade de reação pode ser definida como:

$$(r_E) = k' C_{A0}^\alpha (1 - x)^\alpha \quad (3.18)$$

Como foi calculado o rendimento do éster, a expressão resulta em:

$$(r_E) = k' C_{A0}^\alpha \left(1 - \frac{C_E}{C_{A0}} \right)^\alpha \quad (3.19)$$

$$(r_E) = k' C_{A0}^\alpha \left[\frac{1}{C_{A0}} (C_{A0} - C_E) \right]^\alpha \quad (3.20)$$

$$(r_E) = k' (C_{A0} - C_E)^\alpha \quad (3.21)$$

Aplicando o método integral supondo a ordem da reação para modelar o sistema batelada. Assim, para uma reação de pseudo primeira ordem ($\alpha = 1$) se tem que:

$$\frac{dC_A}{dt} = k' (C_A)^1 \quad (3.22)$$

Integrando e substituindo resulta em:

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_{A0} - C_E} \right) = k' t \quad (3.23)$$

Para um modelo de segunda ordem ($\alpha = 2$) a solução esperada é:

$$\frac{1}{(C_{A_0} - C_E)} = k't + \frac{1}{C_{A_0}} \quad (3.24)$$

A dependência da temperatura da velocidade específica da reação é ajustada com a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \quad (3.25)$$

em que:

A = Fator pré-exponencial de Arrhenius da reação direta (mol kg min⁻¹)

$-E_{0,f}$ = Energia de ativação da reação direta (J mol⁻¹)

R = constante dos gases (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = temperatura em que ocorre a reação em K

A equação linearizada de 3.25 permite a obtenção da energia de ativação de um processo:

$$\ln k_f = \ln A_f - \left(\frac{E_{0,f}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.26)$$

A energia de ativação e o fator de frequência estão relacionados ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da equação de reta obtida, respectivamente.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados referentes à preparação e caracterização do catalisador, produtos da destilação fracionada, produção do biocombustíveis de aviação, caracterização do mesmo e modelagem matemática do processo.

4.1 Caracterização do PTA suportado em Nb₂O₅

4.1.1 Caracterização do suporte

As propriedades texturais do Nb₂O₅; como a área específica e o volume de poros, calcinado em diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades texturais do Nb₂O₅ calcinado em diferentes temperaturas

Propriedade	Temperaturas de calcinação (°C)			
	250	350	450	550
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	131	117	84	69
V _{tot} (cm ³ g ⁻¹)	0,155	0,138	0,123	0,097
V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	0,046	0,036	0,037	0,023

S_{BET} (m² g⁻¹), V_{tot} (cm³ g⁻¹), V_{mic} (cm³ g⁻¹)

Percebe-se que, com o aumento da temperatura de calcinação à qual é colocado o pentóxido de nióbio, perdas na área específica assim como no volume de poro são consideráveis, isto devido à reorganização da estrutura ou aumento de cristalinidade que o material vai obtendo com o aumento da temperatura (KO e WEISSMAN, 1990).

Na Figura 4.1 são mostrados os difratogramas do óxido de nióbio calcinados em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que o material mantém uma forma amorfa ao Raio X quando aquecidos até 450 °C. No entanto, quando o material é calcinado a 550 °C, o sólido adquire cristalinidade, como pode ser notado pela presença de picos de difração característicos e bem definidos entre 20 e 70 °(2θ), os quais foram catalogados a partir da ficha JCPDS 07-0061 e são relativos à presença do sistema cristalino hexagonal do óxido de nióbio (fase TT), correspondente aos planos cristalinos (001), (100), (101), (002), (110), (102), (111), (200) e (201) respectivamente (KO e WEISSMAN, 1990; SCHAFFER *et al.*, 1966).

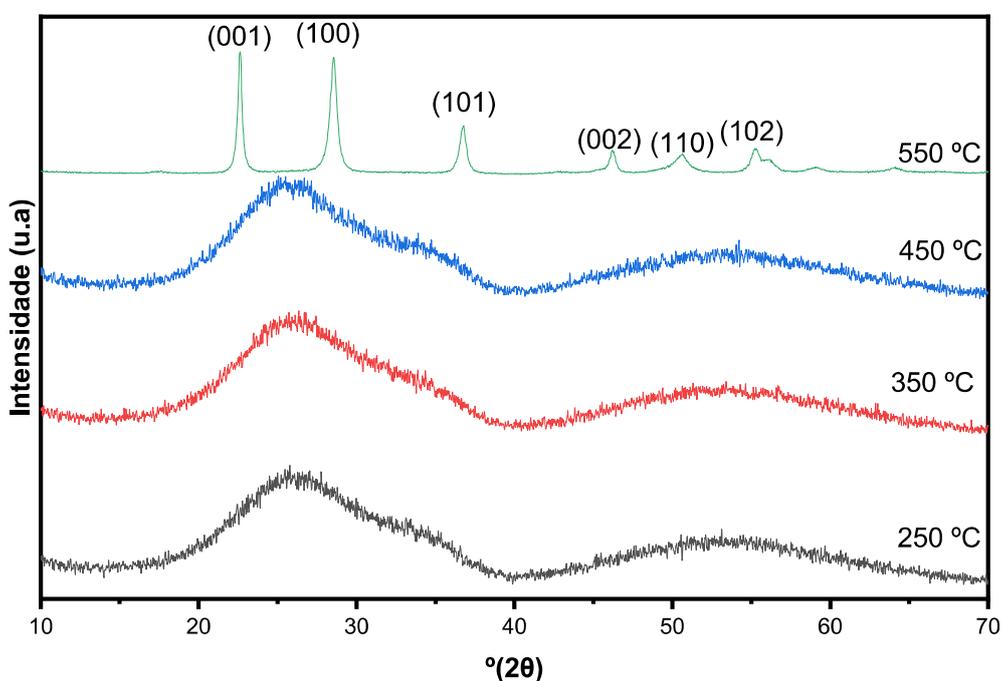


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X (DRX) para diferentes temperaturas de calcinação do Nb₂O₅.

O diâmetro de cristal do Nb₂O₅ a 550 °C foi determinado a partir da equação de Scherrer (INGHAM e TONEY, 2014):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

em que:

D = Diâmetro do cristal (nm)

K = Constante de Scherrer (0,9)

λ = Comprimento de onda (nm)

β = Largura a meia altura do pico FWHM (Rad)

θ = Ângulo de difração do cristal da Nióbia (Rad)

Os resultados do tamanho de cristal são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristal do Nb₂O₅ a 550 °C calculados pela equação de Scherrer (equação 4.1)

Plano cristalográfico	°(2 θ)	D(nm)
(001)	22,62	25,3
(100)	28,56	16,8
(101)	36,76	17,6

Raba *et al.* (2016) reportaram um valor de tamanho de cristal quando a Nióbia foi calcinada a 500 °C de 20,9 nm e 11,0 nm para o ângulo de difração $^{\circ}2\theta$ de 22,5 e 28,5 respectivamente. Avellaneda *et al.* (1998) prepararam filmes de pentóxido de nióbio tratados a 560 °C, resultando em tamanho de cristais de 20,7 nm, 12,9 nm e 14,5 para os ângulos de difração de 22,4, 28,3 e 36,5 respectivamente.

O grau de cristalinidade foi determinado pela relação das áreas dos picos cristalinos pela área total do difratograma da amostra. O valor foi de 80,26 %. No Anexo 2 são apresentados os cálculos em detalhe.

A técnica de adsorção-dessorção de amônia permite a determinação da força dos sítios ácidos presentes na superfície do catalisador. Na Figura 4.2 são apresentados os perfis de TPD-NH₃ para o suporte, caracterizado em todos os casos por ter uma acidez fraca elevada corroborado pelo amplo pico de dessorção entre 150 e 250 °C e sítios com acidez média entre 250 °C e 350 °C. Observa-se também que o aumento da temperatura de calcinação de 350 °C para 550 °C, promoveu uma diminuição significativa no valor da acidez total do Pentóxido de nióbio de 0,9445 mmol g⁻¹, a 250 °C, 0,778 mmol g⁻¹ a 350 °C, 0,324 mmol g⁻¹ a 450 °C e 0,2962 mmol g⁻¹ a 550 °C. Sendo um comportamento esperado, visto que o aumento da temperatura de calcinação promove a retirada de grupos hidroxila superficiais por desidratação do suporte, levando a um rearranjo superficial nos grupos hidroxila e a saída de moléculas de água (SANTOS, D. *et al.*, 2017).

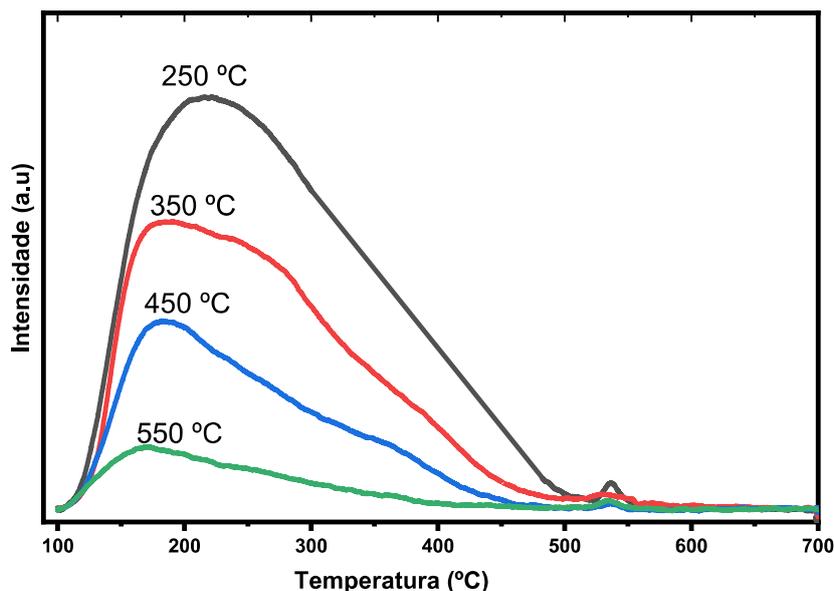


Figura 4.2 – Perfis de TPD-NH₃ do Nb₂O₅ para diferentes temperaturas de calcinação.

Na Figura 4.3 são mostrados os espectros de FTIR do Nb₂O₅ calcinado a diferentes temperaturas. Após a calcinação a 350 °C, observa-se uma banda larga intensa centrada em torno de 660 cm⁻¹ e 900 cm⁻¹. Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação acarreta um aumento na intensidade das bandas, comportamento parecido foi encontrado por Maurer e Ko (1992). Isto se deve à maior assimetria na célula unitária e à possível interação entre os grupos Nb–O. A banda próxima a 900 cm⁻¹ aparece em todos os espectros, sendo atribuído a um NbO₆ octaédrico altamente distorcido contendo a ligação Nb=O. Segundo Houshang et. al., (2014) um aumento na temperatura de calcinação leva a um aumento na intensidade das ligações Nb=O

Dos resultados da caracterização do suporte conclui-se que o uso do Nb₂O₅ calcinado a 550 °C justifica-se pela oportunidade que oferece por ter uma estrutura cristalina hexagonal relativamente ordenada, com baixa área específica na qual pode ser ancorada uma fase ativa com acidez alta que possa atuar em reações de esterificação, uma vez que a acidez do suporte é baixa e não interferiria de forma significativa nas reações de esterificação, evidenciando a atividade catalítica do PTA suportado.

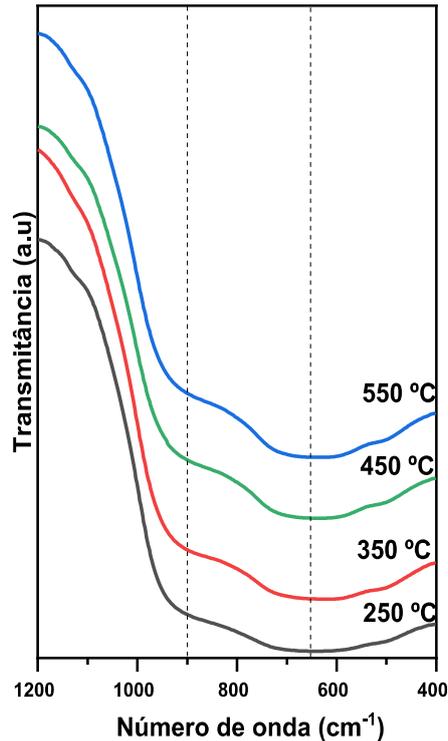


Figura 4.3 – Espectros de FTIR do Nb₂O₅ calcinados em diferentes temperaturas

4.1.2 Caracterização do Catalisador

Dos trabalhos de Caliman *et al.*, (2010) e Srilatha *et al.*,(2009) conclui-se que a maior acidez e atividade catalítica de PTA/Nb₂O₅ encontra-se com um teor de 25 % de PTA, motivo pelo qual as caracterizações e reações foram feitas com esse teor de fase ativa.

O resultado da Microscopia Eletrônica de Transmissão do catalisador é apresentado na Figura 4.4. Da micrografia obtida do catalisador nota-se a presença da organização hexagonal do suporte. A distribuição do tamanho médio de partícula mostrado na Figura 4.5, foi realizado por meio do programa ImageJ em termos da intensidade da contagem de partículas contidos na micrografia da Figura 4.4. A maior intensidade encontra-se no tamanho de partícula de 30 a 35 nm.

Na Figura 4.6 é apresentada a micrografia obtida por meio das Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura do Catalisador com aumento de x500, nota-se aglomerados com forma regular de estrutura geométrica definida.

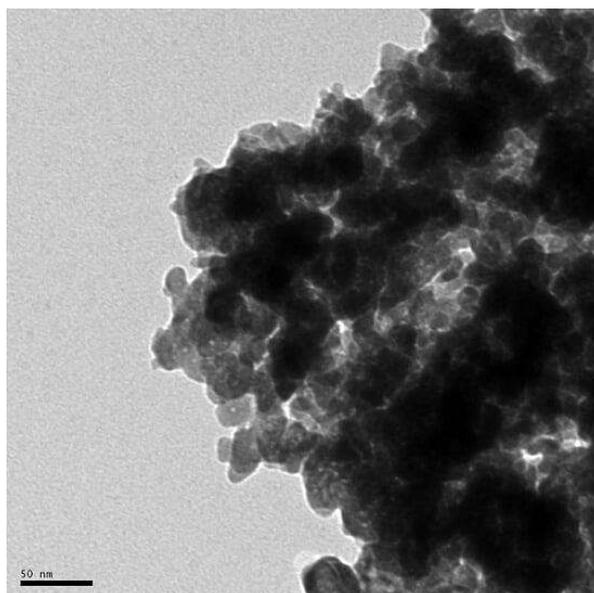


Figura 4.4 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador

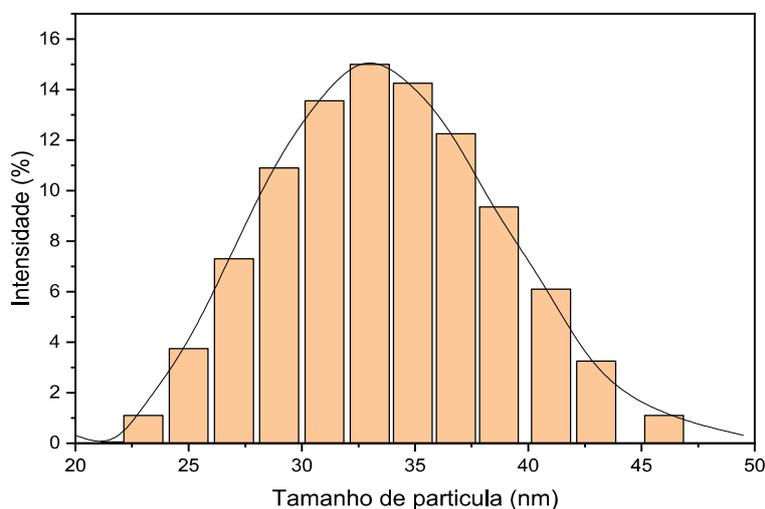


Figura 4.5 – Distribuição do tamanho médio das partículas.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para a área analisada na Figura 4.6, é apresentada na Figura 4.7. Observa-se uma predominância da presença de Nióbio (Nb), seguido pelo Tungstênio (W) e fosforo (P), identificando todos os elementos principais do material utilizado. Identifica-se também que em termos da contagem, as porcentagens encontradas pela metodologia são semelhantes aos resultados estequiométricos quando realizada a impregnação úmida com Metanol.

