

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BLENDA
DE BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE BABAÇU COM QUEROSENE DE
AVIAÇÃO**

RENAN SANTOS BOTELHO

ORIENTADORA: Prof.^a. Dr.^a. SANDRA MARIA DA LUZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: FACULDADE DE TECNOLOGIA

BRASÍLIA/DF: 12/2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

RENAN SANTOS BOTELHO

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BLENDA
DE BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE BABAÇU COM QUEROSENE DE
AVIAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS**

**NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS
MECÂNICAS.**

ORIENTADORA: Prof.^a. Dr.^a. SANDRA MARIA DA LUZ

BRASÍLIA/DF

2020

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE BLENDA
DE BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE BABAÇU COM QUEROSENE DE
AVIAÇÃO**

RENAN SANTOS BOTELHO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA,
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

APROVADA POR:

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria da Luz (UnB-FGA)

Orientadora

Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira (UnB-FT)

Examinador externo

Prof. Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras (UnB-FT)

Examinador interno

BRASÍLIA, 08 de Dezembro de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Renan Santos Botelho

Estudo da cinética de degradação térmica de blendas de bioquerosene de óleo de babaçu com querosene de aviação, Distrito Federal, 2020. (FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2020). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Publicação. Faculdade de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. Pirólise

2. Bioquerosene

3. Análise Térmica

4. Cinética Química

I. FT/UnB

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BOTELHO, R. S. (2020). Estudo da cinética de degradação térmica de blendas de bioquerosene de óleo de babaçu com querosene de aviação. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação, Faculdade de Tecnologia/ Universidade de Brasília, DF.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Renan Santos Botelho

TÍTULO: Estudo da cinética de degradação térmica de blendas de bioquerosene de óleo de babaçu com querosene de aviação.

GRAU: Mestre

ANO: 2020

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Renan Santos Botelho

SMAS Trecho 1, Lote C, Bloco D, Apto. nº602

CEP: 71218-010

renan_cic@hotmail.com

Dedico este trabalho à minha família, aos meus amigos e colegas que o tornaram possível.

*“Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter paciência do
que por qualquer outro talento”.*

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- Primeiramente à Deus, por tornar tudo isso possível;
- À minha família, em especial aos meus pais Eliane e Francisco, pelo amor, compreensão, carinho e por sempre me incentivarem todos os dias;
- Às minhas avós Maria e Odília pelo zelo e dedicação que tiveram comigo durante toda a vida.
- Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado durante toda essa jornada;
- Aos meus colegas de laboratório, em especial a Ívia, a Layse, ao Linconl, a Sayra e a Lays pela ajuda, apoio e por diversas conversas enriquecedoras;
- À minha orientadora Sandra Luz, pela paciência e sabedoria para me guiar no caminho da ciência durante todos esses anos;
- Aos professores da Faculdade de Tecnologia do Campus Darcy Ribeiro - UNB, em especial ao Prof. Carlos Alberto Gurgel pela ajuda e disposição;
- Aos técnicos da Universidade de Brasília que auxiliaram nos ensaios;
- À CAPES, pelo apoio financeiro e pela bolsa que possibilitou a realização do trabalho.
- Ao DPG/UnB pelo auxílio financeiro em apresentações de congresso.
- À FAPDF, pelo apoio financeiro em apresentações de congresso e financiamento do laboratório no qual a pesquisa foi realizada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
2. OBJETIVOS	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
3.1 Relação Entre as Emissões de Gases do Efeito Estufa e Mudanças Climáticas Globais.....	34
3.2 Embate Entre Tecnologias - Querosene de Aviação (QAV) versus Bioquerosene	38
3.3 Técnicas de Produção e Análise do Bioquerosene – Uma Possibilidade de Renovação	46
3.4 Análise Térmica Para Avaliação e Caracterização das Blendas	49
3.5 Análise Cinética Para Avaliação e Caracterização das Blendas	51
4. METODOLOGIA.....	54
4.1 Materiais	54
4.2 Obtenção do biodiesel metílico	55
4.3 Destilação para obtenção das frações leves do bioquerosene.....	56
4.4 Preparação das blendas de bioquerosene / querosene JET-A1	56
4.5 Caracterização das blendas e do bioquerosene e querosene JET-A1 puros por TGA acoplado à FTIR	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Influência no Comportamento de Degradação das Amostras Submetidas a Diferentes Taxas de Aquecimento, Fluxo de Gases e Atmosferas.....	58
5.2 Influência das Alterações nas Taxas de Aquecimento e na Atmosfera com Relação à Variação de Energia das Amostras Durante a Observação de Eventos Térmicos com o Aquecimento.....	75
5.3 Estudo do Efeito das Taxas de Aquecimento e Atmosfera na Liberação de Gases do Combustíveis e Blendas Utilizando o Acoplamento TG-FTIR.....	82
5.4 Análise Cinética das Blendas Para Revelar a Mínima Energia de Ativação do Processo Tendo Como Base a Teoria das Colisões Com Modelos Pré-Determinados	98
6. CONCLUSÕES.....	106
7. REFERÊNCIAS	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades para combustíveis JET-A1 (ASTM D1655).....	30
Tabela 2 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ , atmosfera: ar sintético, vazão: 50 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T – início da degradação dos produtos voláteis;	61
Tabela 3 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão:50 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	64
Tabela 4 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ , atmosfera: ar sintético, vazão:100 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	66
Tabela 5 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão:100 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	68
Tabela 6 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: ar sintético, vazão:50 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	69
Tabela 7 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão:50 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	71
Tabela 8 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: ar sintético, vazão:100 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	72
Tabela 9 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão:100 mL.min ⁻¹ . T _{onset} – início matemático da degradação; T _{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T _{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T _{endset}); T _{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;	74
Tabela 10 – Resultados das curvas de DSC para as amostras de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 na atmosfera de ar sintético. T ₁ : temperatura	

do primeiro pico de degradação; T₂: temperatura do segundo pico de degradação; ΔH: variação de entalpia no segundo pico de degradação.....77

Tabela 11 - Resultados das curvas de DSC para as amostras de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 na atmosfera de nitrogênio. T₁: temperatura do primeiro pico de degradação; T₂: temperatura do segundo pico de degradação; ΔH: variação de entalpia no segundo pico de degradação.....80

Tabela 12 – Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de ar sintético com fluxo de 50mL.min⁻¹.100

Tabela 13 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL.min⁻¹.102

Tabela 14 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de ar sintético com fluxo de 100mL.min⁻¹.103

Tabela 15 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL.min⁻¹.105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões de dióxido de carbono por setor - International Energy Agency (IEA) (1960 – 2013).	36
Figura 2 - Desenho esquemático de torre de destilação de petróleo (cedido por DIAS, Diogo Lopes. "A química do querosene"; Brasil Escola).	39
Figura 3 - Evolução da quantidade de voos realizados no mercado doméstico, 2009 a 2018 (Adaptado do Anuário do Transporte Aéreo, 2018).	41
Figura 4 - Palmeiras de babaçu (Cedido por DoDesign-s).....	45
Figura 5 - Fluxograma da etapa de síntese do processo Fischer-Tropsch – cedido por Antônio Carlos Dalto de Freitas (FREITAS, 2012)	47
Figura 6 - Processo em alta e baixa temperatura e suas características – cedido por Antônio Carlos Dalto de Freitas (FREITAS, 2012)	47
Figura 7 - Esquema simplificado da transformação da cana em açúcar e etanol (figura adaptada).....	48
Figura 8 – Características dos perfis de reação α vs. t para (1) acelerando, (2) desacelerando e (3) sigmoidal – (Cedido por Sergey Vyazovkin).	53
Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção dos resultados do (TGA/DSC) e do FTIR.	57
Figura 10 – Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	60
Figura 11 – Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; fluxo de gás: $50\text{ mL}/\text{min}$	61
Figura 12 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	63
Figura 13 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	65
Figura 14 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; fluxo de gás: $100\text{ mL}/\text{min}$	66
Figura 15 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	67
Figura 16 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	69
Figura 17 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; fluxo de gás: $50\text{ mL}/\text{min}$	70

Figura 18 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão: 50 mL.min ⁻¹ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	70
Figura 19 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: ar sintético, vazão: 100 mL.min ⁻¹ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	72
Figura 20 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: 20°C/min; fluxo de gás: 100 mL/min.	73
Figura 21 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ , atmosfera: nitrogênio, vazão: 100 mL.min ⁻¹ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).	74
Figura 22 – Curvas de DSC das blendas de bioquerosene 10% v.v., bioquerosene 20% v.v., e das amostras de bioquerosene puro e querosene de aviação (JET-A1), na atmosfera de ar sintético: a) fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; b) fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ; c) fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; d) fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ..	76
Figura 23 - Curvas de DSC das blendas de bioquerosene 10% v.v., bioquerosene 20% v.v., e das amostras de bioquerosene puro e querosene de aviação (JET-A1), na atmosfera de nitrogênio: a) fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; b) fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ; c) fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; d) fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ , taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ..	78
Figura 24 – Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: 50 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹	83
Figura 25 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 50 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ . ..	84
Figura 26 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: 50 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹	85
Figura 27 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 50 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹	86
Figura 28 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: 100 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹	87
Figura 29 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 100 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹	88
Figura 30 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: 100 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹	88

Figura 31 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 100 mL.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹	89
Figura 32 – Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ . a) ar sintético; b) nitrogênio.....	91
Figura 33 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ; fluxo de gás: 50mL.min ⁻¹ . a) ar sintético; b) nitrogênio.....	93
Figura 34 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 5°C.min ⁻¹ ; fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ . a) ar sintético; b) nitrogênio.....	95
Figura 35 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 20°C.min ⁻¹ ; fluxo de gás: 100mL.min ⁻¹ . a) ar sintético; b) nitrogênio.	97
Figura 36 – Curvas de cinética química sob a atmosfera de ar sintético:50mL.min ⁻¹ . a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.	99
Figura 37 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de nitrogênio:50mL.min ⁻¹ . a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.	101
Figura 38 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de ar sintético:100mL.min ⁻¹ . a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.	103
Figura 39 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de nitrogênio:100mL.min ⁻¹ . a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.	104

RESUMO

A adoção de um novo combustível para aviação com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂, CH₄ e CO do setor, pode ser um processo complicado. Essas complicações são representadas pelas necessidades estabelecidas na RANP 778 (2019). As instabilidades geradas como perda na potência, diminuição de poder calorífico e adequação aos motores já fabricados são alguns pontos de cuidado. Dessa forma, a solução mais viável, a curto prazo, se dá pela adoção de blendas entre o querosene de aviação (JET-A1) e os bioquerosenes de fonte vegetal.