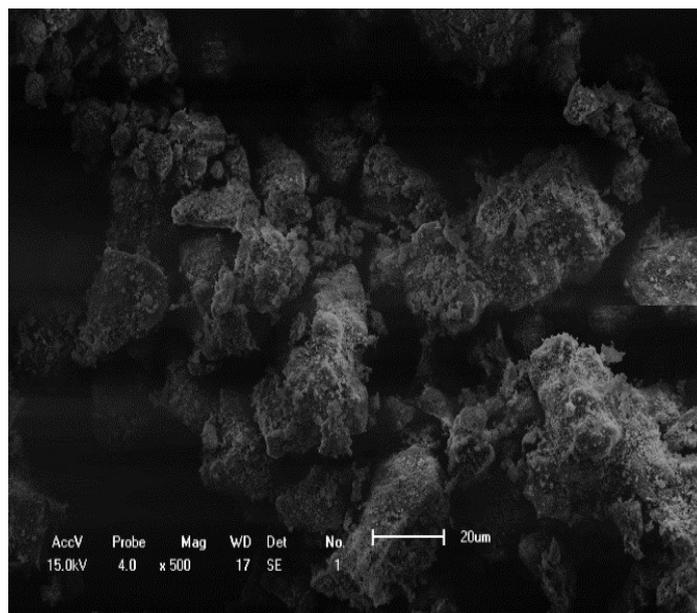


Figura 4.6 – Micrografias obtidas por meio das Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura do Catalisador

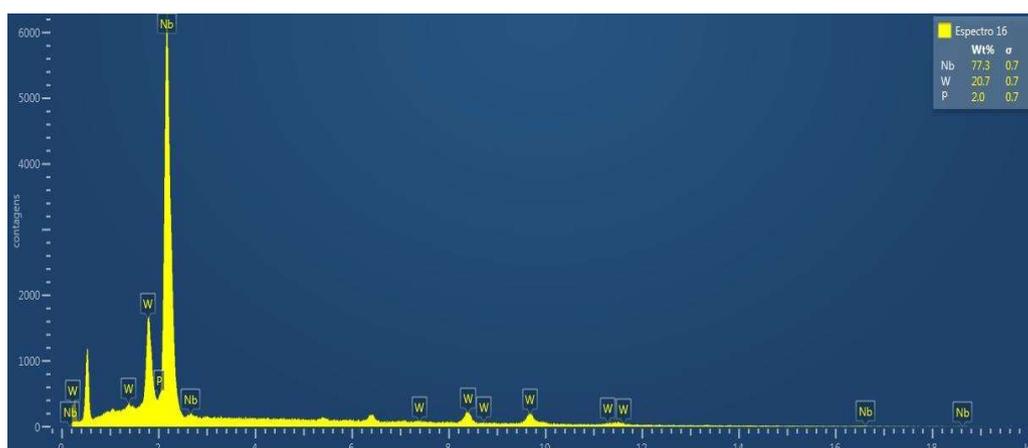


Figura 4.7 – Espectro de EDS para a área analisada

Os perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores são mostrados na Figura 4.4. A distribuição da força ácida, calculada com base no TPD-NH₃, é apresentada na Tabela 4.3. Como discutido, o suporte mostrou um amplo pico de dessorção entre 150 e 250 °C, indicando uma acidez fraca elevada. No caso do PTA, este apresenta um pico de dessorção a alta temperatura (500 a 600 °C), relacionado aos fortes locais ácidos gerados devido à presença de íons de Keggin. Este é o mesmo comportamento observado para o catalisador que ao mesmo tempo diminui a acidez fraca originária pelo suporte. Observa-se também uma proporcionalidade nos sítios ácidos fortes do PTA/Nb₂O₅ a do PTA equivalente a

28,4 %, o que se assemelha ao valor de 25 % que foi utilizado de fase ativa no preparo do catalisador.

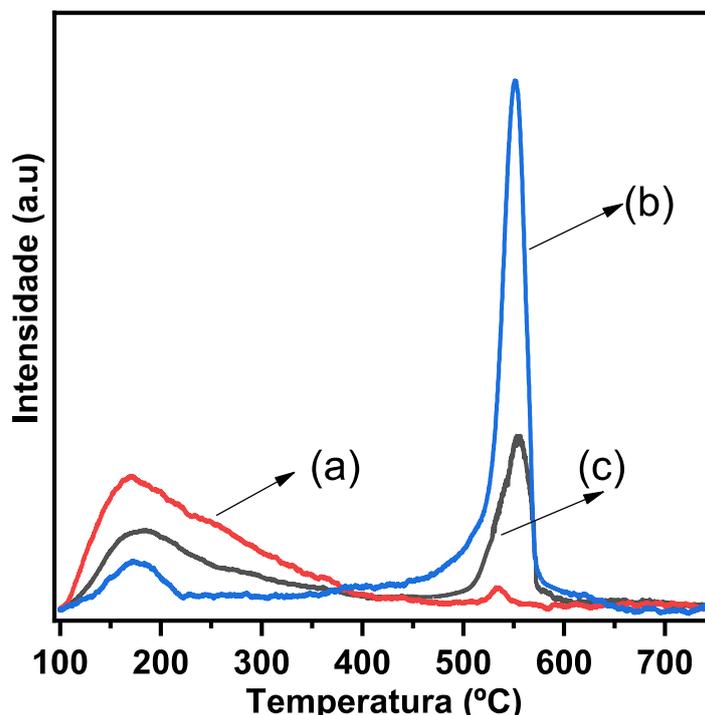


Figura 4.4 – Perfis de TPD-NH₃ do a) Nb₂O₅ a 550°C, b) PTA e c) PTA/Nb₂O₅ calcinado a 300°C

Tabela 4.3 – Distribuição da força ácida dos materiais

Materiais	Acidez (mmol NH ₃ g ⁻¹ cat.)	
	Fraca/Moderada	Forte
Nb ₂ O ₅	0,293	0,0032
PTA	0,0108	0,429
PTA/Nb ₂ O ₅	0,0759	0,122

Na Figura 4.5 são apresentados os difratogramas de Raio X (DRX) do catalisador impregnado em solução de Metanol, do PTA e do suporte. Percebe-se predominância dos picos relacionados ao suporte, pois há relativamente uma quantidade maior deste (75 %) na amostra. Os picos característicos da fase ativa (Figura 4.5b) também aparecem claramente no ângulo de difração 2θ de 10,48, 25,86 e 35,18. Resultados semelhantes foram obtidos por Srilatha *et al.*, (2009) e Devassy *et al.*, (2005) indicando que para teores de PTA de 5 a 15 % não são

observados picos no difratograma que possam ser atribuídos ao HPA, indicando que a fase ativa está altamente dispersa no suporte.

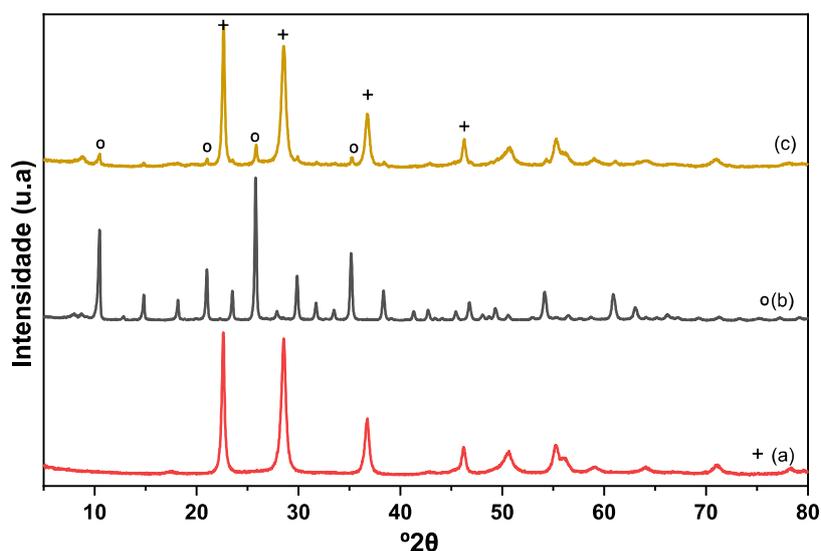


Figura 4.5 – Difratoograma de raios X (DRX) para a) Nb_2O_5 a 550 °C (+)
b) PTA (o) e c) 25 % PTA/ Nb_2O_5

Na Tabela 4,4 são mostrados os resultados de tamanho de cristal e cristalinidade para os catalisadores. Pode-se observar que o PTA/ Nb_2O_5 apresenta propriedades (tamanho médio de cristal e cristalinidade) mais próximas do PTA o que pode indicar uma boa dispersão e, portanto, o aproveitamento das melhores propriedades catalíticas da fase ativa. No Anexo 2 são apresentados os cálculos em detalhe dos valores obtidos de cristalinidade e diâmetro médio de cristalito.

Tabela 4.4 – Propriedades cristalográficas dos materiais

Propriedade	Nb_2O_5 a 550 °C	PTA	25 % PTA/ Nb_2O_5
Tamanho médio de cristal (nm)	17,7	42,2	35,6
Cristalinidade (%)	80,26	92,28	74,4

Como mencionado, o PTA apresenta estrutura do tipo de Keggin e possui um espectro no infravermelho característico, com um espectro formado por quatro bandas consecutivas na região de 600 a 1100 cm^{-1} , como apresentado no espectro de FTIR da Figura 4.6. De acordo com Srilatha *et al.*, (2009), um catalisador mostrará atividade de esterificação apenas quando os

íons de Keggin do PTA não sejam afetados, uma vez que a acidez do catalisador também seria afetada. As intensidades destas bandas são observadas para o catalisador 25 % PTA/Nb₂O₅ indicando que a estrutura relacionada aos íons de Keggin não são influenciadas de forma significativa pela impregnação no suporte. Este resultado coincide com as análises de TPD/NH₃, que mostram que a acidez do catalisador é proporcional à presença de PTA no suporte.

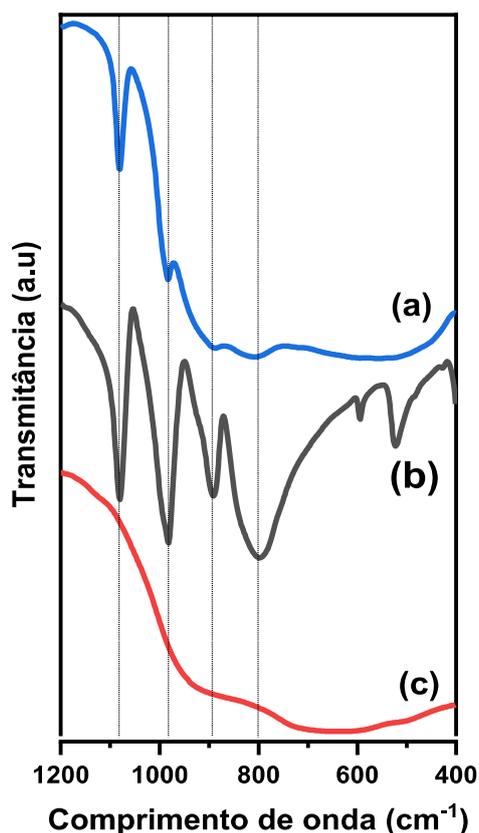


Figura 4.6 – Espectros de FTIR do a) 25 % PTA/Nb₂O₅ calcinado a 300 °C b) PTA e c) Nb₂O₅ calcinado a 550 °C

4.1.3 Efeito da calcinação

Na Figura 4.7 é mostrado o difratograma de raio X (DRX) do catalisador 25 % PTA/Nb₂O₅ calcinado a diferentes temperaturas. A amostra calcinada a 500 °C mostrou um novo pico de difração em 2θ igual a 23 devido à formação da fase WO₃, resultante da decomposição do PTA a altas temperaturas. Também pode ser observado que os picos correspondentes ao PTA apresentam maior intensidade quando o catalisador foi calcinado a 300 °C, embora nenhuma mudança nos padrões relacionados ao suporte foi observada durante a calcinação a alta temperatura.

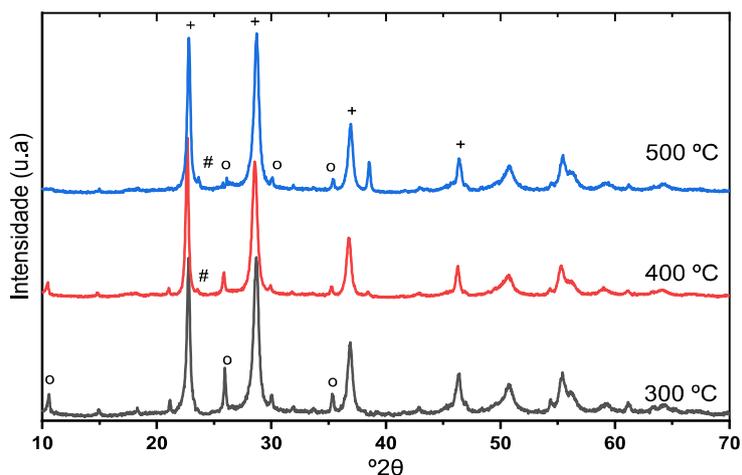


Figura 4.7 – DRX do catalisador 25 % PTA/ Nb_2O_5 calcinado a diferentes temperaturas (o) PTA; (+) Nb_2O_5 hexagonal; (#) WO_3 .

Na Figura 4.8 são apresentados os espectros de FTIR do catalisador calcinado a diferentes temperaturas. As bandas características relacionadas aos íons de Keggin são claramente vistas para o catalisador calcinado até 400 °C. Para uma temperatura de 500 °C não há padrões relacionados aos íons de Keggin, indicando a decomposição completa do PTA em seus óxidos constituintes (DEVASSY *et al.*, 2005; SRILATHA *et al.*, 2009). Então conclui-se que a temperatura de 300 °C é adequada para o tratamento do catalisador, uma vez que não provoca decomposição do PTA.

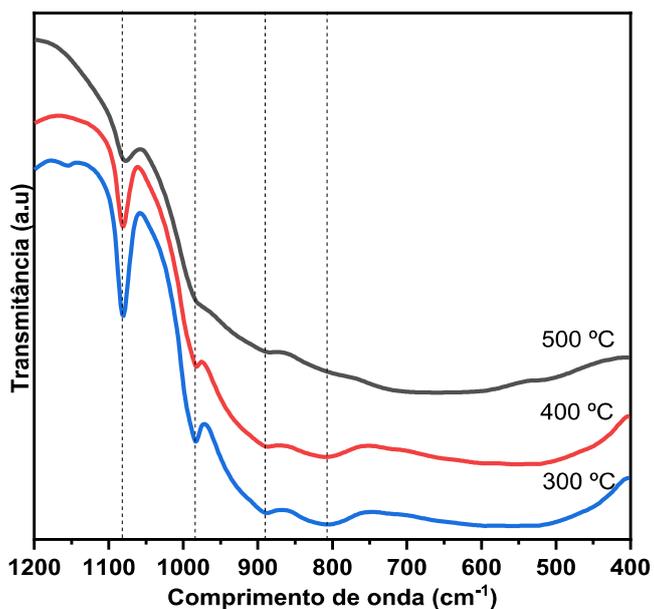


Figura 4.8 – Espectros de FTIR do 25 % PTA/ Nb_2O_5 calcinado em diferentes temperaturas.

4.2 Análise da composição química

São apresentados os resultados das análises cromatográficas para o óleo, para o hidrolisado, as frações (F1 e F2) e o resíduo obtidos na destilação na Tabela 4.5. Os cromatogramas são apresentados no Anexo 3.

Tabela 4.5 – Composição química das matérias-primas precursoras para a produção de biocombustíveis de aviação

Ácidos Graxos	Hidrolisado (%)	Resíduo (%)	F1 (%) (150 - 190 °C)	F2 (%) (195 - 210 °C)
C8:0 Caprílico	7,19	nd	30,68	2,05
C10:0 Cáprico	4,71	0,68	15,05	5,02
C12:0 Láurico	49,68	43,83	48,75	53,29
C14:0 Mirístico	22,32	29,15	5,52	24,13
C16:0 Palmítico	8,86	12,38	nd	15,51
C18:0 Esteárico	3,21	4,45	nd	nd
C18:1 Oléico	3,22	8,54	nd	nd
C18:2 Linoléico	0,83	0,96	nd	nd

nd: não detectado

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.5 pode-se observar que a hidrólise do óleo de coco tem predominância de 90 % nas composições de ácidos graxos na faixa de C8 a C16 carbonos, especialmente em ácido láurico (~50 %). Sendo um precursor na produção do biocombustíveis de aviação, que corresponde à faixa de destilação do querosene fóssil (HARTER *et al.*, 2018).

Na destilação em frações (F1 e F2) a pressão reduzida, observou-se que a concentração de ácidos graxos caprílico e cáprico aumentaram em relação a seu material de origem (Hidrolisado). A fração F1 é caracterizada por um maior teor em ácidos graxos de cadeia curta, entre 8 a 12 carbonos, correspondente a 95 % dos ácidos graxos. Já na segunda fração (F2), os ácidos graxos característicos são de cadeia intermediária, entre 12 a 16 carbonos, correspondente a 93 % do produto.

Para acompanhamento do processo de destilação e da qualidade dos produtos, foi determinado o balanço de massa apresentado na Figura 4.9. A eficiência da destilação nas temperaturas de operação foi de 67 % como

referência aos produtos destilados (F1 + F2). Com predominância do ácido láurico em todos os casos.

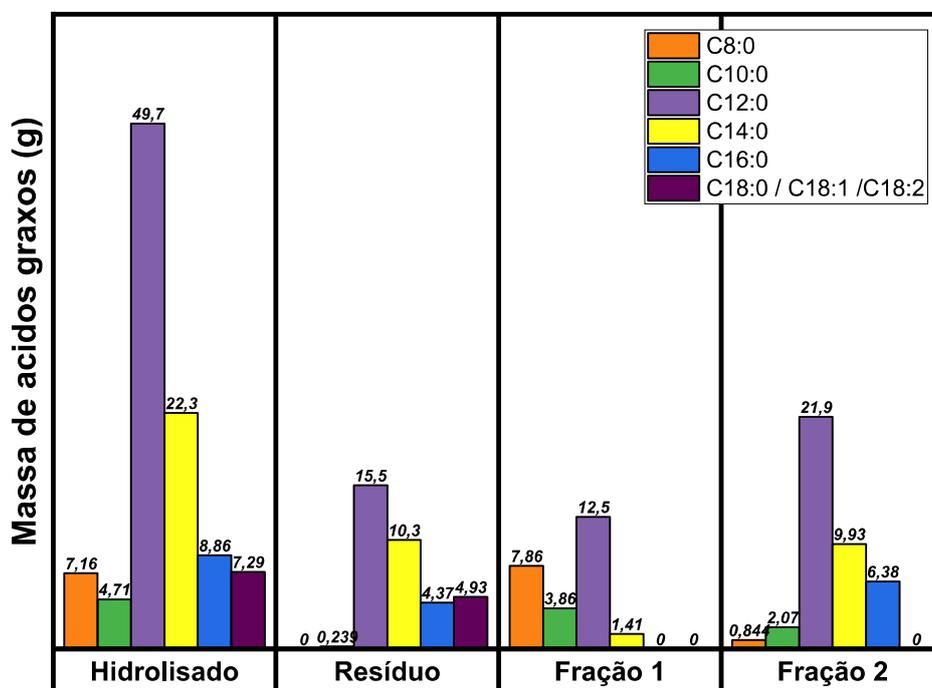


Figura 4.9 – Balanço de massa dos produtos obtidos da destilação fracionada

Com o objetivo de distinguir amostras de triacilglicerídeos com amostras de ácidos graxos e assim avaliar de outra forma a eficiência da destilação foi feita a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H) às amostras. Na Figura 4.10 são apresentados os espectros do óleo de coco (*Cocos nucifera l.*) e do produto hidrolisado. Da Figura 4.10a pode-se observar picos na região de 4,1 a 4,3 ppm, que correspondem a átomos de hidrogênio do grupo glicerol (-CH₂OCOR), e picos na região de 5,2 a 5,3 ppm que correspondem às ligações insaturadas da cadeia dos triacilglicerídeos do óleo (-CH=CH-). Na ressonância da hidrólise (Figura 4.10b) observa-se uma diminuição considerável na intensidade dos picos do glicerol, indicando a formação de maioritariamente ácidos graxos pela ação da hidrólise básica

Já nos produtos da destilação representados nas Figuras 4.11a e 4.11b para F1 e F2 respectivamente, não há picos de prótons, ou seja, obteve-se frações puramente de ácidos graxos principalmente saturados. Conclui-se então

que a metodologia empregada para a obtenção dos ácidos graxos de cadeia carbônica saturada foi eficiente.

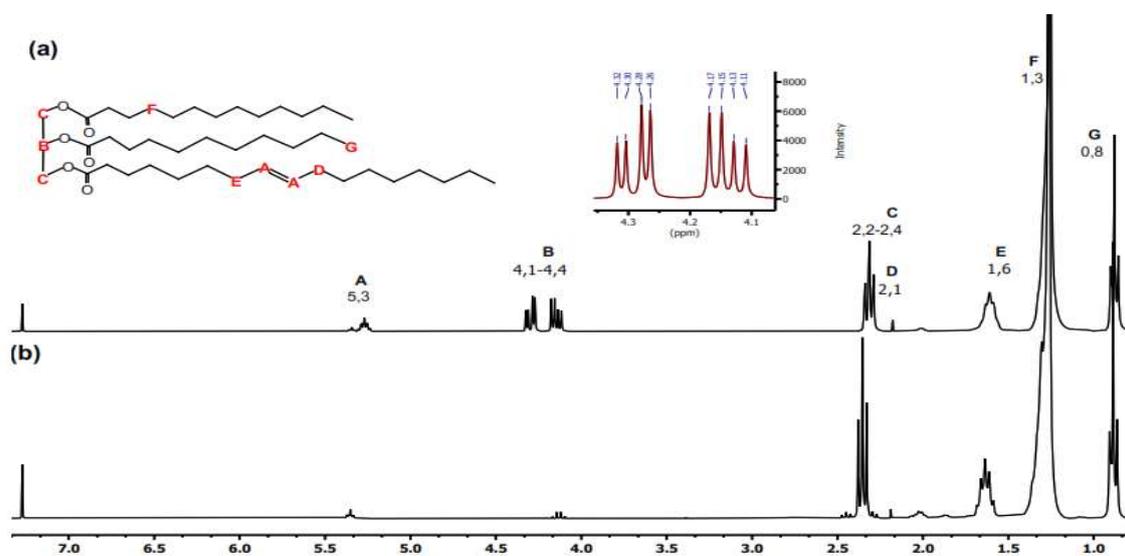


Figura 4.10 – Espectros de RMN – ^1H das matérias-primas
a) óleo de coco b) hidrolisado

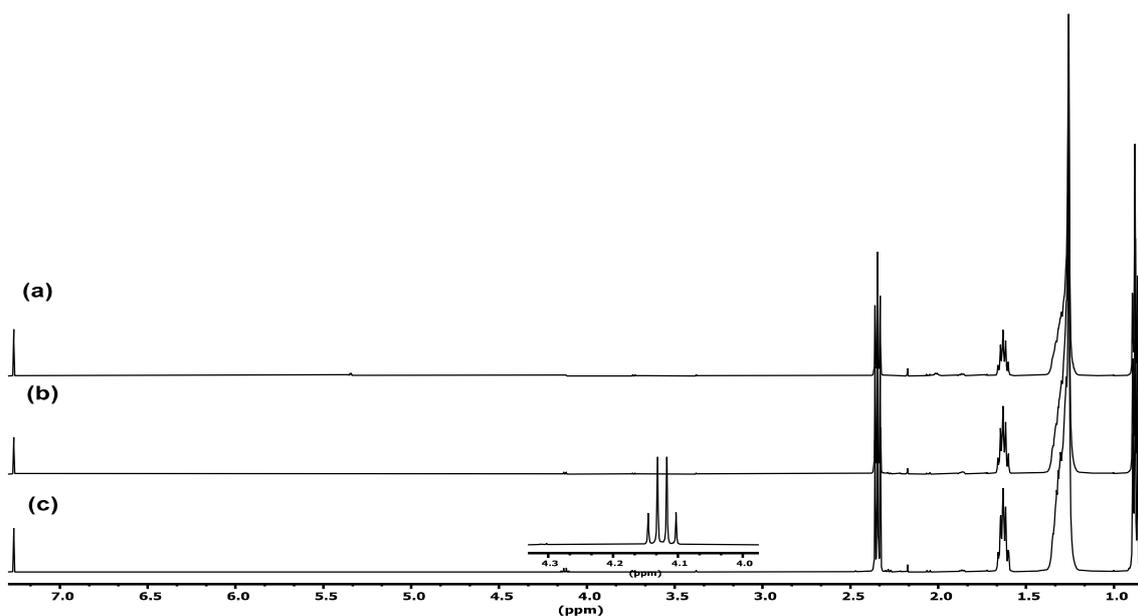


Figura 4.11 - Espectros de RMN- ^1H dos produtos obtidos
a) F1, b) F2, c) Resíduo

4.2.1 Caracterizações físico-químicas das frações de ácidos graxos

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados das análises de caracterização físico-químicas do óleo de coco (*Cocos nucifera L.*), do hidrolisado e dos produtos obtidos da destilação (F1 e F2) e do resíduo. Cada análise foi realizada em triplicata.

De acordo com os resultados, o índice de acidez do óleo de coco apresenta valores elevados, tornando-o impróprio para o consumo humano e seu possível uso como óleo para transesterificação (GULDHE *et al.*, 2015). Com a utilização do procedimento da reação de hidrólise do óleo, a concentração de ácido graxo livre aumentou ainda mais.

O aumento no índice de saponificação nos destilados indica que são materiais ricos em ácidos graxos de cadeia saturada curta e média, se assemelhando às do querosene fóssil (PONTE *et al.*, 2017b).

Nos produtos destilados teve-se uma densidade menor em comparação com a hidrólise, isto devido à seletividade para cadeias carbônicas saturadas de menor tamanho. Já referente ao conteúdo de água, o fato da lavagem no processo da hidrólise fez com que a concentração aumentasse.

Portanto, observou-se que os ácidos graxos (F1 e F2) separados pela técnica de destilação fracionada reúnem características que possibilitam a sua aplicação como insumo na produção do biocombustíveis de aviação (HARTER *et al.*, 2018; HONG *et al.*, 2013)

Tabela 4.6 – Caracterização físico-química do óleo de coco, hidrólise e produtos da destilação e resíduo

	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (kg m ⁻³)	Umidade (mg kg ⁻¹)	MM _{ag} (g mol ⁻¹)
Óleo de Coco	1,34± 0,08	234,78 ± 4,02	940,23 ± 0,04	18,9±0,0065	217,92
Hidrólise	19,23 ± 0,28	260,56 ± 2,84	904,79 ± 0,017	231,43±0,0085	216,41
Resíduo	16,88 ± 0,13	247,4 ± 2,46	910,48 ± 0,018	42,31±0,0046	226,76
F1	27,9 ± 1,55	337,31 ± 5,36	901,33 ± 0,016	133,62±0,0022	187,95
F2	30,08 ± 0,56	318,13 ± 5,08	903,14 ± 0,02	97,27±0,0019	202,44

4.3 Avaliação Catalítica Na Reação De Esterificação

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de rendimento em ésteres para a produção de biocombustíveis de aviação a partir de duas frações de ácidos graxos de 6 átomos a 16 átomos de carbonos, obtidos na destilação do óleo de coco aplicada neste trabalho. Pode-se observar que foram obtidos rendimentos em ésteres elevados, de 91 e 88 % para F1 e F2 respectivamente, em teor de ésteres formados. Os melhores rendimentos em ésteres para as duas

frações foram obtidos nas condições: 15 % em massa de catalisador; temperatura de reação de 120 °C e relação molar de 1:11.

Tabela 4.7 – Resultados do planejamento experimental

Exp	T (°C)	RM (AG:OH)	CAT (%)	Rendimento em Éster	
				para F1 (%)	para F2 (%)
1	80	1:5	5	44,94	37,21
2	120	1:5	5	69,12	69,70
3	80	1:11	5	47,91	27,18
4	120	1:11	5	79,05	68,21
5	80	1:5	15	58,68	48,78
6	120	1:5	15	89,21	84,33
7	80	1:11	15	61,56	42,66
8	120	1:11	15	90,44	88,01
9	100	1:8	10	70,71	65,01
10	100	1:8	10	69,56	59,23
11	100	1:8	10	71,5	65,55

Por meio da técnica estatística do Método de Superfície de Resposta (MSR), foram obtidos valores do coeficiente de correlação do modelo matemático ajustado com os dados obtidos experimentalmente de 0,986 e 0,976 para F1 e F2 respectivamente, com intervalo de confiança de 95 %. Logo, pode-se dizer que os dados são explicados pelo modelo e a relação de rendimento em éster com as três variáveis e todas as suas interações é dada por:

$$F1 = -15,57 + 0,57.T + 0,33.RM + 1,5.C + 0,011.T.RM + 0,005T.C - 0,073.RM.C \quad (4.2)$$

$$F2 = -1,71 + 0,57.T - 5,15.RM + 0,10.C + 0,04T.RM + 0,009TC + 0,076RM.C \quad (4.3)$$

Por meio dos modelos estatísticos que compõem a ANOVA, é possível realizar a avaliação dos resíduos deixados por um modelo aplicado aos dados. Na Tabela 4.8, é apresentada a ANOVA para o planejamento experimental.