A utilização de bioquerosene nas blendas demanda um estudo mais detalhado, pois durante a degradação destes, podem ser aferidos dados que não corroborem na sua utilização. As espécies químicas geradas durante a degradação (CO₂, CH₄ e CO) devem ser menos nocivas ou produzidas em menor quantidade e suas características físico-químicas não devem ser alteradas de forma abrupta pela atmosfera as quais estão sendo expostas.

Para o estudo, foi produzido o bioquerosene de óleo de babaçu através de um processo de transesterificação, que após finalizado, foi utilizado na produção de blendas de 10 e 20% v/v com o querosene de aviação JET-A1. As amostras de bioquerosene puro, bioquerosene 10%, bioquerosene 20% e de JET-A1 foram então comparadas através de uma análise térmica de sua degradação.

Nesta análise, foram utilizadas termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As amostras foram submetidas a duas taxas de aquecimento distintas (5 e 20°C.min⁻¹), alteração na atmosfera de ar-sintético para nitrogênio e uma modificação do fluxo de gás dessa atmosfera de 50 para 100 mL.min⁻¹.

Para verificar as espécies encontradas com a degradação, os gases liberados foram analisados no acoplamento TG-FTIR, que fornece através do número de onda das vibrações moleculares o seu perfil.

Os aumentos na taxa de aquecimento provocaram aumento das temperaturas de pico das blendas de cerca de 5% em relação ao JET-A1. A atmosfera inerte provocou aumento na quantidade de resíduos de 1 a 2% em relação a atmosfera reativa. O aumento do fluxo de gases revelou novas espécies químicas pós degradação (CH₃, CH₂ e anéis aromáticos). O aumento das taxas de aquecimento também gerou redução da energia de ativação de 23 a 35% para todas as amostras.

ABSTRACT

The adoption of a new aviation fuel with the objective of reducing the sector's CO₂, CH₄ and CO emissions, can be a complicated process. These complications are represented by the needs established in RANP 778 (2019). The instabilities generated such as loss of power, decreased calorific value and suitability for engines already manufactured are some points of caution. Thus, the most viable solution, in the short term, is the adoption of blends between aviation kerosene (JET-A1) and biokerosenes from biomass.

The use of biokerosene in blends requires a more detailed study, because during their degradation, data that do not corroborate their use can be measured. The chemical species generated during the degradation (CO₂, CH₄ and CO) must be less harmful or produced in less quantity and their physical-chemical characteristics must not be changed abruptly by the atmosphere to which they are being exposed.

For the study, babassu oil biokerosene was produced through a transesterification process, which, after being finalized, was used in the production of blends of 10 and 20% v / v with JET-A1 aviation kerosene. The samples of pure biokerosene, biokerosene 10%, biokerosene 20% and JET-A1 were then compared using a

In this analysis, thermogravimetry (TG), derived thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) were used. The samples were subjected to two different heating rates (5 and 20 °C .min⁻¹), change in the atmosphere from synthetic air to nitrogen and a change in the gas flow of this atmosphere from 50 to 100 mL.min⁻¹.

To verify the species found with the degradation, the released gases were analyzed in the TG-FTIR coupling, which provides the profile through the molecular vibration wave number.

The increases in the heating rate caused an increase in peak blending temperatures of about 5% in relation to JET-A1. The inert atmosphere caused an increase in the amount of residues of 1 to 2% in relation to the reactive atmosphere. The increase in gas flow revealed new chemical species after degradation (CH₃, CH₂ and aromatic rings). The increase in heating rates also generated a reduction in activation energy of 23 to 35% for all samples.

1. INTRODUÇÃO

A economia mundial depende fortemente dos preços do petróleo, e as principais reservas de petróleo estão localizadas em países social e politicamente instáveis, o que causa grandes flutuações nos preços do petróleo e dos produtos petrolíferos (BONASSA et al., 2014). De janeiro de 2003 a julho de 2008, o preço do combustível de aviação aumentou 462%, atingindo US\$ 3,89/ galão. Devido à crise econômica mundial, o preço do combustível de aviação caiu para US\$ 1,26/ galão em fevereiro de 2009, mas desde então, esse preço tem aumentado constantemente, e era de US\$ 3,09 / galão em janeiro de 2012 e em julho de 2019 opera na casa dos US\$ 9,42/ galão, um aumento de mais de 200% (LLAMAS et al., 2012a). Essas flutuações e as previsões futuras muito incertas fizeram com que muitos países tentassem desenvolver um mercado diversificado de combustíveis, menos dependente das importações de petróleo (PRAUCHNER et al., 2017).

Por outro lado, as mudanças climáticas antropogenicamente aprimoradas são agora amplamente aceitas pela comunidade científica (IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Changes, 2007). Sendo assim, nos últimos 20 anos, foram observados consideráveis esforços de política internacional para mitigar os impactos das mudanças climáticas, principalmente através do Protocolo de Quioto, o primeiro acordo global a tratar das mudanças climáticas.

Embora esforços conjuntos tenham sido feitos em muitas áreas por muitos atores, e frequentemente sem o apoio ou envolvimento de alguns dos principais produtores mundiais de gases de efeito estufa (GEE), um setor que até recentemente recebeu atenção regulatória limitada é a indústria da aviação ((ICAO - International Civil Aviation Organization), 2018).

A indústria da aviação mostra estar se preparando para participar do esforço global para diminuir as emissões de GEE e, portanto, está profundamente comprometida com a redução das emissões dos principais poluentes como CO₂, CO e CH₄. A meta atual é o Crescimento Neutro em Carbono (CNG, na sigla em inglês) até 2020 e uma redução de 50% nas emissões líquidas de CO₂ e CH₄ sobre níveis de 2005 até 2050 (CORTEZ et al., 2013). Muitas medidas estão sendo tomadas para que o setor aéreo atinja essas metas. Entre elas estão o uso mais eficiente dos combustíveis com turbinas mais inteligentes, projetos de aviões mais leves, gerenciamento avançado do espaço aéreo e combustíveis menos poluentes (YILMAZ; ATMANLI, 2017).

No Brasil, o Plano de Ações para a Redução das Emissões de CO₂ da Aviação Civil Brasileira está na 3ª edição e promove diversas alterações para que haja uma redução significativa das emissões. De 2016 a 2018 as operadoras do setor no país, conseguiram aumentar a eficiência operacional de maneira a reduzir as emissões de 1.770.828 toneladas de CO₂. Essa eficiência envolve a diminuição do uso dos reversores, um controle maior da necessidade de taxiamento e diminuição da utilização da potência dos motores durante pousos e decolagens (MI; ANAC, 2019).

Essas ações mostram que a indústria tem se preocupado com o destino que o setor tomará no futuro e uma das medidas estudadas é a redução na utilização de combustíveis de origem fóssil.

A indústria da aviação busca desenvolver biocombustíveis que cumpram a tarefa de uma substituição gradual da fonte fóssil. O setor vem adotando a referência da (American Society for Testing and Materials - ASTM) para “drop-in”, significando que combustíveis alternativos, quando misturados com combustível derivado de petróleo em não mais de 50%, cumprem as características mínimas de desempenho do combustível produzido de petróleo utilizado na aviação (SUNDARARAJ et al., 2019).

Apesar de ainda não ser competitivo do ponto de vista econômico, o biocombustível para aviação foi testado em vários voos de ensaio e comerciais de companhias aéreas apresentando resultados satisfatórios (CHIARAMONTI et al., 2014). Esses resultados giram em torno da Tabela 1 que demonstra as propriedades que o JET-A1 deve ter e que devem ser contempladas pelo bioquerosene (KALTSCHMITT; NEULING, 2017).

Tabela 1 - Propriedades para combustíveis JET-A1 (ASTM D1655)

Propriedade	Unidade	Valores Máximos
Densidade a 15°C	[kg/m ³]	775-840
Ponto de ignição	[°C]	38
Ponto de congelamento	[°C]	-47
Ponto final de destilação	[°C]	300
Conteúdo de aromáticos	[vol.-%]	25,0
Teor de enxofre	[massa-%]	0,30

Esforços estão sendo feitos na indústria de aviação para baixar os custos a níveis competitivos em muitas partes do mundo. Os desafios mais importantes incluem aumentar a

escala de produção combinada de matéria-prima com rotas de refino, e melhorar as características de logística e desenvolvimento de aplicações para que os biocombustíveis se tornem economicamente viáveis (BWAPWA; AKASH; TROIS, 2019).