O Fcalculado encontrado foi de 46,6 para o F1 e 26,96 para o F2, valores maiores do que o Ftabelado, que é igual a 3,58. Assim, a regressão é significativa ao nível de 95 %. As estimativas dos efeitos das variáveis são apresentadas no diagrama de Pareto, representado na Figura 4.12.

Tabela 4.8 – Análise de variância (ANOVA) para a avaliação do modelo de produção do biocombustíveis de aviação por via de catalise heterogênea

	SQ	nGL	MSQ	F	p
F1					
Temperatura	1645,372	1	1645,372	215,8105	0,000125
Razão Molar	36,168	1	36,168	4,7438	0,094954
Catalisador	433,210	1	433,210	56,8207	0,001659
T-RM	3,525	1	3,525	0,4623	0,533873
T-Cat	2,091	1	2,091	0,2743	0,628162
Cat-RM	9,658	1	9,658	1,2668	0,323336
Residual	30,497	4	7,624		
<i>Falta de ajuste</i>	28,593	2	14,297	15,022	0,062414
<i>Erro puro</i>	1,903	2	0,952		
Total SQ	2160,519	10			
F2					
Temperatura	2980,077	1	114,3828	73,72719	0,013294
Razão Molar	24,341	1	142,4672	91,82941	0,010715
Catalisador	472,766	1	5,0721	3,26931	0,212318
T-RM	42,015	1	12,996	8,37679	0,101522
T-Cat	6,805	1	0,3969	0,25583	0,66324
Cat-RM	10,293	1	0,297	0,19145	0,704428
Residual	87,440	4	21,860		
<i>Falta de ajuste</i>	60,086	2	30,043	2,1965	0,312840
<i>Erro puro</i>	27,355	2	13,677		
Total SQ	3623,737	10			

SQ – Soma dos Quadrados; GL – Graus de Liberdade; MSQ – Média da soma dos quadrados

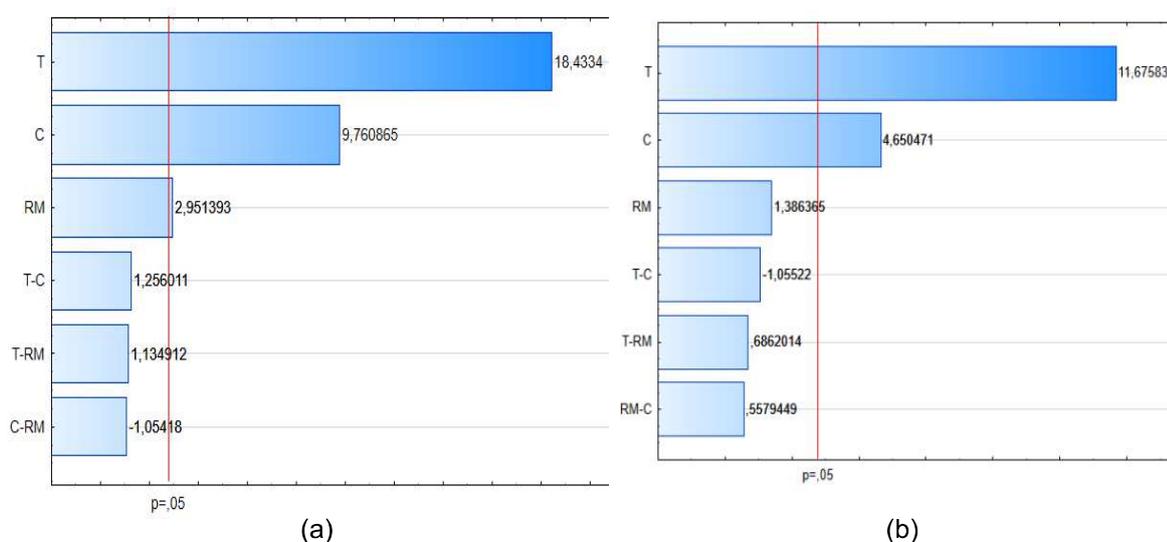


Figura 4.12 – Diagrama de Pareto para a) F1 e b) F2 utilizando 25 %PTA/Nb₂O₅ como catalisador

Observam-se efeitos positivos e mais acentuados da temperatura e de teor de catalisador. A explicação para que a variável de maior significância seja a temperatura, deve-se ao fato do aumento da energia cinética dos materiais envolvidos, fazendo com que o aumento da colisão entre as moléculas com a energia de ativação necessária para que a reação aconteça com maior velocidade.

A partir dos resultados apresentados pela superfície de resposta, representando a resposta em função das interações das variáveis mais significativas (T e CAT) analisando para cada relação molar (ácido graxo:álcool) usada, pode ser verificado os efeitos entre as variáveis na produção do biocombustível para F1 e F2, como apresentados nas Figura 4.13 e Figura 4.14, respectivamente.

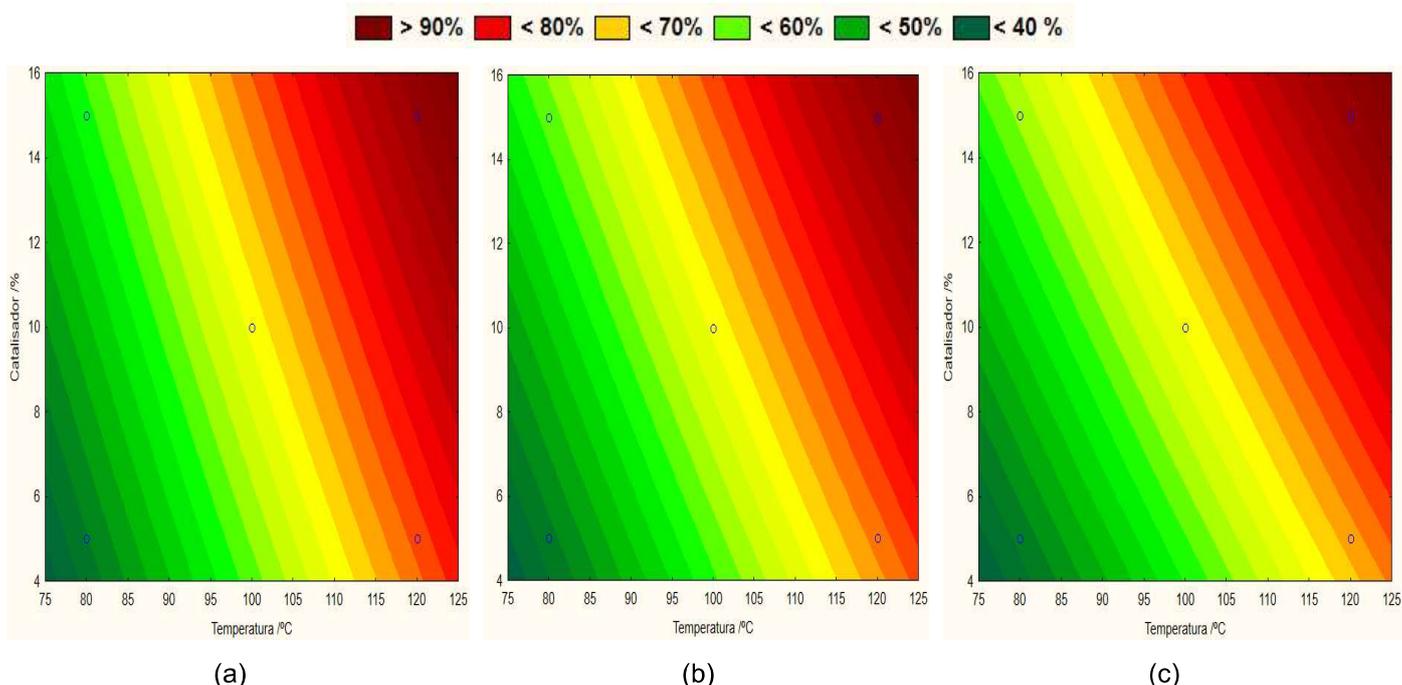


Figura 4.13 –Superfície de resposta para reação de esterificação de F1 da temperatura *versus* teor de Catalisador a relações molares (ácido graxo:álcool) de a) RM=1:11b) RM=1:8e c) RM=1:5

Observa-se para as duas frações (F1 e F2) que um alto rendimento é obtido a temperatura alta e altos teores de catalisador. Por outro lado, o aumento da relação molar ácido graxo:álcool não influencia nos rendimentos em ésteres de forma significativa, sendo mais claro esse comportamento nos resultados para F2.

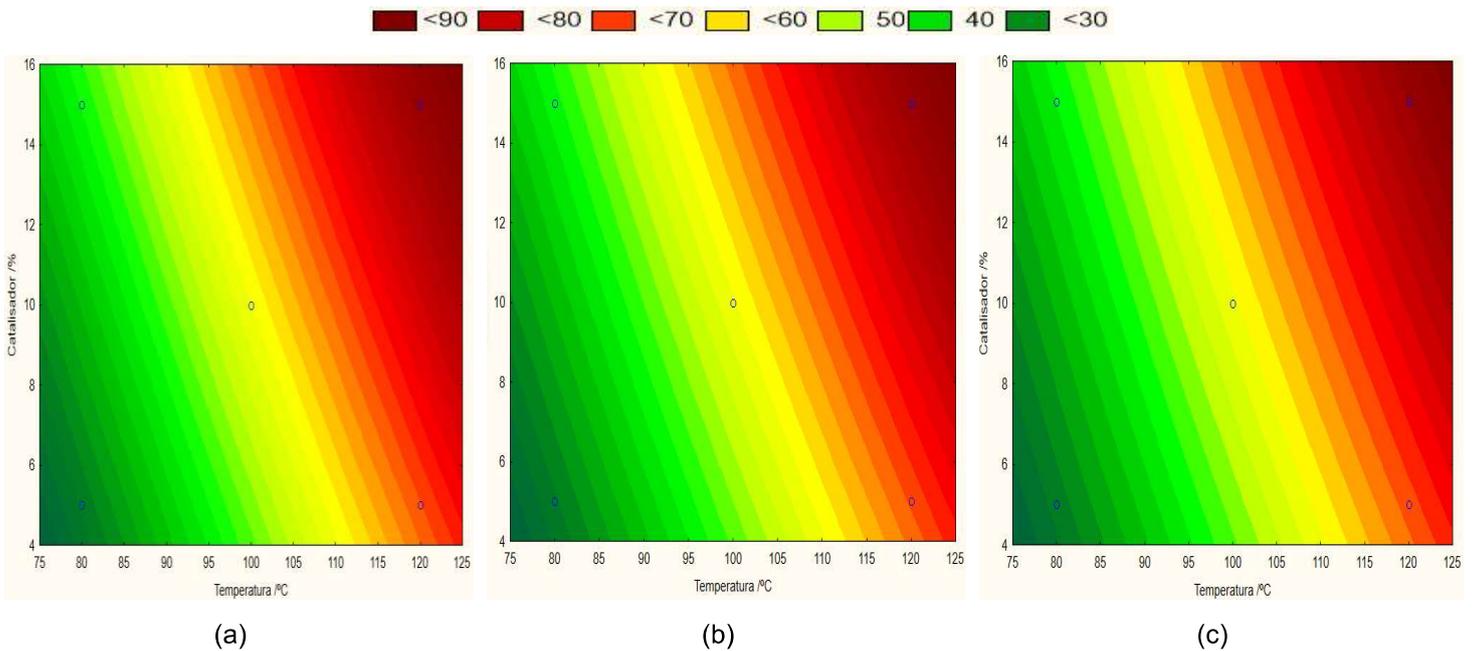


Figura 4.14 – Superfície de resposta para reação de esterificação de F2 da temperatura *versus* teor de Catalisador a relações molares (ácido graxo:álcool) de a) RM=1:11 b) RM=1:8 e c) RM=1:5

Portanto, pode-se concluir das análises que um maior teor de catalisador e maior temperatura, maiores rendimentos em ésteres são obtidos. Portanto, as condições ótimas, utilizando estas variáveis de estudo, para se alcançar máximos rendimentos em ésteres são: 15 % em massa de catalisador, 120 °C de temperatura reacional e relação de Ácido graxo:álcool de 1:11.

4.4 Caracterização Físico-Química Dos biocombustíveis de aviação

As propriedades físico-químicas dos biocombustíveis de aviação obtido, utilizando as condições ótimas de reação, são apresentadas na Tabela 4.9.

Para o estudo realizado com os biocombustíveis de aviação sintetizados com os ácidos graxos leves por via catálise heterogênea, as características físico-químicas foram comparadas com os dados da literatura para biocombustíveis usando o óleo de coco como matéria-prima.

Tabela 4.9 - Propriedades dos biocombustíveis de aviação sintetizados comparados com dados da literatura

Propriedades	Método	ANP 778 e ASTM D-1655		F1 C8 – C14	F2 C12 – C16	(PONTE et al., 2017b)	(SAIFUDDIN et al., 2016)	(LLAMAS et al., 2012b)
		Max. -47	Min. 38					
Ponto de fluidez (°C)	(ASTM D93 - 19)	Max. -47	Min. 38	-23	-10	-	-10,2	-10,0
Ponto de fulgor (°C)	(ASTM D93 - 19)			51	81	89,1	45	-
Viscosidade a 20 °C (mm ² s ⁻¹)				2,77	2,98	2,94	6.72 (-20 °C)	-
Viscosidade a 40 °C (mm ² s ⁻¹)				1,66	2,3	1,78	3,91	2,27
Índice de acidez (mg KOH kg ⁻¹)				2,7	3,56	2,149	0,07	-
Umidade (mg kg ⁻¹)	(ASTM D6304)			533,6	311,2	283,4	-	278,9
Massa específica 20 °C, kg m ⁻³	(ASTM D1298)			852,12	849,2	855,8	868	870,0 (23 °C)

Observa-se que os dados obtidos do ponto de fluidez apresentaram valores acima do permitido, no entanto, se comparado com os outros trabalhos na literatura, o produto F1 apresentou um ponto de fluidez relativamente baixo. No trabalho realizado por Llamas *et al.*, (2012a) para o biocombustível óleo de babaçu foi de -7 °C e camelina 1 °C o resultado encontrado por Llamas *et al.*, (2012b) para biocombustível do óleo de palma foi de -15,3 °C.

O índice de acidez indica que há ácido graxo livre nos produtos uma vez que rendimento em ésteres da reação não foi de 100 %. O que pode provocar a corrosão dos equipamentos metálicos e ocasionar problemas de entupimento nos filtros. O estudo de outros catalisadores homogêneos e heterogêneos que melhorem o rendimento para este tipo de matéria prima são propostos para trabalhos futuros.

O ponto de fulgor é uma propriedade que indica a temperatura mínima na qual um combustível é capaz de produzir, em uma determinada temperatura, quantidade suficiente de vapores no qual pode inflamar. Os valores desta propriedade para os biocombustíveis de aviação sintetizado foi maior que o limite para o querosene fóssil, portanto, os biocombustíveis produzidos a partir deste processo são mais seguros para estocagem, uso e transporte, no que diz respeito ao risco de incêndio, por exemplo.

Em relação à umidade, observa-se que este parâmetro, para os biocombustíveis de aviação, possui valor elevado, em relação à umidade máxima permitida. Explica-se, em primeiro lugar pelo fato que os ésteres, que é o constituinte químico deste biocombustível, possuem a propriedade de serem higroscópicos, ou seja, tem maior tendência a reter a água. E em segundo lugar na reação de esterificação é feita uma lavagem com salmoura e água deionizada para retirar catalisador e excesso de álcool resultantes. Isso pode ser facilmente resolvido com aquecimento e o biocombustível ser enquadrado nas especificações (PONTE *et al.*, 2017a).

Os resultados de massa específica obtidos apresentaram valores acima do permitido. No entanto ficam abaixo dos resultados apresentados na literatura para outras matérias primas; 870,1 kg m⁻³ para o biocombustíveis do óleo de macaúba (HARTER *et al.*, 2018), 874,5 kg m⁻³ para o biocombustíveis do óleo de babaçu (LLAMAS *et al.*, 2012a), 878,5 kg m⁻³, 871,5 kg m⁻³ e 871 kg m⁻³ para

biocombustíveis de aviação do pinhão manso, babaçu e palmiste respectivamente (RANUCCI, 2015).

Analisando as propriedades dos biocombustíveis de aviação obtidos neste trabalho, sintetizados via catálise heterogênea, a partir de ácidos graxos leves (C8 a C14) e (C12-C16), obtidos da destilação de ácidos graxos do óleo de coco, nota-se que apresentaram valores similares e alguns ainda melhores aos encontrados na literatura. Isto indica, que a utilização de ácidos graxos leves provenientes de matérias-primas de alta acidez e a utilização da catálise heterogênea para a produção do biocombustível, pode ser um processo alternativo na produção do biocombustíveis de aviação proveniente da reação de transesterificação homogênea com óleos nobres.

4.5 Avaliação da cinética da reação de esterificação

4.5.1 Efeito da Transferência De Massa Externa

. Na Figura 4.15 é mostrado que o rendimento da reação aumenta com o aumento da velocidade de agitação de 300 para 500 rpm, mantendo todos os outros parâmetros constantes, mas após 500 rpm não há efeito significativo da velocidade de agitação no rendimento em ésteres ($89,15 \pm 1,22$). O comportamento observado indica que a difusão externa não é a etapa controladora, desta forma a resistência externa à transferência de massa pode ser desprezada. Portanto, a velocidade de agitação de 500 rpm foi usada em todas as reações para este estudo.

São reportados comportamentos similares na esterificação do ácido láurico nos trabalhos de Santos *et al.* (2016), LI *et al.*, (2019) e Paiva *et al.*, (2014).

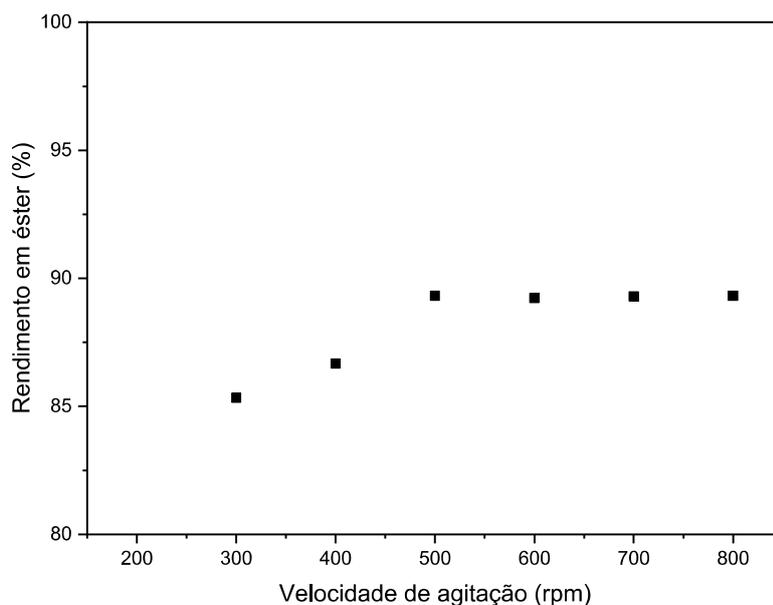


Figura 4.15 – Rendimento em ésteres em função da velocidade de agitação (rpm) a 120 °C, relação molar 1:5 e teor de catalisador de 10 %

4.5.2 Efeito de transferência de massa interna à partícula

O efeito do tamanho de partícula foi examinado com a finalidade de minimizar a resistência à transferência de massa interna. Na Figura 4.16 é mostrado que o rendimento é independente do tamanho de partícula, este variando de 250 a 850 μm .

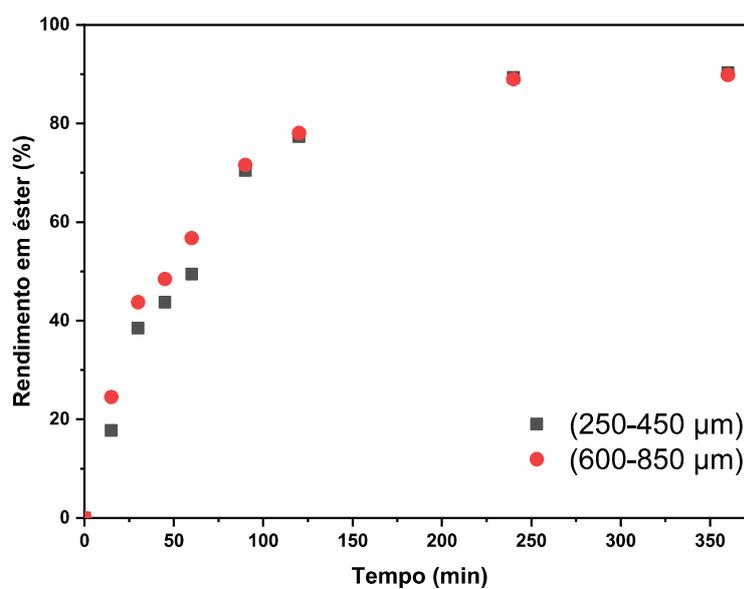


Figura 4.16 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes tamanhos de partícula a 120 °C, relação molar 1:5, agitação de 500 rpm e teor de catalisador de 10 %

Conclui-se então que o rendimento em éster é independente do tamanho da partícula variando de 250 a 850 μm descartando por tanto o efeito da transferência de massa interna nas reações.

4.6 Reação não catalítica de esterificação

4.6.1 Efeito da temperatura

O estudo do efeito da temperatura é muito importante, pois é útil para calcular a energia de ativação da reação, por outro lado o aumento da temperatura causa maior velocidade do movimento das moléculas e maior taxa de transferência de massa, o que leva a uma maior taxa de reação (MANDAKE *et al.*, 2013; VERMA *et al.*, 2016). Os experimentos foram realizados em três temperaturas diferentes, 80 °C, 100 °C e 120 °C, relação molar de 1:5 de ácido láurico: etanol e velocidade de 500 rpm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.17. Observa-se que o rendimento em laurato de etila é sensível a uma mudança de temperatura, em que a uma temperatura maior produz mais éster em um mesmo tempo de reação, após 8 h de reação obteve-se $30,12 \pm 0,92$ % de rendimento em laurato de etila a 120 °C sem a presença de catalisador.

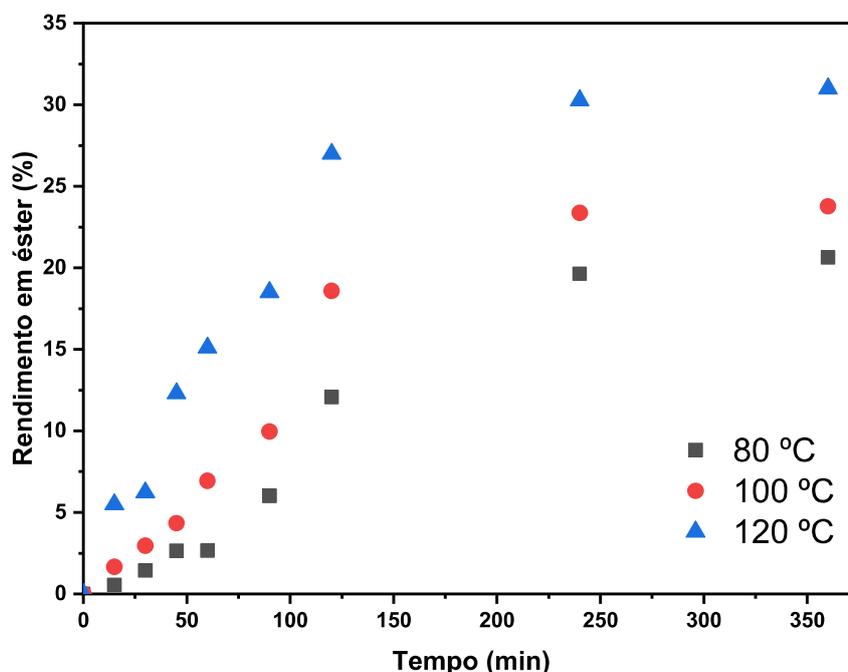


Figura 4.17 - Rendimento em éster em função do tempo para diferentes temperaturas, sem catalisador, relação molar de 1:5 e 500 rpm

4.6.2 Efeito da relação molar

Para avaliar o efeito do álcool na reação de esterificação do ácido láurico com etanol sem catalisador, foram escolhidas as relações molares de 1:5, 1:8 e 1:11. Na Figura 4.18 são apresentados os resultados, mostrando que o rendimento em éster para 120 °C diminui com o aumento da relação molar, criando um efeito negativo.

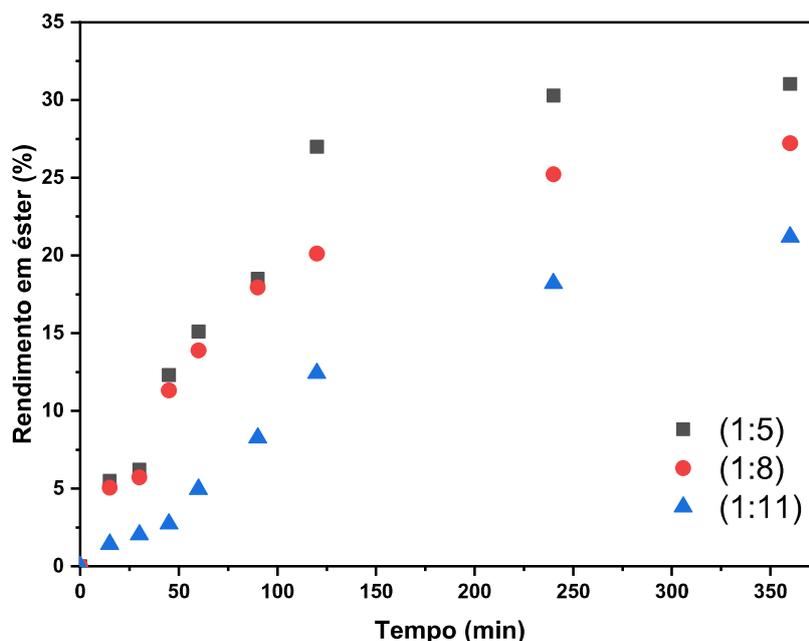


Figura 4.18 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes relações molares (AG:OH) a 120 °C e 500 rpm

Este comportamento pode ser explicado pelo efeito de deslocamento da reação no sentido da hidrólise pela limitação da mistura de água e o etanol, percebido quando se analisa o fator tempo de reação em que a relações molares maiores, a velocidade de reação é menos acentuada e o equilíbrio não é alcançando. Uma mesma tendência foi obtida no trabalho de Santos *et al.*, (2016) e Paiva *et al.*, (2014).

4.7 Efeito Catalítico na reação de esterificação

Com a finalidade de comparar, na Figura 4.19 é mostrada a reação de esterificação na ausência de catalisador e utilizando o PTA suportado em Nióbia. Ambas reações foram realizadas a 120 °C, razão molar de 1:5 de ácido láurico e etanol a agitação de 500 rpm. Para a reação com catalisador, foram utilizados

10 % em massa de catalisador secado previamente por 8 h a 100 °C. A reação de esterificação pode ocorrer mesmo na ausência do catalisador devido em primeiro lugar à acidez do próprio ácido láurico e principalmente pelo efeito térmico como já foi mostrado no item 4.6.2.

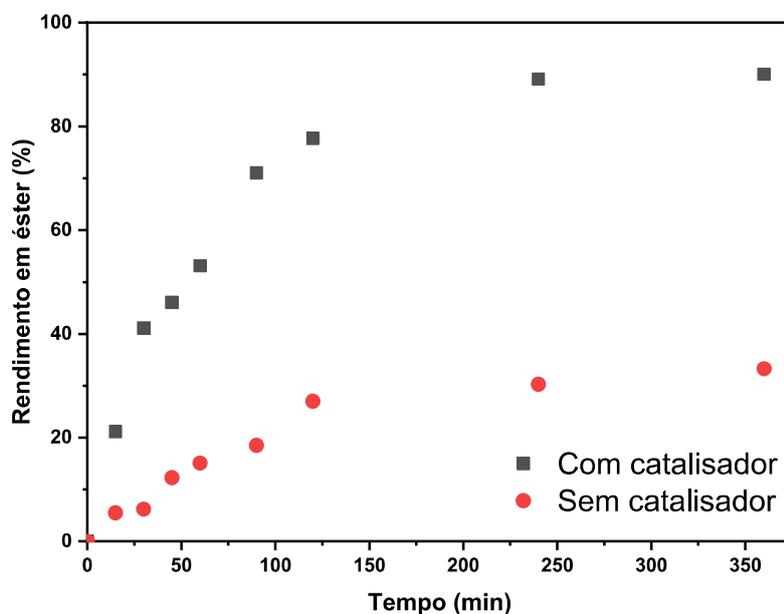


Figura 4.19 – Efeito da presença de catalisador a 120 °C, Relação molar de 1:5, 10 % de catalisador e 500 rpm

Porém, a reação de esterificação na presença do catalisador PTA/Nb₂O₅ leva a um aumento na velocidade de reação (inclinação e tempos menores na Figura 4.19) também, aumenta o rendimento em ésteres, alcançando 90,2 ± 0,98 em comparação com a reação não catalisada (30,12 ± 0,92 %)

No trabalho de Paiva *et al.*, (2014) obtiveram rendimentos em laurato de etila maiores sem catalisador (~70 %) e na presença de laurato de zinco (ZnL₂) (~95 %) e em menor tempo, isto principalmente pelo uso de temperaturas maiores a 180 °C nas reações.

4.7.1 Efeito do teor de catalisador

Na Figura 4.20 são apresentados os dados cinéticos para as reações a 120 °C, razão molar ácido láurico:etanol de 1:5 e três diferentes teores de catalisador 5; 10; e 15 %. Pode-se observar que um teor maior de catalisador resulta em um aumento no rendimento de laurato de etila, sendo significativa

quando o teor é aumentado de 5 % para 10% quando alcançado 60 minutos de reação, com um P uni-caudal de 0,02 comprovando a significância da hipótese.