Nem todo biocombustível é uma fonte de energia sustentável. Portanto, os combustíveis devem ser desenvolvidos de acordo com bons critérios de sustentabilidade e de verificação da qualidade para atender às necessidades da indústria da aviação (KALTSCHMITT; NEULING, 2017). Os produtores de algumas espécies utilizadas como matéria-prima podem se beneficiar de uma experiência agrônômica mais necessária e positiva, enquanto outras culturas, apesar de apresentar um bom potencial, ainda precisam demonstrar viabilidade de produção em larga escala (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2009).

Neste momento, nenhuma alternativa pode ser excluída, já que justifica uma cuidadosa seleção das várias opções disponíveis da cadeia de suprimento. Nos últimos anos, muitos pesquisadores, operadores de linhas aéreas e empreendedores de energia se prepararam seriamente e se mostram mais interessados em combustíveis alternativos para aviação (CHIARAMONTI et al., 2014).

A aplicação de combustíveis renováveis será uma tendência inevitável do futuro setor aéreo. Garantir que os combustíveis atendam as metas de emissões, agregados as demais medidas tomadas faz parte do trabalho da comunidade internacional. Atualmente, existem três principais rotas de obtenção do bioquerosene para aviação sendo avaliadas e pesquisadas, são elas: ésteres de ácidos graxos (FAEs, sigla em inglês), jato hidro processado renovável para síntese de querosene parafínico (HRJ-SPK, sigla em inglês) e o jato Fischer-Tropsch para síntese de querosene parafínico (CHIARAMONTI et al., 2014).

No presente trabalho, a metodologia utilizada envolve os FAEs, denominados biodiesel, que derivam da transesterificação dos triglicerídeos e ácidos graxos dos óleos vegetais, animais ou resíduos orgânicos. O biodiesel tem uma vantagem notável, pois é produzido com uma tecnologia disponível e simples, com baixo custo e alta eficiência (PRAUCHNER et al., 2017).

Além disso, o biodiesel também teve grandes desafios para se tornar combustível de aviação devido ao seu baixo poder calorífico e ao alto ponto de congelamento. Ou seja, após sua transformação em bioquerosene ele ainda pode manter características não desejadas. As propriedades do éster dependem do material de partida e dos índices de contaminação da amostra. Este tipo de influência pode causar mau funcionamento das turbinas durante a utilização (NESPECA et al., 2018).

Neste trabalho foram feitos experimentos que possam auxiliar na identificação da influência da atmosfera na produção de gases do efeito estufa, bem como, suas características de estabilidade térmica e a possibilidade de identificação de um modelo de reação mais adequado para estudos da pirólise do bioquerosene. Os estudos típicos para verificação da qualidade e possibilidade de utilização do bioquerosene em substituição ou mistura com o JET-A1, foram desenvolvidos por Gutiérrez, Llamas e Chiaramonti (GUTIÉRREZ et al., 2018), (LLAMAS et al., 2012b) e (CHIARAMONTI et al., 2014). Nestas pesquisas, para atender aos requisitos de especificação, os bioquerosenes foram misturados com combustível de aviação para melhorar suas propriedades de poder calorífico e ponto de congelamento.

Existe uma grande necessidade de modelos abrangentes de pirólise de biocombustíveis que possam prever rendimentos e padrões de evolução de produtos voláteis selecionados em função das características da matéria-prima e das condições do processo (ZHAO et al., 2019). Neste contexto, um analisador termogravimétrico acoplado à análise por infravermelho por transformada de Fourier (TG-FTIR) de produtos em evolução pode fornecer informações úteis para a construção desses modelos na forma de informações cinéticas obtidas sob condições controladas de diferentes taxas de aquecimento e fluxo gás (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Neste trabalho, o acoplamento entre o TG e o FTIR permitiu a obtenção de dados a partir da degradação dos combustíveis em produtos voláteis relevantes durante a pirólise. A análise foi aplicada ao bioquerosene, em suas blends de 10 e 20 % (v/v) com o querosene fóssil JET-A1 e no próprio JET-A1. Foi estudado também, o processo de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, sigla em inglês), onde a injeção contínua de ar sintético ou nitrogênio inicia uma sequência de reações de degradação nas amostras, levando a uma liberação térmica que quebra termicamente o combustível mobilizado antes da passagem para

o FTIR. Além disso, o processo DSC revela os pontos de ocorrência das maiores taxas de liberação de calor nos processos de oxidações que são descritos (KANDIYOTI et al., 2017a).

Para entender os recursos que a pirólise do bioquerosene oferece, esse trabalho, ainda utiliza os estudos cinéticos, que se tornaram uma ferramenta vital para compreensão de como as moléculas se comportam na degradação. Atualmente, a aplicação de técnicas termo analíticas, como análise termogravimétrica (TGA), e sua respectiva derivada termogravimétrica (DTG) em condições não isotérmicas, é popularizada nesse sentido (FASINA; LITTLEFIELD, 2012).

Em resumo, este estudo busca mostrar quais alterações podem ser observadas durante a pirólise das amostras de bioquerosene e suas blendas com JET-A1, quando fatores como taxa de aquecimento, atmosfera e fluxo de gás são alterados. A utilização de um acoplamento do TG-FTIR permitiu visualizar se existe um aumento ou diminuição na quantidade de produtos nocivos na atmosfera e como estes se comportam em função da taxa de aquecimento, em uma atmosfera inerte ou oxidativa.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como foco estudar os efeitos que a degradação térmica tem nas blendas de bioquerosene de óleo de babaçu com querosene comercial (JET-A1). Procura-se entender o que ocorre quando estas forem submetidas a atmosferas, taxas de aquecimento e fluxo de gases diferentes. Pretende-se entender o motivo que leva:

- A alteração da taxa de aquecimento, durante a degradação das amostras, provocar uma diferença nos tipos de moléculas liberados.
- O aumento da taxa de aquecimento fornecer reações mais rápidas.
- A diferenciação encontrada entre os produtos da reação quando ocorre troca entre as atmosferas reativa (ar sintético) e inerte (nitrogênio).
- O aumento do fluxo de gás da atmosfera poder proporcionar alteração na cinética química das reações.
- A existência de uma relação entre a quantidade de bioquerosene na blenda e seu comportamento durante a degradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Relação Entre as Emissões de Gases do Efeito Estufa e Mudanças Climáticas Globais

A preocupação mundial sobre as mudanças climáticas e a dúvida sobre o possível desabastecimento do petróleo têm levado a uma crescente demanda por fontes renováveis de energia. É fato que a utilização de combustíveis fósseis vem auxiliando o ser humano no seu desenvolvimento através dos anos, porém hoje, as quantidades de emissões causadas pelo seu uso desenfreado começam a cobrar o preço. As queimadas, a super frota de veículos, as usinas termoelétricas e o consumismo estimulado são alguns dos fatores que levaram o planeta a situação atual (BARONI, 2015).

Estima-se que se o desmatamento parasse em 100%, mesmo assim, essa medida não seria suficiente para frear o ritmo do aquecimento global (KALTSCHMITT; NEULING, 2017). Segundo Adriano Santhiago, representante do Ministério do Meio Ambiente, para que o aquecimento seja reduzido, todos os países deveriam parar de utilizar combustíveis fósseis, mas para ele essa sensatez provavelmente não será adotada por conta da redução do grau de desenvolvimento que seria observado (ARAUJO, 2014).

Segundo relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), os maiores responsáveis pelas emissões, são pela ordem, os setores de Energia, de Transportes, as Florestas e pôr fim a agricultura que somados, representam cerca de 65% das emissões globais (CGEE, 2010). Como o setor de energia é responsável pela maior parcela de emissões de CO₂, sua descarbonização, oferece vários benefícios, incluindo geração de empregos na área de energias renováveis, melhor acesso à energia com linhas de transmissão mais próximas dos pontos de utilização, desenvolvimento econômico e social pela implementação de novas tecnologias sustentáveis, menor estresse hídrico pela diminuição da necessidade do uso das hidrelétricas e maior resiliência (HONG et al., 2013).

A redução de custos com tecnologia, a modernização da rede e os novos modelos de negócio são oportunidades para transformar os sistemas de energia de maneiras que pareciam improváveis há alguns anos. Para proporcionar a transição do setor de energia, os países precisarão usar suas NDCs (Contribuição Nacionalmente Determinada) para avançar estratégias organizacionais, incluindo maior flexibilidade da rede, planos para lidar com os

ativos existentes de combustíveis fósseis e integração de setores de uso final como edifícios e transportes no setor de energia (BONASSA et al., 2014).

As florestas participam com aproximadamente 10% das emissões de gases de efeito estufa, com um controle adequado, o setor pode se transformar de uma fonte emissora a um sumidouro de carbono. O setor também oferece opções econômicas de remoção de carbono que podem ser implantadas em larga escala. O aprimoramento dos serviços dos ecossistemas florestais fornece benefícios de adaptação e desenvolvimento, essenciais para populações vulneráveis cuja dependência dos sistemas florestais é mais alta (SORIA BALEDÓN; KOSOY, 2018).

As mudanças climáticas vêm prejudicando a produção de alimentos em muitas regiões, devido a perdas de colheitas e à diminuição das oportunidades de emprego. É provável que esses impactos se tornem cada vez mais graves até 2030, colocando em risco a segurança alimentar global e os meios de subsistência de centenas de milhões de pessoas. A agricultura também é a segunda maior fonte de emissões de GEE (ANAC, 2018).

Apesar dos desafios, existem enormes oportunidades para promover práticas agrícolas produtivas, resilientes e inclusivas, que também trazem benefícios de adaptação e alívio. Por exemplo, aumentar a produção agrícola e pecuária por meio da intensificação sustentável pode reduzir as emissões por unidade de alimento produzido e aliviar a pressão sobre as florestas remanescentes no mundo. E o consumo pode ser mais eficiente, reduzindo a perda e o desperdício de alimentos e através da mudança para dietas mais saudáveis e sustentáveis nos países mais ricos (GONDIM et al., 2017).