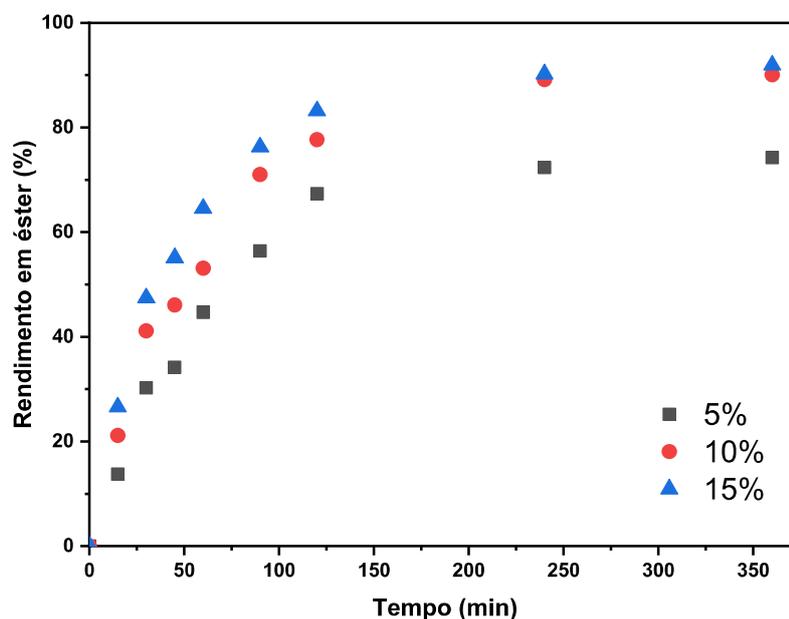


Figura 4.20 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes teores de catalisador PTA/Nb₂O₅ a 120 °C, razão molar AG:OH de 1:5 e a 500 rpm

No uso de um teor de 10 % de catalisador não apresentou diferença estatisticamente significativa no rendimento em éster quando comparado com um teor de 15 % com um P uni-caudal de 0,31 comprovando a não significância da hipótese. Motivo pelo qual todos os estudos cinéticos adicionais foram realizados com esse teor de catalisador de 10 %.

4.7.2 Efeito da temperatura

No comportamento cinético apresentado na Figura 4.21, nota-se que o aumento da temperatura incrementa as velocidades de reação, sendo melhor observado no aumento da inclinação dos dados para tempos curtos. Um exemplo é notado quando na reação com temperatura de 120 °C alcança um rendimento em ésteres de 47,4 % em 30 minutos e aproximadamente o mesmo rendimento foi atingido em 60 minutos na temperatura de 100 °C e em 90 minutos na temperatura de 80 °C.

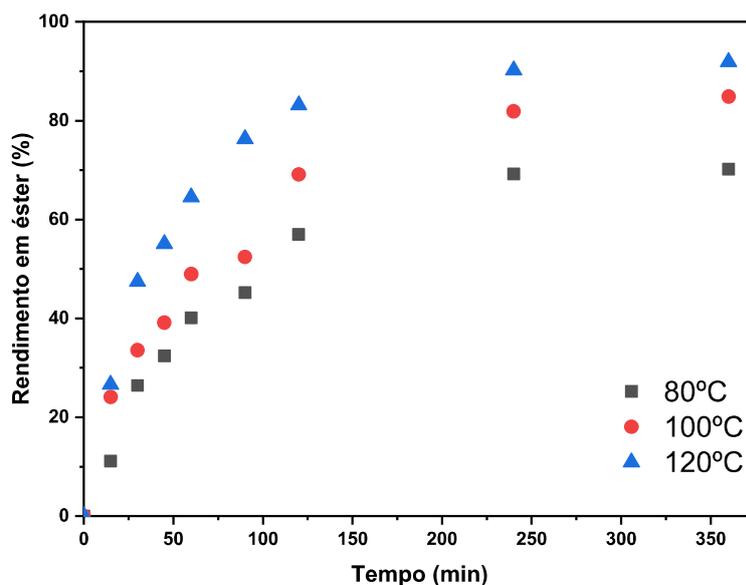


Figura 4.21 - Rendimento em éster em função do tempo para diferentes temperaturas, com 10 % de teor de catalisador, RM de 1:5 e a 500 rpm

4.7.3 Efeito relação molar

Na Figura 4.22 são apresentadas as cinéticas a 120 °C, com 10 % de teor de catalisador, a 500 rpm, e em diferentes razões molares AG:OH (1:5, 1:8 e 1:11). Observa-se que na razão molar AG:OH de 1:11, a cinética é ligeiramente mais rápida no início da reação, no entanto, para os três casos o rendimento em ésteres no equilíbrio não apresenta diferenças estatisticamente significativas. Este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de água no sistema, uma vez que ao se aumentar a razão molar ácido láurico:etanol aumenta-se a razão molar água:ácido láurico, e de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes. Portanto, a presença da água torna a cinética da reação mais lenta, bem como conduz o sistema a um menor rendimento em laurato de etila no equilíbrio.

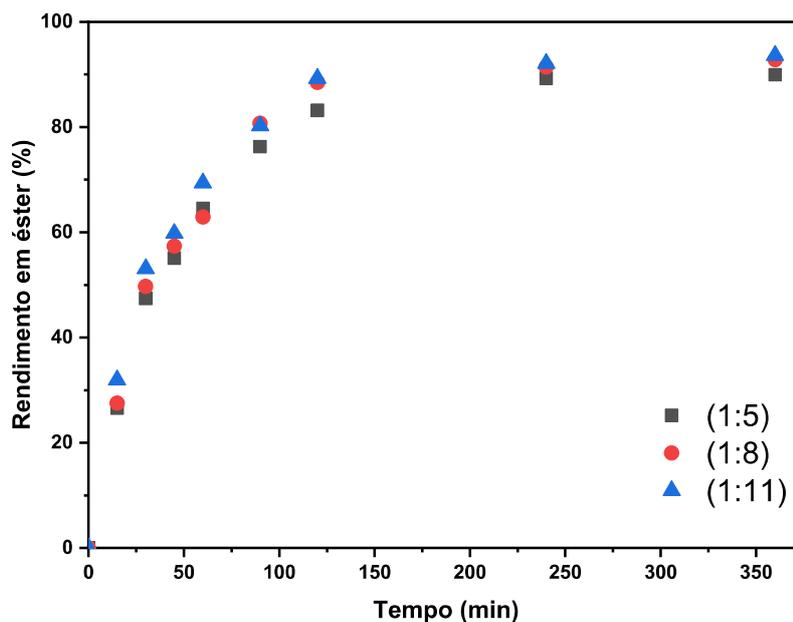


Figura 4.22 – Rendimento em éster em função do tempo para diferentes relações molares (AG:OH), a 120 °C com 10 % de teor de catalisador e a 500 rpm

4.8 Modelagem matemática da cinética da reação de esterificação

Nas Figuras 4.23 e 4.24 é apresentada a aplicação dos modelos de primeira e segunda ordem aos dados experimentais de rendimento de ésteres para a reação de esterificação do ácido láurico com o etanol, sem catalisador, em função do tempo, para uma relação molar de ácido láurico:etanol 1:5 e para diferentes temperaturas nos primeiros 60 minutos de reação, pois é o tempo em que a reação é controlada pela cinética.

Na tabela 4.10 são apresentados os valores das velocidades específicas das reações para os modelos de 1ª e 2ª ordem e o ajuste linear R^2 . Nota-se que para o modelo de 2º ordem apresenta um melhor ajuste para a esterificação sem catalisador

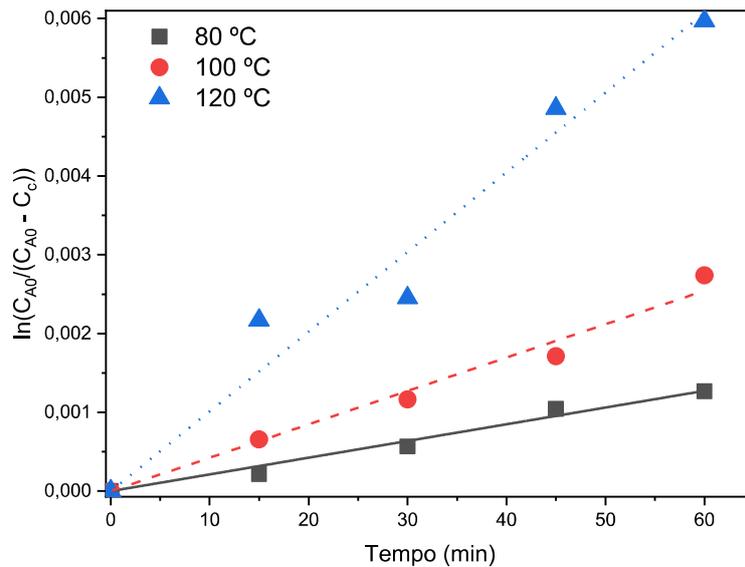


Figura 4.23 - Determinação da velocidade específica de reação de 1ª ordem, sem catalisador, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.

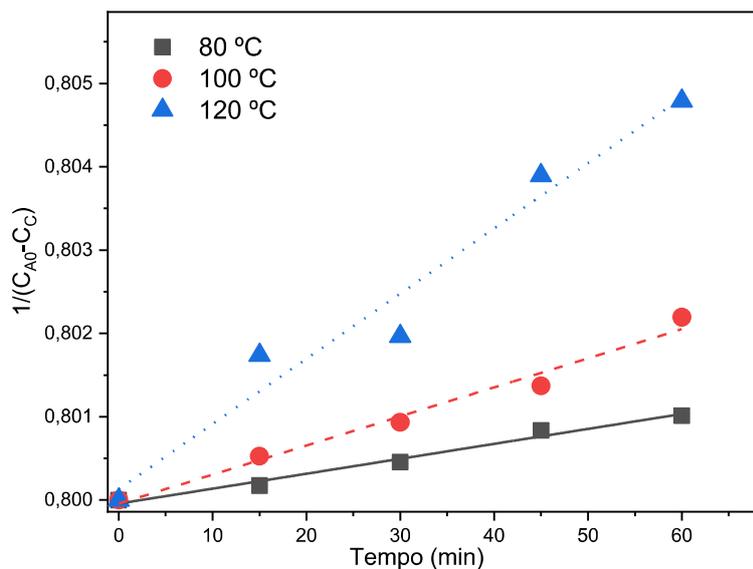


Figura 4.24 – Determinação da velocidade específica de reação de 2ª ordem, sem catalisador, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.

Tabela 4.10 - Valores de velocidade específica para diferentes temperaturas com a presença de catalisador

Temperatura (°C)	n=1		n=2	
	k (h ⁻¹)	R ²	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
80	2,1 x 10 ⁻⁵	0,992	1,7 x 10 ⁻⁵	0,983
100	4,2 x 10 ⁻⁵	0,993	3,1 x 10 ⁻⁵	0,98
120	1,0 x 10 ⁻⁴	0,98	7,8 x 10 ⁻⁵	0,96

Nas Figuras 4.25 e 4.26 é apresentado a aplicação dos modelos de primeira e segunda ordem aos dados experimentais de rendimento de ésteres da reação de esterificação, com 10 % de catalisador, em função do tempo, para uma relação molar de ácido láurico:etanol 1:5 e para diferentes temperaturas

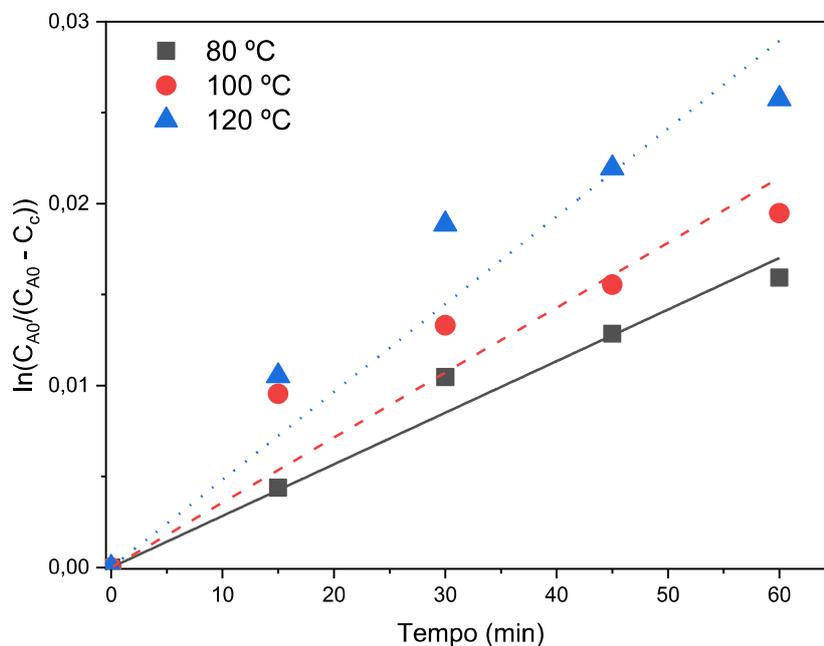


Figura 4.25 – Determinação da velocidade específica de reação de 1ª ordem, com teor de catalisador de 10 %, a diferentes temperaturas a razão molar (AG:OH) de 1:5.

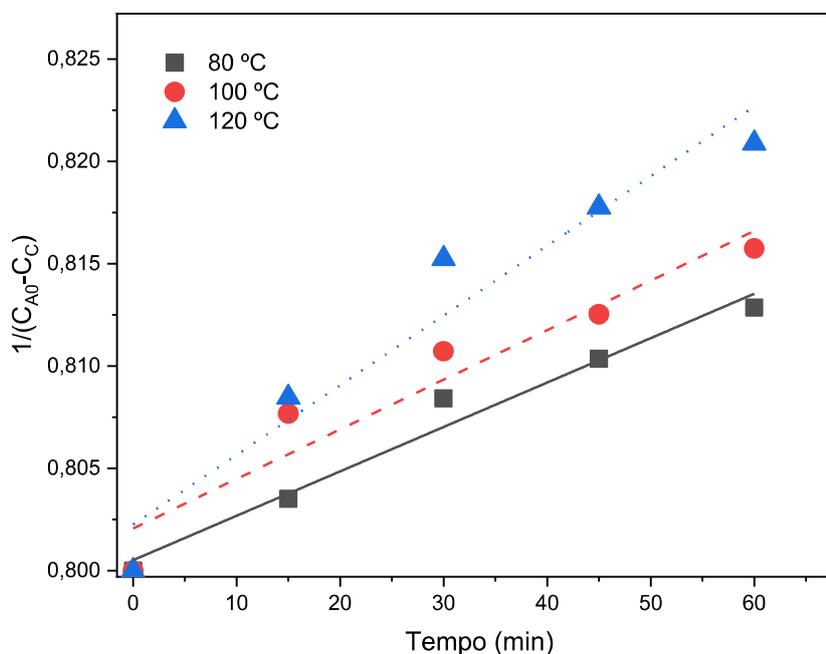


Figura 4.26 – Determinação da velocidade específica de reação de 2ª ordem, com teor de catalisador de 10 %, a diferentes temperaturas a razão molar de 1:5

Na tabela 4.11 são apresentados os valores das velocidades específicas das reações com catalisador, considerando os modelos de ordem 1 e 2 e os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado).

Tabela 4.11 – Valores de velocidade específica para diferentes temperaturas com a presença de catalisador

Temperatura (°C)	n=1		n=2	
	k (h ⁻¹)	R ²	k (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
80	2,8 x10 ⁻⁴	0,99	2,2x10 ⁻⁴	0,97
100	3,2x10 ⁻⁴	0,97	2,4x10 ⁻⁴	0,93
120	4,8x10 ⁻⁴	0,974	3,4x10 ⁻⁴	0,944

O emprego dos modelos de primeira e segunda ordem são uma simplificação que não explica todos os dados experimentais, uma vez que são desprezados os fenômenos de superfície (adsorção, dessorção e reação química). A interação do catalisador com o etanol e a água pode modificar significativamente o equilíbrio e o processo difusional no sistema, tornando o mecanismo cinético mais complexo. O modelo pseudo-homogêneo considera apenas a fase fluido sendo os parâmetros do modelo, parâmetros globais.