Com o aumento da demanda, projeta-se que as emissões de transporte sejam de três a seis vezes maiores que os níveis compatíveis com o Acordo de Paris até a metade deste século. No setor de transportes a eletrificação, dos automóveis, a conscientização no aumento do uso do transporte público e uma melhor regularização do setor de fretes podem representar uma queda de 40% nas emissões se bem estruturadas (JOZWIAK; RYBINSKI; JOZWIAK, 2014).

Na Figura 1 pode-se visualizar que os transportes são responsáveis por 20% das emissões globais de gases do efeito estufa (GHG). O aumento absoluto nas emissões incluindo o setor de transporte entre 2000 e 2016 foi mais alto na Ásia (92%), África (84%) e América

Latina (49%), elevados principalmente pelo aumento no número de passageiros e de transporte de mercadorias nessas regiões. O transporte rodoviário é o maior contribuinte dessa parcela, sendo responsável por três quartos das emissões do setor em 2015. As ferrovias representam cerca de 8% do transporte de passageiros e 28% do transporte de mercadorias, enquanto produz 3% das emissões do setor de transportes (LIANG et al., 2013).

As emissões da aviação internacional aumentaram 47% entre 2000 e 2016 e atingiram 523 toneladas (Mt) de CO₂ em 2016; as emissões de remessas internacionais cresceram 33% e atingiram 656 (Mt) de CO₂ no mesmo ano. Juntas, a aviação e a navegação internacionais produzem mais emissões de CO₂ de transporte por ano do que qualquer país do mundo, exceto os Estados Unidos (SUSTAINABLE, 2018).

O setor de aviação internacional permanece isento da tributação de combustível e também recebe subsídios para o projeto e produção de aeronaves e o design e operação de aeroportos. Houveram poucos esforços para reduzir esses subsídios até o momento. Na União Europeia, a indústria da aviação recebe cerca de 3 bilhões de euros em subsídios (CHIARAMONTI et al., 2014).

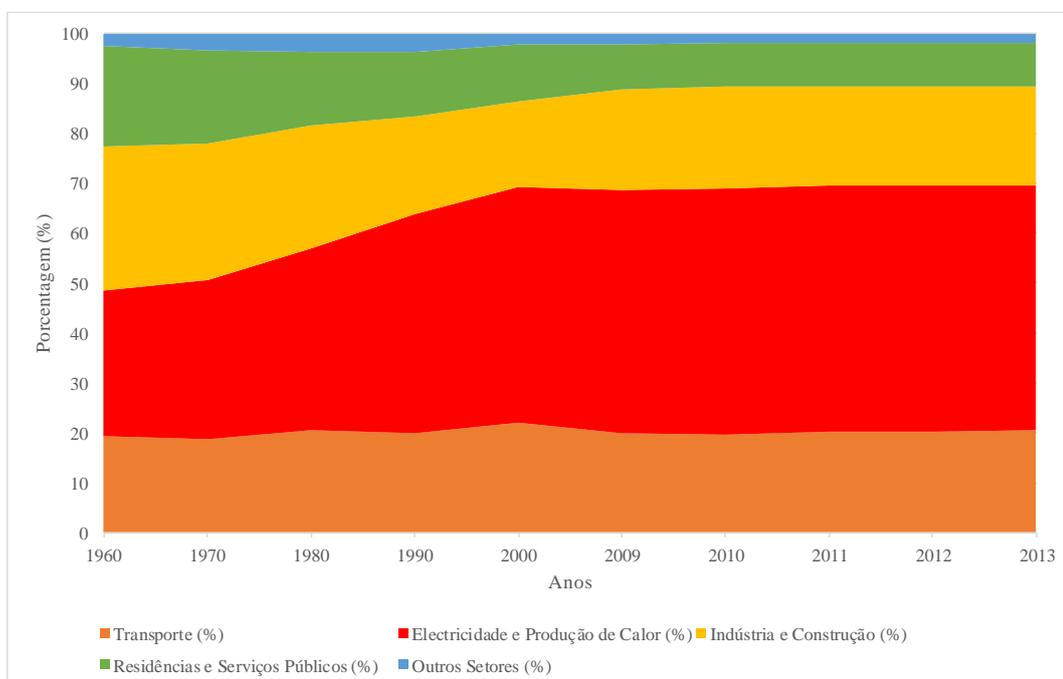


Figura 1 - Emissões de dióxido de carbono por setor - International Energy Agency (IEA) (1960 – 2013).

No entanto, como a indústria está isenta do imposto básico do consumidor e do combustível, os estados membros da União Europeia perdem a receita tributária potencial de 20 a 38 bilhões de euros por ano. Incentivos limitados permanecem para reduzir as emissões em face do aumento da demanda. Embora a participação no Esquema de Redução e Compensação de Carbono para a Aviação Internacional (CORSIA) de 2021 a 2035 seja voluntária, em agosto de 2017, 73 países, responsáveis por quase 88% da atividade de aviação internacional, confirmaram sua intenção de participar ((ICAO), 2018).

A CORSIA exige que as companhias aéreas adquiram compensações para cobrir todos os aumentos de emissões; no entanto, ao estabelecer uma linha de base nos níveis de 2020, espera-se que o CORSIA cubra menos de 30% do total das emissões internacionais de aviação entre 2020 e 2030 ((ICAO), 2018).

A demanda da aviação internacional de passageiros cresceu 145% entre 2000 e 2015, com o crescimento em países não pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – (OCDE) quase 10 vezes maior do que nos países da OCDE. As viagens aéreas representaram 15% da demanda global de passageiros (passageiros-km percorridos) em 2015, com a participação dos países da OCDE aproximadamente o dobro da dos países não pertencentes à OCDE (YILMAZ; ATMANLI, 2017).

A demanda internacional da aviação de carga também aumentou significativamente; desde 2000; a atividade de carga aérea aumentou 65% e deve crescer rapidamente nas próximas duas décadas. O tamanho da frota aérea global aumentou 6% desde 2015, atingindo 25.368 aeronaves em 2017, com o maior crescimento na Ásia (13,9%) e África (7,7%) (PRAUCHNER et al., 2017). A aviação internacional responde por aproximadamente 11% do total de energia usada nos transportes; se a aviação internacional fosse um país, seria o terceiro maior emissor depois da China e dos Estados Unidos (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2009).

Com os dados expostos até o momento, pode se dizer, que a necessidade de implementação de novas fontes não-fósseis no mercado se faz necessária. Essa implementação demanda uma pesquisa de características que devem ser atendidas de forma a manter a segurança de operação durante os voos. O combustível utilizado deverá ser menos poluente e

ainda assim garantir uma queima equivalente ao do JET-A1. Sendo esta a principal característica desenvolvida no trabalho.

3.2 Embate Entre Tecnologias - Querosene de Aviação (QAV) versus Bioquerosene

Quando a necessidade supera o comodismo o ser humano procura novas alternativas isso é observado desde o início da indústria aeronáutica. Aparentemente, uma nova transformação nos ares irá ocorrer, e pensando dessa maneira busca-se o desenvolvimento mais ecológico de uma indústria que há muito, não o faz.

O início do desenvolvimento dos combustíveis de aviação é tão antigo quanto o voo motorizado. É dito que Santos Dumont, contrariando a opinião predominante de que seria muito perigoso utilizar motores a combustão próximos a balões de hidrogênio, empregou com sucesso pequenos motores a gasolina em seus primeiros dirigíveis e posteriormente em seus aeroplanos. Num registro histórico, os idealizadores das primeiras aeronaves não tinham muitas opções de propulsores e os motores a pistão consumindo gasolina ou produtos similares eram praticamente a única alternativa (MOREIRA; SOUZA; CORRÊA, 2018).

Durante praticamente toda a primeira metade do século XX, os propulsores aeronáuticos foram basicamente motores a pistão, sempre a gasolina. Nesse período, particularmente com a evolução dos aviões imposta pelas guerras, foi necessário o desenvolvimento de gasolinas mais especializadas para utilização nos motores aeronáuticos, diferenciadas da gasolina automotiva. Assim foram sendo adotadas especificações progressivamente sofisticadas, considerando as crescentes exigências do mercado aeronáutico e impondo em muitos casos o uso de aditivos (KINNEY, 2017).

Como um marco importante na história do transporte aéreo, após a Segunda Guerra, a partir de esforços simultâneos na Inglaterra e Alemanha, a turbina a gás foi aperfeiçoada a ponto ser adotada em aplicações aeronáuticas. Utilizando um novo combustível, o querosene de aviação (QAV), esse acionador apresentou dentre suas vantagens, uma excelente relação peso/potência e elevado empuxo. Em suas várias versões (jato puro, turbofan, propfan), as turbinas a gás são atualmente os propulsores mais adotados em aeronaves, inclusive nos modernos helicópteros, restringindo-se o uso da gasolina de aviação aos aviões leves e antigos helicópteros com motores a pistão (KINNEY, 2017).

Na Figura 2, é apresentado o esquema básico de separação do petróleo, dado pela destilação que consiste na vaporização e posterior condensação devido à ação de temperatura e pressão sobre os componentes do óleo cru (petróleo), baseada na distinção entre pontos de ebulição. É um método bastante versátil que está amplamente aplicado na indústria e é o principal método de obtenção do combustível aeronáutico.

O querosene de aviação (QAV) é um combustível derivado do petróleo obtido através de um processo de destilação direta que ocorre entre 150 e 300°C. Ele é um hidrocarboneto com estrutura de compostos orgânicos tanto aromáticos como parafínicos, sua cadeia é geralmente composta por uma faixa que varia de 9 a 15 de átomos de carbono. Para que este combustível seja adequado a utilização em turbinas a gás ele deve obedecer a alguns critérios físico-químicos que garantam sua eficiência energética (CHIARAMONTI et al., 2014).

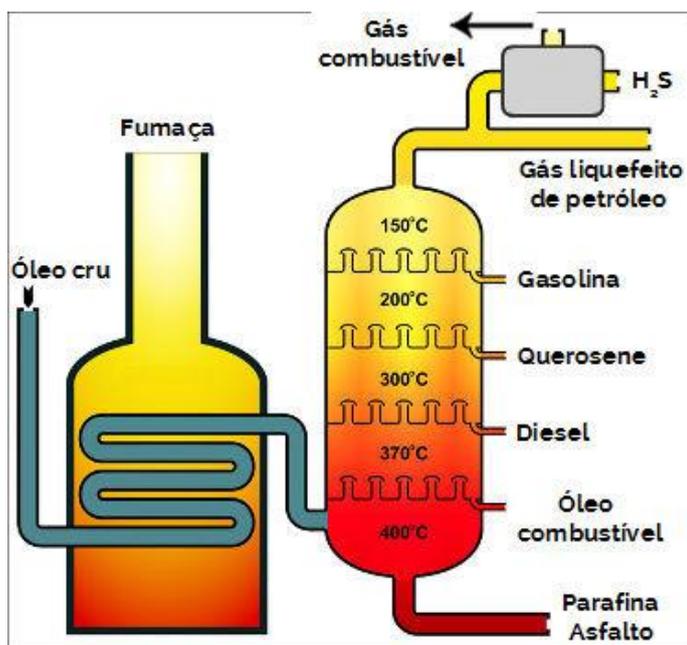


Figura 2 - Desenho esquemático de torre de destilação de petróleo (cedido por DIAS, Diogo Lopes. "A química do querosene"; Brasil Escola).

Aparência, composição, volatilidade, fluidez e estabilidade são alguns desses critérios que podem ser melhor explorados na Resolução N°3 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). No Brasil, existem dois tipos de combustíveis para aviação, aquele conhecido como QAV-1, utilizado na aviação civil, e o QAV-5 para fins militares. A principal diferença entre esses combustíveis está na restrição de compostos leves que podem

ser observados em sua composição garantindo que haja segurança em seu transporte e estocagem (BONASSA et al., 2014).

Como são combustíveis utilizados na aviação eles precisam atender alguns requisitos de qualidade como (ASTM D1655):

- Proporcionar máxima autonomia de voo;
- Proporcionar queima limpa e completa com mínimo de formação de resíduos;
- Proporcionar partidas fáceis, seguras e com facilidade de acendimento;
- Escoar em baixas temperaturas;
- Ser estável química e termicamente;
- Não ser corrosivo aos materiais da turbina;
- Apresentar mínima tendência a solubilização de água;
- Ter aspecto límpido indicando ausência de sedimentos;
- Não apresentar água livre para evitar o desenvolvimento de microrganismos e formação de depósitos que possam obstruir filtros;
- Oferecer segurança no manuseio e estocagem.

Atualmente, porém, esses requisitos estão sendo cumpridos de maneira ineficiente dado o aumento do número de voos na aviação civil e militar. Segundo a Associação Internacional de Transportes Aéreos (IATA), de janeiro de 2010 a janeiro de 2020, está estimado um aumento de cerca de 75% do número de viagens habituais por dia. Só no Brasil de 2009 a 2018 tem-se um aumento de 11,2% no número de voos domésticos (MOREIRA; SOUZA; CORRÊA, 2018).

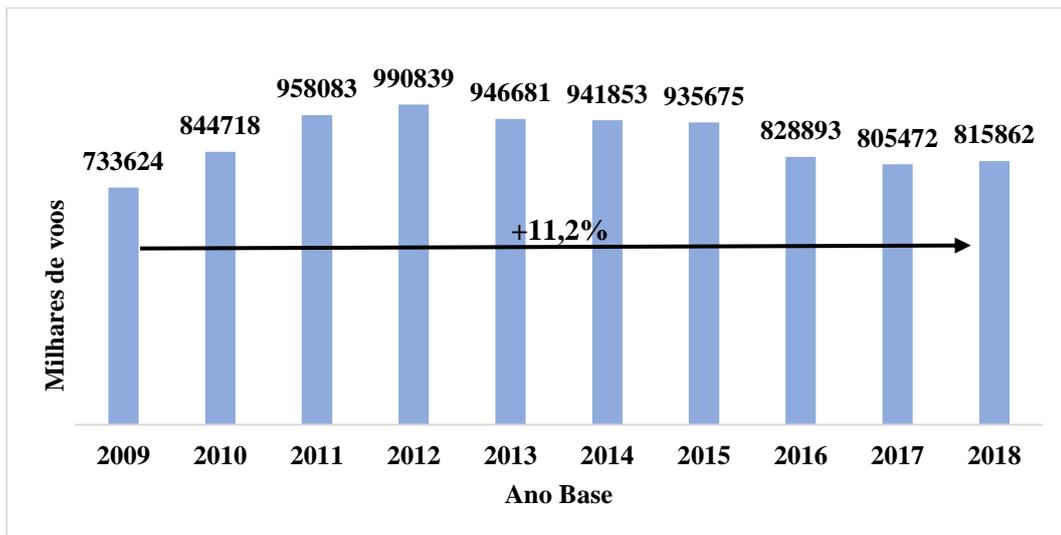


Figura 3 - Evolução da quantidade de voos realizados no mercado doméstico, 2009 a 2018 (Adaptado do Anuário do Transporte Aéreo, 2018).

Como o QAV é o principal impulsionador dessas viagens o aumento da emissão de gases também é observado. Sua queima dá origem a componentes que contribuem com o aquecimento global, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, os hidrocarburetos gasosos e os óxidos de nitrogênio estão entre eles (YILMAZ; ATMANLI, 2017).

Para Stefan Gössling, professor das universidades suecas de Lund e Linnaeus, o setor aéreo ainda contribui de outras formas para o aquecimento global, pois o aumento do vapor d'água, do material particulado, das trilhas de condensação e alterações nas nuvens na atmosfera provocadas pelas aeronaves o fazem crer que esta participação seja de no mínimo 5%. Segundo ele, à medida que cresce a consciência de que é preciso reduzir o dano ecológico tanto individual quanto coletivo, novas tecnologias são desenvolvidas afim de evitar a catástrofe climática (RITCHIE et al., 2020).

Através do avanço tecnológico novos motores foram desenvolvidos, priorizando a eficiência e diminuição das emissões no setor aéreo. Atualmente, as turbinas das aeronaves emitem 20 vezes menos poluentes que na década de 70. As empresas aéreas fazem promessas como a que foi acordada em outubro de 2016, num acordo da ONU, onde 191 países se comprometeram a reduzir as emissões de CO₂ da aviação global até os níveis presentes em 2005 (RITCHIE et al., 2020).

Além de todos os esforços da indústria, pesquisadores buscam combustíveis que sejam menos nocivos ao meio ambiente. O bioquerosene é uma proposta que está sendo bem aceita na comunidade internacional. Segundo um estudo apresentado na RIO+20, o combustível processado da cana-de-açúcar proporciona uma diminuição de até 82% das emissões. Algumas companhias já realizam voos numa proporção de 50% de bioquerosene para 50% de QAV (MOREIRA; SOUZA; CORRÊA, 2018).

O bioquerosene aparece como uma boa alternativa para os problemas citados, a aplicação de combustíveis renováveis será uma tendência inevitável do futuro setor aéreo. Isso trará um grande significado para mitigar a dependência total da aviação de combustível à base de petróleo. Outras vantagens são o estímulo ao desenvolvimento agrícola e a estabilização da socioeconomia doméstica que levam a uma imagem mais limpa da indústria. Cada país ou região, no entanto, possui diferentes condições, recursos e potenciais fontes naturais; portanto, a identificação do processo produtivo adequado e da tecnologia apropriada para os biocombustíveis da aviação são realmente importantes e necessárias (HONG et al., 2013).

Pensando nessa implementação de um bioquerosene que atenda as condições de operação, o Brasil, com sua vasta diversidade de cultura vegetal, iniciou-se pesquisas no desenvolvimento de um combustível que seja competitivo no mercado. A utilização da cana de açúcar, da soja e de outras culturas que possibilitem a produção do combustível vem sendo estudada. Nesse ponto existe um problema no qual as companhias aéreas não podem lidar sozinhas, o combustível é fruto de uma cadeia produtiva que não se desenvolveu plenamente no país, ao contrário do que ocorreu com o biodiesel e o etanol (BONASSA et al., 2014).

Segundo Marcelo Moreira, pesquisador da Agroicone, o Brasil possui diversas vantagens em relação a outros países mais avançados na produção do bioquerosene. No país existe uma área de 177 milhões de hectares de terras em cultivo e uma pequena fração dessa área seria necessária para suprir 10% de todo o bioquerosene consumido aqui. A necessidade de um marco regulatório tanto para produção quanto para a comercialização são outro entrave ao desenvolvimento. Além da cana de açúcar, fonte principal de biocombustíveis no país, outras culturas como a soja, a camélia e o babaçu podem ser exploradas e trazer um desenvolvimento a regiões isoladas do país (ODOEMENE, 2017).