Observa-se que os coeficientes de regressão (R^2) nos dois modelos se ajustaram aos dados experimentais acima de 90% para as reações com e sem catalisador. Verifica-se dos resultados cinéticos tanto com o uso de catalisador como sem, que os valores de (k) aumentam com a temperatura, o que implica as equações de velocidade de (r_A) aumentarem com a temperatura, como esperado quando a cinética controla o processo, ou seja, na ausência de resistência à transferência de massa significativa.

Percebe-se ainda que o valor da velocidade específica a 80°C não variou muito quando comparado à constante obtida a 100°C. Isso pode ter ocorrido pelo fato que o refluxo do etanol não foi eficiente, o que corrobora para a configuração de outro regime, no qual é constituído por uma maior concentração de etanol na fase vapor. Esta mesma observação foi indicada por Rodrigues *et al.*, (2018)

Para a determinação da energia de ativação do processo foram utilizados os dados obtidos do ajuste de primeira ordem, uma vez que os valores obtidos para o coeficiente de determinação na obtenção da velocidade

específica de reação para cada temperatura ensaiada são todos superiores a 0,98, indicando um bom ajuste da reta prevista pelo modelo aos dados experimentais

Determinou-se a energia de ativação (E_a) necessária para o processo de esterificação catalítica acontecer e o fator pré-exponencial (A) graficamente (Figura 4.27) e não catalítica (Figura 4.28), por meio dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, obtidos pela relação entre $\ln k$ e T^{-1} estabelecida pela equação linearizada de Arrhenius (Equação 3.26). Os valores encontrados para E_a e A são apresentados na Tabela 4.12.

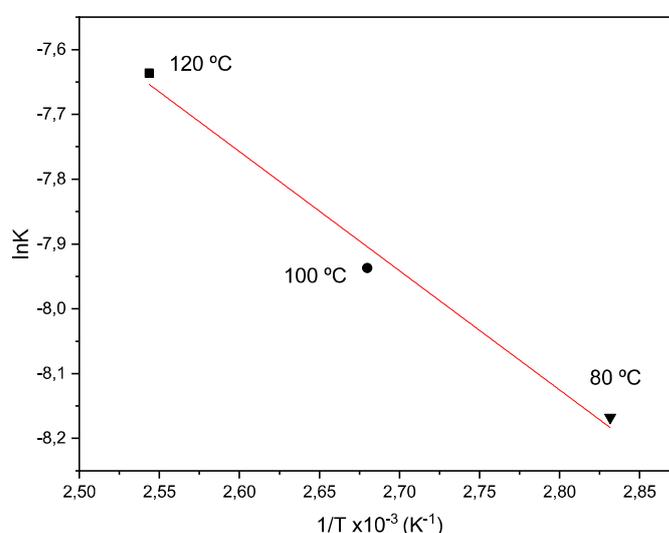


Figura 4.27 – Influência da temperatura na velocidade específica de reação para a esterificação etílica do ácido láurico na presença de catalisador

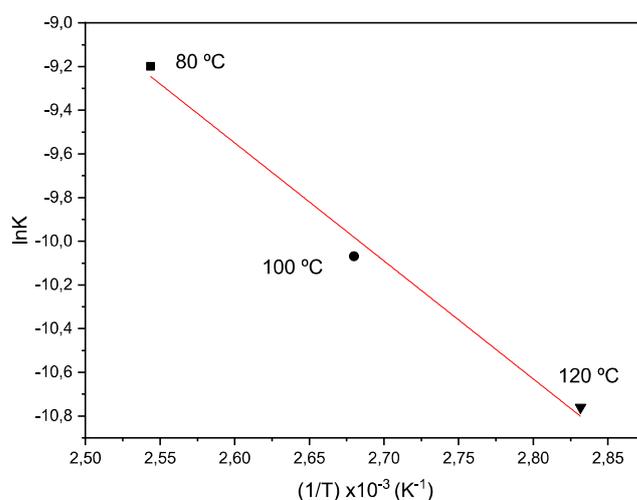


Figura 4.28 – Influência da temperatura na velocidade específica de reação para a esterificação etílica do ácido láurico sem catalisador

Tabela 4.12 – Valores de energia de ativação e coeficiente pre-exponencial das reações de esterificação do ácido láurico com etanol com e sem catalisador.

	Com catalisador	Sem catalisador
Ea (KJ mol ⁻¹)	15,29	44,93
A(h ⁻¹)	2,975	4,5031
Ajuste R ²	0,98	0,99

O modelo obtido para avaliar a influência da temperatura na taxa de reação revelou-se razoável, com R² de 0,9866. Isso significa que a equação obtida consegue explicar 98 % da variabilidade dos dados. Os valores encontrados foram comparados com estudos de esterificação do ácido láurico com etanol reportados anteriormente na literatura. Santos *et al.*, (2016) obteve 41,9 KJ mol⁻¹ sem catalisador e 15,14 KJ mol⁻¹ quando usado um catalisador de troca iônica. Srilatha *et al.*, (2009) encontraram uma energia de ativação de 57,23 KJ mol⁻¹ na esterificação do ácido palmítico na presença de PTA/Nb₂O₅. No trabalho de Srilatha *et al.*, (2010) encontraram uma energia de ativação de 34,4 kJ mol⁻¹ na esterificação de óleo residual na presença de PTA/Nb₂O₅.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSÕES

O óleo de coco (*Cocos nucifera L.*) mostrou-se uma fonte de matéria-prima potencialmente importante para a produção de combustíveis renováveis para a aviação.

A caracterização dos grupos de ácidos graxos obtidos por meio da destilação fracionada sob pressão reduzida da hidrólise básica do óleo de coco demonstrou a presença de compostos de cadeia carbônica de C8 a C14 para F1 e de C12 a C16 para F2, semelhantes ao QAV. Onde para cada 1000 mL de óleo hidrolisado, até 670 mL poderiam ser convertidos a combustível no transporte aéreo e 330 mL também no terrestre.

A caracterização estrutural das amostras PTA suportando em Nb₂O₅ sintetizado pela impregnação úmida em solução de Metanol realizadas por DRX, mostrou os picos característicos do PTA com a carga de 25 %, apresentando maior intensidade quando calcinado a 300 °C, comprovando também que a fase ativa está corretamente dispersa na superfície do suporte.

De acordo com os resultados das análises de TPD-NH₃, verificou-se que o catalisador recebe as características ácidas da fase ativa, diminuindo a acidez fraca do suporte e oferecendo uma acidez alta forte proporcional ao teor de fase ativa impregnada.

Os espectros no infravermelho mostraram as bandas características do catalisador, com um espectro característico formado por quatro bandas consecutivas na região de 600 a 1100 cm⁻¹ indicando a presença dos íons de Keggin do PTA. Verifica-se que com o aumento da temperatura de calcinação (acima de 400°C) as bandas ficam com menor intensidade, isto pela decomposição nos seus respectivos óxidos do PTA.

Com o uso da metodologia do planejamento fatorial para avaliar a influência das variáveis de processo (temperatura, razão molar AG:OH e teor de catalisador) no rendimento em ésteres. O maior rendimento previsto para F1 e

F2 em biocombustíveis de aviação foi de 91 e 88 % respectivamente, correspondente a um teor de catalisador de 15 %, temperatura de 120 °C e relação molar de 11:1.

Os biocombustíveis de aviação produzidos mostraram características físico-químicas semelhantes e algumas melhores aos dados encontrados na literatura para biocombustíveis de ésteres obtidos de diferentes matérias primas. Portanto, este bioproduto é promissor para complementar o setor de combustível aéreo.

Os resultados obtidos dos experimentos da cinética usando o ácido láurico como molécula modelo coincide com o planejamento proposto para a obtenção dos biocombustíveis de aviação a partir dos destilados (F1 e F2), uma vez que a variável que mais influencia a reação é a temperatura e um aumento da relação molar de ácido graxo:álcool de 1:5 não apresenta rendimentos significativamente maiores.

A cinética foi bem descrita pelo modelo pseudo-homeogêneo de primeira ordem, o qual explicou os resultados experimentais com precisão de 98 a 99 % para a reação catalisada e não catalisada.

CAPÍTULO 6.

REFERENCIAS

AHMAD, M. U. **Fatty acids: Chemistry, synthesis, and applications**. UK: Elsevier, 2017.

AIRLINES FOR AMERICA. A4A passenger airline cost index (PACI). 2018.

ALI, S. H. *et al.* Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 12, p. 3197–3217, jun. 2007.

ANP. RESOLUÇÃO Nº 778. **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis**, 2019a.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis**, v. Rio de Jan, 2019b.

ARANTES, A. C. C. Heteropoliácidos como catalisadores em reações de hidrólise de celulose. Dissertação (mestrado em Agroquímica). **Universidade Federal de Lavras**, 2013.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R.; SOUSA, E. DE. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto. **2nd International Workshop-Advances in Cleaner Production. São Paulo-Brazil**, p. 1–10, 2009.

ASTM D1298. Método de ensaio padrão para Densidade, densidade relativa ou gravidade de API de petróleo bruto e produtos de petrolíferos líquidos pelo método de hidrômetro. [s.d.].

ASTM D1655 – 19. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. **Annual Book of ASTM Standards**, p. 1–20, 2016.

ASTM D6304. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. [s.d.].

ASTM D6615 – 15A. Standard Specification for Jet B Wide-Cut Aviation Turbine Fuel 1. **Annual Book of ASTM Standards**, 2015.

ASTM D7566. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing

Synthesized Hydrocarbons. **Annual Book of ASTM Standards**, 2016.

ASTM D93 - 19. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. [s.d.].

ASTM D97 - 17B. Método de ensaio padrão para Ponto de fluidez dos produtos petrolíferos. **Annual Book of ASTM Standards**, 2015.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades electrocrômicas. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 365–367, jun. 1998.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BATISTELLA, C. B. *et al.* Processo de produção de bioquerosene em rota integrada e bioquerosenes assim obtidos. **BR 13 2012 032606 9 E2**, n. Nome do Depositante: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS-UNICAMP (BR/SP), 2014.

BOICHENKO, S.; VOVK, O.; IAKOVLIEVA, A. Overview of innovative technologies for aviation fuels production. **Chemistry & Chemical Technology**, 2013.

BOYDE, S. Hydrolytic stability of synthetic ester lubricants. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 16, n. 4, p. 297–312, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAETANO, C. S. *et al.* Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 10, p. 1996–1999, jun. 2008.

CALIMAN, E. *et al.* Preparation and characterization of H₃PW₁₂O₄₀ supported on niobia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1–2, p. 103–111, jul. 2010.

CARVALHO, R. L. *et al.* Processo de produção de bioquerosene de aviação e composição de querosene de aviação. **PI 1001608-2 B1**, n. Data da Concessão: 11/09/2018. Nome do Titular: PETROLEO BRASILEIRO S.A.-PETROBRAS (BR/RJ), 2014.

CGEE. Biocombustíveis aeronáuticos: Progressos e desafios. 2011.

CHIES, V. Voos Verdes. **Agroenergia em Revista**, v. 7, n. Embrapa Agroenergia, p. 8,9, 2014.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2017.

CREMONEZ, P. A. *et al.* Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1063–1072, mar. 2015.

DAMASCENO, S. *et al.* Selective adsorption of fatty acid methyl esters onto a commercial molecular sieve or activated charcoal prepared from the *Acrocomia aculeata* cake remaining from press-extracting the fruit kernel oil. **AIMS Energy**, v. 6, n. 5, p. 801–809, 2018.

DEVASSY, B.; LEFEBVRE, F.; HALLIGUDI, S. Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 1–10, 1 abr. 2005.

EIA. Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050. **U.S. Energy Information Administration**, 2019.

ERTL, G. *et al.* **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

FAPESP *et al.* Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: plano de ação. p. 60, 2013.

FILLIÈRES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 4, p. 427–432, abr. 1995.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ed. ed. Rio de Janeiro: LTC: LTC, 1999.

GULDHE, A. *et al.* Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1447–1464, jan. 2015.

HARTER, L.; SANTOS, D.; FABRIS, J. Destilação atmosférica do biodiesel derivado do óleo de macaúba ou do palmiste para obtenção da fração de ésteres leves para uso como combustível de aviação. **Química Nova**, 2018.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475–476, 1973.

HONG, T. D. *et al.* A study on developing aviation biofuel for the Tropics: Production process—Experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 74, p. 124–130, dez. 2013.

HOUSHANG, F. *et al.* Surfactant-free hydrothermal synthesis of mesoporous niobia samples and their photoinduced decomposition of terephthalic acid (TPA). **Journal of Cluster Science**, v. 25, n. 2, p. 651–666, 2014.

IEA. Oil Market Report. **International Energy Agency**, 2019a.

_____. World energy model documentation 2019. **International Energy Agency**, 2019b.

INGHAM, B.; TONEY, M. F. X-ray diffraction for characterizing metallic films. *In: Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 3–38.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. **Capítulo XVI, Óleos e gorduras**, p. 589–625, 2005.

IZUMI, Y.; ONAKA, K.; URABE, M. Zeolite, clay, and heteropoly acid in organic reactions. **Angewandte Chemie**, v. 106, n. 21, p. 2316–2317, 3 nov. 1994.

KALTSCHMITT, M.; NEULING, U. **Biokerosene: status and prospects**. Berlin: Springer, 2017.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27–36, 1990.

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 1, p. 171–198, fev. 1998.

KOZHEVNIKOV, I. V. **Catalysts for fine chemical synthesis, catalysis by polyoxometalates**. V. 2 ed. Russia: Wiley, 2002.

_____. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1–2, p. 86–92, 1 fev. 2007.

KUMAR, C. *et al.* The role of niobia location on the acidic and catalytic functionalities of heteropoly tungstate. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 297–304, 2015.

LEÃO, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico. **Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2009.

LI, K. *et al.* Kinetics of the reaction of ethanol and lauric acid catalyzed by deep eutectic solvent based on benzyltrimethylammonium chloride. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 5, p. 1144–1151, 7 maio 2019.

LLAMAS, A. *et al.* Biokerosene from Babassu and Camelina Oils: Production and Properties of Their Blends with Fossil Kerosene. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5968–5976, 20 set. 2012a.

_____. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Fuel**, v. 102, p. 483–490, dez. 2012b.

LOPES, O. F. *et al.* Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, 2014.

LUZ, D. A. *et al.* Estudos físico-químicos do óleo de babaçu bruto (*Orbignya phalerata* Mart.) e de um subproduto da etapa de degomagem do processo de refino. **Cadernos de Pesquisa**, v. 18, n. 3, 2011.

MANDAKE, M. B.; ANEKAR, S. V.; WALKE, S. Kinetic Study of Catalyzed and Uncatalyzed Esterification Reaction of Acetic acid with Methanol. **American**

International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics, v. 3, n. 1, p. 114–121, 2013.

MAURER, S.; KO, E. Structural and acidic characterization of niobia aerogels. **Journal of Catalysis**, v. 135, n. 1, p. 125–134, maio 1992.

NAKAJIMA, K. *et al.* Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4224–4227, 30 mar. 2011.

NUNES, E. C. DE B. Propriedades ópticas e térmicas da oleína de palma. **Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará**, 2008.