O uso de etanol hidratado como combustível aeronáutico é uma realidade comum no interior do Brasil, que confirma a adequação e o desempenho desse combustível em motores alternativos. Desde 2005, depois de dois anos de desenvolvimento, a Embraer (através de sua subsidiária Indústria Aeronáutica Neiva) produz o Ipanema, um avião agrícola especificamente preparado e regularmente homologado para utilizar etanol hidratado, bem como fornece “kits” para conversão de aviões agrícolas a gasolina para etanol (PRAUCHNER et al., 2017).

Ultimamente, a Embraer está desenvolvendo sistemas flex para motores aeronáuticos juntamente com a empresa Magnetti Marelli, visando atender aviões agrícolas e de pequeno porte com motor a pistão, cuja frota atual no Brasil é cerca de 12 mil aeronaves. Nessas aeronaves, o uso do etanol hidratado permite economia operacional, pois reduz em mais de 40% o custo por quilômetro percorrido e aumenta em 5% a potência útil do motor, levando ao surgimento de empresas especializadas em converter e homologar aviões de pequeno porte para o uso desse biocombustível (CORTEZ et al., 2013).

Nos Estados Unidos, desde 1980 são conduzidas experiências com etanol em aviões: em 1989, a Federal Aviation Administration (FAA) certificou, pela primeira vez, um motor aeronáutico para etanol (Lycoming IO-540, injetado) e, nos anos seguintes, certificou outro motor (Lycoming O-235, carburado) e dois modelos de aviões, o Cessna 152 e o Piper Pawnee (avião agrícola), para o uso de etanol anidro com 5% de gasolina (E95) (YILMAZ; ATMANLI, 2017).

Apenas com os esforços desenvolvidos durante os anos 1980 para a introdução de biocombustíveis na matriz energética brasileira; em 1976, o professor João Roberto Barbosa e sua equipe desenvolveram, fabricaram e homologaram, no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), uma pequena turbina a gás, concebida para ser utilizada como unidade aerotransportável para partida (em solo) da aeronave AT-26 Xavante, da Embraer (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2009). Experimentalmente, essa turbina operou com etanol com sucesso, entretanto, por sua baixa densidade energética, o etanol apresenta limitadas perspectivas para substituir o querosene de aviação.

Em 1977, pesquisadores do Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia, da Universidade Federal do Ceará, liderados pelo professor Expedito Parente, propuseram a

produção de um novo combustível renovável que pudesse substituir o querosene de aviação, que denominaram Prosene, mediante a transesterificação de óleos vegetais, processo hoje amplamente utilizado no Brasil para a fabricação de biodiesel (CGEE, 2010).

Naquela oportunidade foi construída uma planta piloto com capacidade de mil litros por dia e foram testadas diversas matérias-primas, como óleos de soja, de babaçu, de amendoim, de algodão, de colza, de girassol, de dendê, entre outros, bem como foi ajustada a especificação do produto final. No final de 1982, o “bioquerosene” para aviões a jato foi considerado pronto e tiveram início os testes em turbinas em bancada no CTA, em São José dos Campos, cujos resultados levaram a homologação do Prosene. No dia 23 de outubro de 1983, Dia do Aviador, um turboélice, abastecido com o Prosene, decolou de São José dos Campos e sobrevoou Brasília, comprovando pioneiramente a possibilidade de utilizar biocombustíveis em modernos propulsores (CGEE, 2010).

Durante os testes foi constatada uma compreensível perda de potência da aeronave, da ordem de 10%, devida ao menor conteúdo energético do Prosene frente ao querosene de aviação ((MME), 2017). Outro problema tecnológico relatado foi a menor estabilidade térmica do biocombustível, o que poderia ser resolvido com uso de aditivos (REYNOL, 2007). Com a retração dos preços do petróleo a partir de 1985, esse projeto foi descontinuado, mas sua concepção permanece vigente nas propostas recentes de produzir um biocombustível para turbinas aeronáuticas a partir de ésteres de óleos vegetais. Nesse sentido, o próprio professor Parente tem defendido o querosene vegetal produzido em bases similares ao biodiesel.

Na atualidade, em escala global, os biocombustíveis com potencial para substituir o querosene de aviação são essencialmente obtidos a partir de óleos vegetais tratados em processos termoquímicos (craqueamento catalítico), ou transesterificados de forma convencional e ajustados para as especificações aeronáuticas e, em cenários ainda incertos, os produtos de processos fermentativos avançados (RANUCCI, 2015).

Além das matérias-primas que vem sendo utilizadas de amplamente na produção de biodiesel no Brasil e no exterior, como soja, palma e sebo, outras fontes de óleo vegetal têm sido propostas nos estudos e testes em curso, em especial para a produção dos biocombustíveis destinados ao uso em turbinas aeronáuticas, como pinhão manso, babaçu, falso linho ou camelina e algas. Os principais fatores que justificam o interesse nessas culturas são a

produtividade potencial e a possibilidade de cultivo em terras marginais, bem como a composição em termos de óleos graxos (RANUCCI, 2015).

Nativa na região de transição entre a caatinga e a floresta amazônica o babaçu (Figura 4) é uma palmeira grande com tronco de até 20 metros de altura e de 22 a 44 centímetros de diâmetro. Tem folhas que chegam a 8 metros de comprimento, seus cachos apresentam vasta quantidade de “frutos” que podem chegar a 720 unidades com peso variando de 90 a 240 gramas por unidade, destes frutos com sementes oleaginosas e comestíveis se extrai um óleo (representa cerca de 7% do peso do fruto), que é empregado na alimentação e detém potencial para a produção de biocombustíveis (MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2012).



Figura 4 - Palmeiras de babaçu (Cedido por DoDesign-s)

Os principais componentes do óleo do babaçu são ácidos graxos saturados: 50% ácido láurico (12 C), 20% ácido mirístico (14 C) e 11% ácido palmítico (16 C), sendo um óleo mais leve que a maioria dos óleos vegetais e mais adequado a produção do bioquerosene. Ainda que o óleo de babaçu de origem a um biodiesel de alta qualidade, com alto índice de cetano e boa estabilidade a degradação, suas características de escoamento a baixas temperaturas são piores que produtos de igual peso molecular, mas com níveis mais elevados de insaturação (MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2012).

Embora os babaçuais sejam um importante recurso natural e a sua exploração extrativista seja fonte de subsistência para muitos brasileiros, ocupando milhões de hectares do território nacional, as informações agronômicas sobre essa palmeira são escassas quanto aos aspectos produtivos, pragas e doenças, que são dados fundamentais para promover seu uso em bases econômicas. Observações similares poderiam ser feitas sobre outras palmeiras

de bom potencial, como a macaúba (*Acrocomia aculeata*) e o licuri (*Syagrus coronata*), que devem merecer mais atenção (MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2012).

3.3 Técnicas de Produção e Análise do Bioquerosene – Uma Possibilidade de Renovação

Atualmente existem diversas técnicas para a produção do bioquerosene, dentre elas estão os processos químicos como a transesterificação e o hidrocraqueamento catalítico; os processos termoquímicos, utilizadores de biomassa lignocelulósica, inicialmente gaseificada, com posterior produção de hidrocarbonetos líquidos; e aquele proveniente de processo bioquímico, utilizando leveduras ou bactérias modificadas, capazes de processar açúcares e produzir hidrocarbonetos (RANUCCI et al., 2018).

Nos processos termoquímicos, o craqueamento catalítico consiste de uma decomposição térmica na presença de hidrogênio e de um catalisador, com a finalidade de eliminar os produtos oxigenados e obter como produtos uma mistura de hidrocarbonetos, os quais posteriormente serão submetidos a um processo de destilação onde obtém-se os compostos com frações similares aos encontrados no QAV (ARAUJO, 2014).

Ainda tratando dos processos termoquímicos, na gaseificação e síntese catalítica, a biomassa é submetida a temperaturas extremamente elevadas (~1000°C) promovendo assim a quebra das moléculas presentes, obtendo como resultado o gás de síntese (mistura de CO, H₂, CO₂ e vapor d'água). Então os gases são purificados e podem ser utilizados para a síntese de hidrocarbonetos líquidos, geralmente através de um processo de Fischer – Tropsch (Figuras 5 e 6) empregando catalisadores com ferro e cobalto que com um ajuste bem desenvolvido no fluxo podem resultar em hidrocarbonetos presentes no combustível de aviação (NAIK et al., 2011).