OLIVEIRA, C. F. *et al.* Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia☆. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 2, p. 153–161, 15 jan. 2010.

OLIVEIRA, J. P. DE *et al.* Physico-chemical characterization of oily sanitary waste and of oils and greases extracted for conversion into biofuels. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

ORTIZ, M. Criação do Programa Nacional do Bioquerosene como incentivo à sustentabilidade ambiental da aviação brasileira e dá outras providências. **PROJETO DE LEI Nº 6.231 - Diário da câmara dos deputados**, n. REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL, 2009.

PAIVA, E. J. M. *et al.* Kinetics of non-catalytic and ZnL₂-catalyzed esterification of lauric acid with ethanol. **Fuel**, v. 117, p. 125–132, jan. 2014.

PINHEIRO, A. P. *et al.* A influência da hidroxila da cadeia lipofílica na formação e estabilidade da espuma do tensoativo ricinoleato de sódio proveniente do óleo de mamona. **2 ° Congresso Brasileiro de Mamona**, 2006.

PINTO, G. D. C. Bioquerosene a partir do óleo da semente do corço de butiá. **BR 10 2014 014140 5 A2**, n. Data do Depósito: 11/06/2014, 2016.

PONTE, F. A. F. *et al.* Planejamento composto central aplicado a sistema de obtenção de bioquerosene via catálise heterogênea. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 3, p. 418–435, 9 maio 2017a.

_____. Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). **Scientia Plena**, v. 13, n. 8, 25 set. 2017b.

POPE, V. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. **Angewandte Chemie**, v. 96, n. 9, p. 730–730, set. 1984.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUÍZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 10 out. 2016.

RANUCCI, C. R. Transesterificação seguida de destilação para a obtenção de bioquerosene de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), babaçu (*Orbignya phalerata*) e palmiste (*Elaeis guineenses*). **Dissertação (Mestrado) - Em**

Bioenergia UEPG, 2015.

RODRIGUES, K. L. T.; PASA, V. M. D.; CREN, É. C. Kinetic modeling of catalytic esterification of non-edible macauba pulp oil using macroporous cation exchange resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4531–4537, ago. 2018.

SAIFUDDIN, N. *et al.* The Production of Biodiesel and Bio-kerosene from Coconut Oil Using Microwave Assisted Reaction. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 32, n. 1, p. 12039, 2016.

SANTOS, D.; SILVA, C. T.; ALBUQUERQUE, R. V. T. DE. Preparação e caracterização do óxido de nióbio obtido a partir do ácido nióbio ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) por decomposição térmica direta. **Ex. On**, v. 8, n. 2, p. 1–8, 2017.

SANTOS, I. N. *et al.* Biocombustíveis como fonte alternativa de energia na aviação civil: um estudo bibliométrico. **Anais do IX SIMPROD**, 2017.

SANTOS, L. K. DOS *et al.* Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, v. 1, n. 28, p. 178, 31 dez. 2015.

SANTOS, P. R. S. DOS *et al.* Kinetics of ethylic esterification of lauric acid on acid activated montmorillonite (STx1-b) as catalyst. **Fuel**, v. 181, p. 600–609, out. 2016.

SCHAFFER, I.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 1, p. 40–52, 1966.

SCROCCARO, K. I. *et al.* Impregnação do ácido 12-fosfotúngstico em sílica - parte I: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1343–1347, 2012.

_____. Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação. **Tese (doutorado Engenharia e Ciências dos Materiais) UFPR**, 2013.

SHARMA, M.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Kinetics of the esterification reaction between pentanoic acid and methanol catalyzed by noncorrosive cation exchange resin. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 28, n. 1, p. 79–85, 2014.

SILVA, J. Q. DA *et al.* Light biodiesel from macaúba and palm kernel: Properties of their blends with fossil kerosene in the perspective of an alternative aviation fuel. **Renewable Energy**, v. 151, p. 426–433, maio 2020.

SILVA, N. DE L. *et al.* Processo de obtenção de bioquerosene e bioquerosene assim obtido. **C1 0803465-6 F1**, n. Data da Concessão: 09/04/2019. Nome do Titular: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS-UNICAMP (BR/SP), 2011.

SILVA, R. D. D. M. Processo contínuo de produção de bioquerosene a partir do lixo orgânico e outros resíduos de biomassa. **BR 10 2018 071344 2 A2**, n. Data

do Depósito: 17/10/2018, 2018.

SRILATHA, K. *et al.* Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 28–33, ago. 2009.

SRILATHA, K. *et al.* Efficient esterification and transesterification of used cooking oil using 12-tungstophosphoric acid (TPA)/Nb₂O₅ catalyst. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4748–4755, 2010.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 133, n. 2, p. 191–218, dez. 1995.

TIMOFEEVA, M. . Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 256, n. 1–2, p. 19–35, dez. 2003.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. **ChemInform**, v. 35, n. 11, 16 mar. 2004.

TRAKARNPRUK, W. Biodiesel production from palm fatty acids distillate using tungstophosphoric acid- and cs-salt immobilized-silica. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 9, n. 1, p. 37–47, 2012.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319–333, 2016.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. [s.l.] Varela, 2006.

WILSON, G. R. *et al.* Certification of alternative aviation fuels and blend components. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 962–966, 21 fev. 2013.

YAAKOB, Z. *et al.* Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–193, fev. 2013.

ZHANG, C. *et al.* Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: Progress, challenges, and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 120–138, fev. 2016.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, fev. 2003.

CAPÍTULO 7.

ANEXOS

Anexo 1

Cromatograma do padrão interno (C17) e quantificação do rendimento da reação de esterificação.

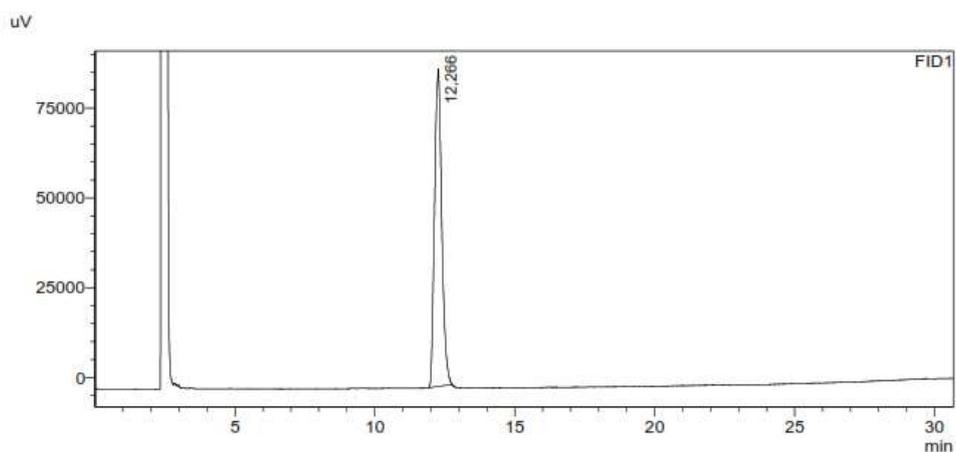


Figura 7.1 – Cromatograma do padrão interno (C17)

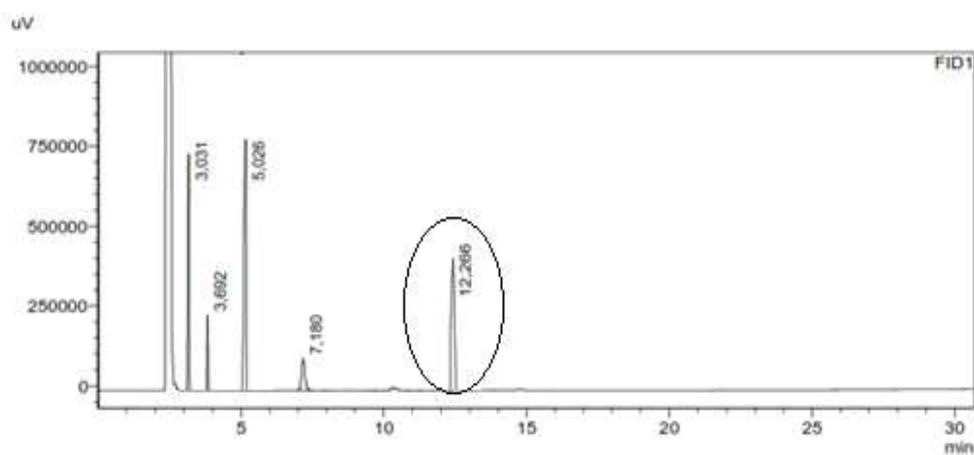


Figura 7.2 – cromatograma do rendimento de F1 com referência do padrão interno

Anexo 2

Tabela 7.1 – Cálculo da cristalinidade e tamanho de cristal para as amostras

PTA				Nióbia				Catalizador			
Angulo	Área		Cristal	Angulo	Área		Cristal	Angulo	Área		Cristal
	Picos	Total			Picos	Total			Picos	Total	
			92,28				80,26				74,44
10,48	21,67088	202,2209	%	22,62	50,47626	333,2436	%	8,82	5,15711	333,1274	%
14,82	5,90474			28,56	76,69457			10,48	6,2421		
18,18	4,37462			36,78	31,33514			22,62	45,89873		
21	15,48225			46,2	18,60785			25,86	8,63965		
23,5	5,7611			50,66	27,30616			28,56	60,81734		
25,86	27,29998			55,32	28,70632			35,18	3,77281		
27,9	4,85376			59,08	11,81394			36,78	24,24646		
29,86	9,70146			64,12	9,78485			46,2	14,33573		
31,74	4,11141			71,16	12,74408			50,66	25,18605		
33,48	3,17033			soma	267,4692			55,32	28,07856		
35,18	17,79476							59,08	8,16828		
38,34	9,25752							64,12	9,42524		
41,3	2,08385							71,16	8,02822		
42,72	2,43017							soma	247,9963		
45,44	5,10873										
46,8	8,05792										
49,32	13,04902										
54,18	12,51289										
60,9	8,78681										
63,04	5,20278										
soma	186,615										

Anexo 3

Cromatograma das matérias primas utilizadas promotores para a produção de bioquerosene.

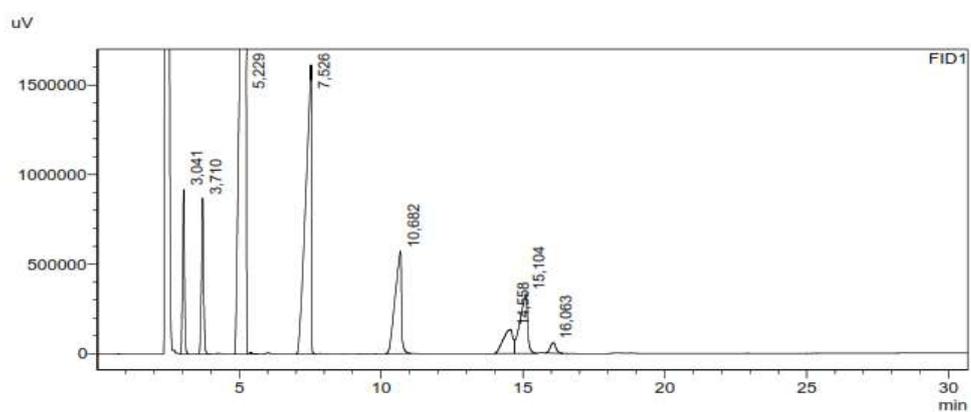


Figura 7.3– Cromatograma da Hidrólise do óleo de coco

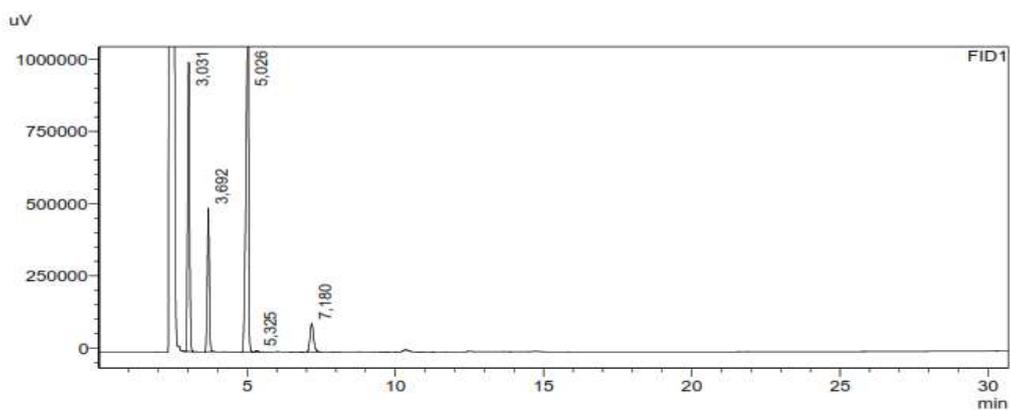


Figura 7.4 - Cromatograma da Fração 1 (F1)

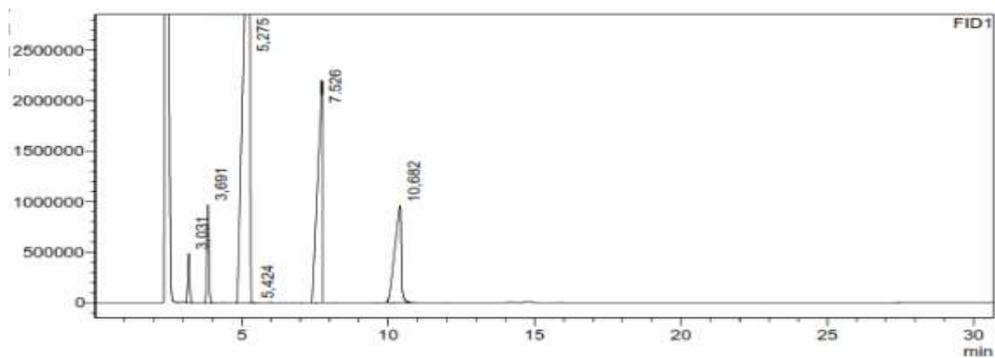


Figura 7.5 - Cromatograma da Fração 2 (F2)

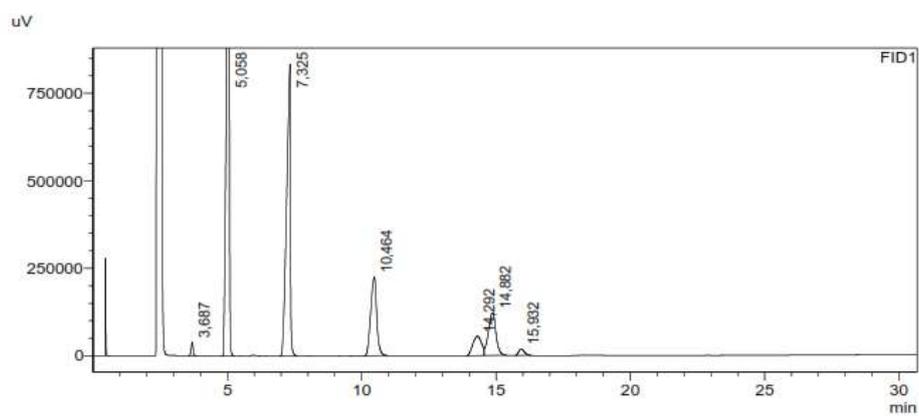


Figura 7.6 – Cromatograma do Resíduo da destilação