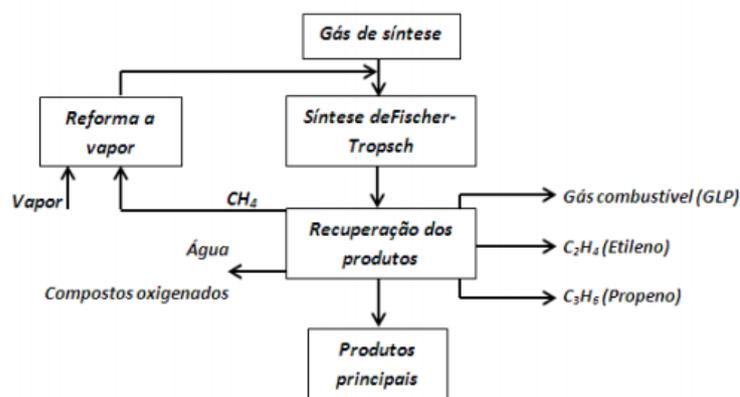


Figura 5 - Fluxograma da etapa de síntese do processo Fischer-Tropsch – cedido por Antônio Carlos Dalto de Freitas (FREITAS, 2012)

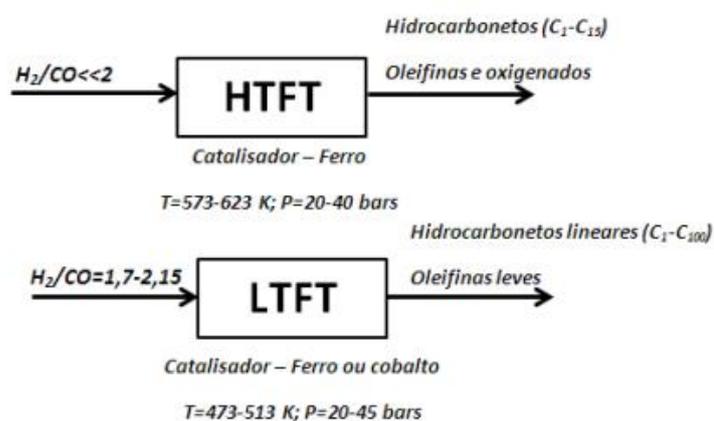


Figura 6 - Processo em alta e baixa temperatura e suas características – cedido por Antônio Carlos Dalto de Freitas (FREITAS, 2012)

Pelas rotas bioquímicas os processos de conversão de açúcares em hidrocarbonetos utilizando leveduras geneticamente modificadas, produzem isoprenóides ao invés de etanol, como o farneseno e o pineno, que após hidrogenados, apresentam boas características como combustível. Dependendo da rota utilizada para obtenção pode se obter frações iguais as presentes no QAV como foi observado pela empresa americana LS-9 que utilizou bactérias modificadas e obteve tais frações (CHIARAMONTI et al., 2014).

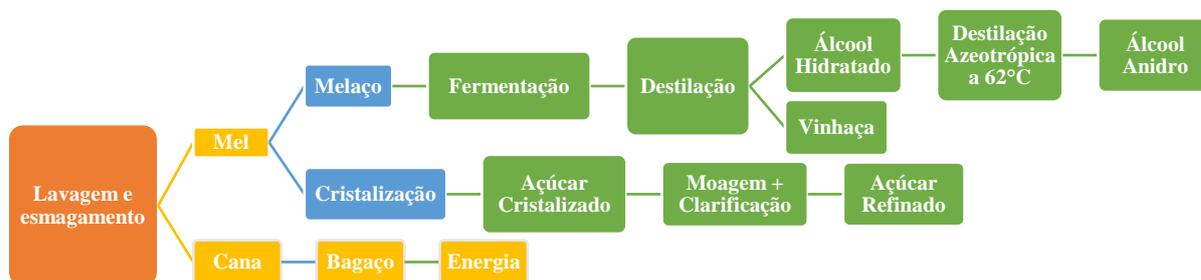


Figura 7 - Esquema simplificado da transformação da cana em açúcar e etanol (figura adaptada)

Já nos processos químico-físicos emprega-se rotas químicas para conversão dos óleos vegetais em ésteres pela reação de transesterificação seguida da separação das frações mais leves por destilação. A reação de transesterificação é um método relativamente mais simples quando comparado com as outras alternativas. É a mais utilizada, por ser considerada menos onerosa, é também muito aplicada na produção de biodiesel (MANUAL et al., 2008).

Essa reação consiste na mistura de um álcool, preferencialmente de baixo peso molecular, com um óleo vegetal ou gordura animal. Também conhecida como alcoólise, a reação de transesterificação pode ocorrer na presença ou ausência de catalisador. Ela ocorre de forma mais rápida em presença de álcool de baixo peso molecular, como metanol e etanol. Para a produção do bioquerosene, considerando as especificações necessárias para o uso aeronáutico, é necessária uma etapa posterior de purificação e separação das frações mais leves, semelhantes à faixa de destilados correspondentes ao querosene fóssil (GUTIÉRREZ et al., 2018).

A reação de transesterificação sofre influências diversas das variáveis atreladas ao processo, dentre elas: a agitação, o tempo e a temperatura da reação, a concentração do catalisador, quantidade e qualidade da matéria-prima, concentração do álcool utilizado, entre outras (LLAMAS et al., 2012c). O processo mais utilizado atualmente emprega a transesterificação metílica na presença de catalisadores homogêneos básicos.

Foi proposto um combustível alternativo ao QAV que consiste na mistura do querosene de aviação comercial com ésteres metílicos de pinhão manso e óleos residuais, obtidos na esterificação/transesterificação. As características obtidas confirmaram que o

biocombustível com 10 e 20% do volume de ésteres metílicos tem propriedades físico-químicas semelhantes ao combustível usado em aeroportos (BAROUTIAN et al., 2013).

Em outro experimento foi produzido bioquerosene a partir de óleo de babaçu e camelina, onde foram avaliadas suas propriedades em blendas com querosene fóssil nas proporções de 5, 10 e 20%. Na síntese do bioquerosene, primeiramente realizaram a transesterificação homogênea básica e então separaram as frações leves por destilação fracionada à vácuo, sendo estas parcelas então misturadas ao QAV. Ensaio foram realizados em termos de densidade, viscosidade cinemática a -20°C, poder calorífico e estabilidade oxidativa. Verificou-se que as misturas do QAV com os biocombustíveis de camelina e babaçu na proporção de até 10% em volume, encontram-se dentro dos parâmetros de operação estabelecidos pela ASTM (LLAMAS et al., 2012a).

Tendo como base os estudos já realizados, a procura por fontes de combustível que estão separadas da origem fóssil constrói pilares que condicionam a um desenvolvimento de novas possibilidades de pesquisa e desenvolvimento na produção do bioquerosene. Tais estudos, porém, necessitam de aprofundamento e análise para que apresentem resultados satisfatórios tanto no âmbito da qualidade dos produtos, quanto na questão de sua eficiência na substituição total ou parcial dos combustíveis fósseis.

3.4 Análise Térmica Para Avaliação e Caracterização das Blendas

As técnicas de análise térmica têm como função determinar algumas propriedades da substância seja ela física ou química, ou de seus produtos de reação, e é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas etc (KANDIYOTI et al., 2017b).

A Termogravimetria (TGA ou TG) trata-se de uma técnica em que a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da

temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo) (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Dentre as aplicações mais usuais tem-se:

- Calcinação e torrefação de minerais; e
- Corrosão de materiais em várias atmosferas; e
- Curvas de adsorção e desadsorção; e
- Decomposição de materiais explosivos; e
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas; e
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante); e
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; e
- Destilação e evaporação de líquidos; e
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis; e
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas; e
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; e
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade; e
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários; e
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética; e
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis; e
- Taxas de evaporação e sublimação.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura programada(SPECIFIC; CAPACITY; VALUES).

A radiação infravermelha utilizada no FTIR por outro lado, pode ser utilizada de maneira bastante interessante principalmente na química orgânica na faixa que compreende as micro-ondas e a luz visível (WAKO; RESHAD; GOUD, 2018). É fácil perceber que mesmo uma molécula simples pode ter uma interpretação bastante complexa de seu espectro. A química orgânica tira vantagem dessa complexidade ao comparar espectros conhecidos com aqueles nunca antes observados (RASLAVIČIUS et al., 2018).

Uma identificação de pico a pico é uma excelente maneira de identificar a correlação existente entre as amostras. Apesar de que essa identificação pode ser bastante dificultada, pois embora o espectro infravermelho seja uma característica de toda a molécula alguns grupos de átomos dão origem a espectros muito próximos quase idênticos que são muito difíceis de visualizar independente da estrutura da molécula (BWAPWA; AKASH; TROIS, 2019).

Tais dificuldades também são encontradas em bandas próximas a região da impressão digital, onde existe uma grande concentração de moléculas que são liberadas e tem frequências muito próximas necessitando de maior precisão para serem observadas (RASLAVIČIUS et al., 2018).

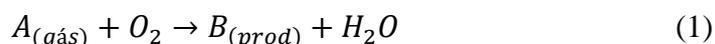
3.5 Análise Cinética Para Avaliação e Caracterização das Blendas

As técnicas de análise da cinética química de reações buscam verificar as velocidades nas quais as reações químicas ocorrem permitindo o posterior avanço ou atraso das mesmas para determinados comportamentos (QUIROGA, 2016). Permitem determinar também qual mecanismo de reação (quais os estados do sistema durante a reação) ocorrem neste dado processo. Nem sempre é possível chegar ao mecanismo real, sendo necessária a pesquisa científica (NICOLAU et al., 2018).

Este processo de conhecimento do mecanismo permite futuras alterações e sua otimização. A análise, porém, apresenta algumas variáveis que alteram tanto a velocidade quanto o mecanismo final. O catalisador, pode alterar a velocidade sem alterar o equilíbrio, o aumento da temperatura propicia a transferência de calor por difusão, que acarreta alterações no mecanismo da reação. A concentração de reagentes altera a probabilidade de colisões entre os reagentes em reações homogêneas (GHASSABZADEH; DARIAN; ZAHERI, 2009).

Para obter a velocidade e o mecanismo de uma reação os dados obtidos na análise térmica podem ser utilizados. Os dados da TGA e da DTG podem ser analisados para obter os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos componentes. O mecanismo de reação predominante da decomposição térmica também pode ser determinado a partir de dados de TGA / DTG. O processo primário de degradação na combustão pode ser representado pela

seguinte reação (Equação 1) quando tratado em meio natural (GHORASHI; LEE; KUNDU, 1993):



Tal processo, no entanto não é descrito de maneira tão resumida quando observado em atmosfera inerte por não apresentar equacionamento definido (VYAZOVKIN et al., 2011).

Uma expressão geral para decomposição não isotérmica pode ser observada como a que se segue na Equação 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

onde, k é a constante cinética de Arrhenius e α é a variação fracionária da massa devido à decomposição térmica, apresentada na Equação 3:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

onde, m é a massa instantânea da amostra, m_0 é a massa inicial e m_f é a massa final da amostra.

A dependência do processo da taxa de conversão pode ser expressa por uma variedade muito grande de modelos de reação, $f(\alpha)$. Deve-se lembrar que a maioria desses modelos é específica para as reações de estado sólido. Ou seja, eles podem ter uma aplicabilidade muito limitada ao interpretar a cinética da reação que não envolve nenhuma fase sólida (VYAZOVKIN et al., 2011).

No aquecimento, antes que a reação comece, uma substância cristalina sólida pode derreter ou uma substância amorfa sólida pode passar pela transição vítrea, de modo que, em ambos os casos, a reação ocorra na fase líquida (QUIROGA, 2016).

Embora haja um número bem grande de modelos de reações, todos eles podem ser reduzidos a três tipos majoritários: acelerando, desacelerando e sigmoidal (às vezes também chamado de autocatalítico) como pode ser observado na Figura 8:

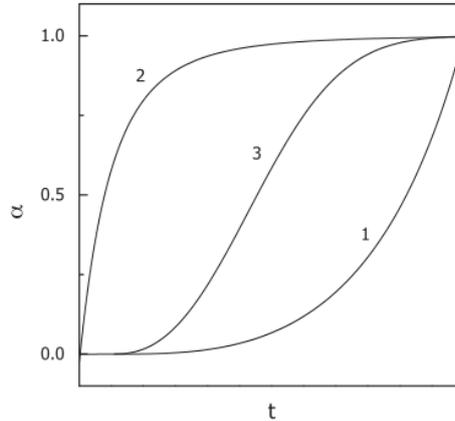


Figura 8 – Características dos perfis de reação α vs. t para (1) acelerando, (2) desacelerando e (3) sigmoideal – (Cedido por Sergey Vyazovkin).

Neste trabalho, os modelos observados são todos autocatalíticos, eles representam processos cujos estágios inicial e final demonstram, respectivamente, os comportamentos de aceleração e desaceleração, de modo que a taxa do processo atinja seu máximo em algum valor intermediário da extensão da conversão (VYAZOVKIN et al., 2011).

A função da taxa de conversão que descreve tal modelo pode ser descrita pela Equação 4 de Avrami-Erofeev que promove um exemplo típico de reações autocatalíticas.

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n} \quad (4)$$

Onde n é a ordem de reação a qual baseia-se na literatura e será mantida como $n=1$, pois se trata do processo de degradação do querosene (WAKO; RESHAD; GOUD, 2018). A constante de taxa cinética, k , é função da temperatura do sistema e é escrita como se segue na Equação 5:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

onde, A e E_a (kJ) são o fator pré-exponencial e a energia de ativação do combustível respectivamente, e T é a temperatura absoluta. Substituindo a Equação 5 na Equação 2 obtém-se a Equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Para análises TG realizadas sob taxa de aquecimento constante ($\beta = dT / dt$), a conversão pode ser expressa como a função da temperatura. No entanto, a temperatura depende do tempo de aquecimento. Dessa forma a Equação 7 descreve o procedimento:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (7)$$

Das equações (7) e (6), obtém-se a Equação 8,

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

No modelo cinético $f(\alpha)$ é uma expressão algébrica relacionada a um modelo físico que descreve a cinética da reação no estado gasoso. Como não há um modelo de reação estimado para este trabalho deu-se preferência ao uso de um método iso-conversional, onde a taxa de reação só depende da conversão e da temperatura.

O método de Friedman é um método diferencial que pode ser obtido ao se tomar o logaritmo natural de ambos os lados da Equação 8 o que resulta na Equação 9.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Onde, a energia de ativação E_a é obtida da regressão linear da curva $\ln(\beta d\alpha/dT)$ vs $1/T$.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

O óleo de babaçu (100% puro, prensado e refinado) foi obtido da Regia Bothanic. O querosene de aviação (JET-A1) utilizado nas blendas foi obtido no Aeroporto Internacional de Brasília – Juscelino Kubitschek da própria BR Distribuidora sem aditivos. Os demais reagentes são encontrados comercialmente e não foram purificados antes da utilização. O metanol (99,8% de pureza) é de qualidade sintética e foi obtido junto à OCS Química, bem como o hidróxido de potássio (KOH – 85% de pureza) usado como catalisador para a reação de transesterificação de óleos crus.

Para obter o bioquerosene de babaçu seguiram-se algumas etapas: primeiro o processo de síntese do biodiesel etílico a partir do óleo de babaçu foi feito usando a metodologia desenvolvida por Alberto Llamas (LLAMAS et al., 2012a). Essas etapas seguiram: transesterificação; separação de ésteres de glicerina; e destilação fracionada presentes no subitem 4.2. Seguida de uma nova destilação no evaporador rotativo ligado a uma bomba de vácuo para produzir as frações leves do bioquerosene no subitem 4.3.

4.2 Obtenção do biodiesel metílico

O processo de síntese do biodiesel etílico a partir do óleo de babaçu é dado por um processo de transesterificação. Foi realizado com 300g de óleo, previamente aquecido em banho maria no evaporador rotativo (Fisatom 801) em balão de evaporação de 1000 mL a uma temperatura constante de 50°C. A temperatura foi verificada com termômetro (BILBOS – BL 101), obedecendo-se as condições de reação de 0,8% em massa de catalisador em um tempo de processamento de 60 minutos.

O metanol e o KOH foram misturados em um béquer de 500 mL até a completa solubilização do catalisador, adicionou-se a mistura ao óleo dentro do evaporador. Neste momento, iniciou-se a síntese mantendo a mistura no balão na temperatura de 50°C a 200 rpm.

Finalizada a reação de transesterificação, a mistura passou por um processo de destilação a pressão reduzida. Foi ligada ao evaporador uma bomba de vácuo (Suryha 12CFM – 80155.006) por 15 minutos, para remoção do álcool em excesso.

Em seguida, a mistura éster-glicerina foi transferida para um funil de bromo de 250 mL, onde ficou em repouso por 12 horas. Obteve-se duas fases: a superior contendo biodiesel e a inferior glicerina. As fases foram colocadas em béqueres de 200 mL.

O biodiesel metílico de óleo de babaçu foi lavado inicialmente com água destilada a 50°C. A segunda lavagem foi realizada com solução de H₃PO₄ (85% de pureza) 0,5 M da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. e as demais com água destilada a 50°C. O quantitativo de lavagens foi estabelecido pelo monitoramento do pH da água de lavagem (pHmetro Quimis – Q400 RS) que deve permanecer em torno de 7, idêntico ao da água destilada, indicando desta forma a completa neutralização do catalisador.

Completada a etapa de lavagem, deixou-se a mistura (biodiesel/água) em repouso em um funil de decantação por 20 min., a fim de promover a completa separação das fases.

4.3 Destilação para obtenção das frações leves do bioquerosene

O biodiesel produzido no processo de transesterificação do óleo de babaçu foi transferido adequadamente para o balão de aquecimento do evaporador rotativo (Fisatom 801) que quando conectado a bomba de vácuo (Suryha 12CFM – 80155.006) se torna um destilador, o balão com o conteúdo foi acoplado ao destilador de maneira que uma fração da sua superfície ficou acomodada sobre a água contida no banho-maria.

Ligou-se uma mangueira com água corrente de baixo fluxo a serpentina no interior do evaporador. A destilação iniciou-se logo que a fonte de aquecimento da manta, o fluxo de água e a bomba de vácuo foram acionados. As condições de destilação foram: balão (1) sob rotação de 50rpm e pressão de 8 cmHg, incremento linear da temperatura com o tempo até a faixa de 90°C, incremento irregular da temperatura até atingir a marca de 127°C, manutenção dessa temperatura por 20 min.

Observou-se a formação das primeiras frações de bioquerosene na marca de 90°C e o corte ocorreu a 127°C. O querosene apresentou um rendimento de 71,3% em peso em relação ao biodiesel de babaçu e 18,8% em peso de uma fração de fundo.

4.4 Preparação das blendas de bioquerosene / querosene JET-A1

Foram preparadas blendas contendo 10 e 20% v/v de bioquerosene/ querosene. As blendas foram preparadas em balões volumétricos de 25 mL. Para a mistura de 10% em volume, foram colocados 2,5 mL de bioquerosene e, em seguida, o restante do volume foi completado com JET-A1 até o menisco. O mesmo procedimento foi usado para preparar a mistura de 20%, mas agora a quantidade de bioquerosene foi de 5 mL e, em seguida, o volume até 25 mL do balão foi preenchido.

Estas proporções foram estabelecidas para prever uma incorporação progressiva desse combustível renovável nos combustíveis de aviação.

4.5 Caracterização das blendas e do bioquerosene e querosene JET-A1 puros por TGA acoplado à FTIR

Para a caracterização das blendas através do (TGA/DSC) foi utilizado o equipamento da TA Instruments Q600 acoplado ao FTIR Nicolet 10 da Thermo Fisher. Foram ajustados os parâmetros de temperatura final, taxa de aquecimento, fluxo de gás da atmosfera e se esta seria de ar sintético ou nitrogênio para cada amostra.

Os resultados foram obtidos variando-se os parâmetros citados de forma que agrupassem o maior número de informações sobre cada amostra. O fluxograma da Figura 9 descreve o processo da amostra de bioquerosene puro que foi repetido também para a blenda de bioquerosene 10%, 20% e para o JET-A1 puro, totalizando 32 resultados.

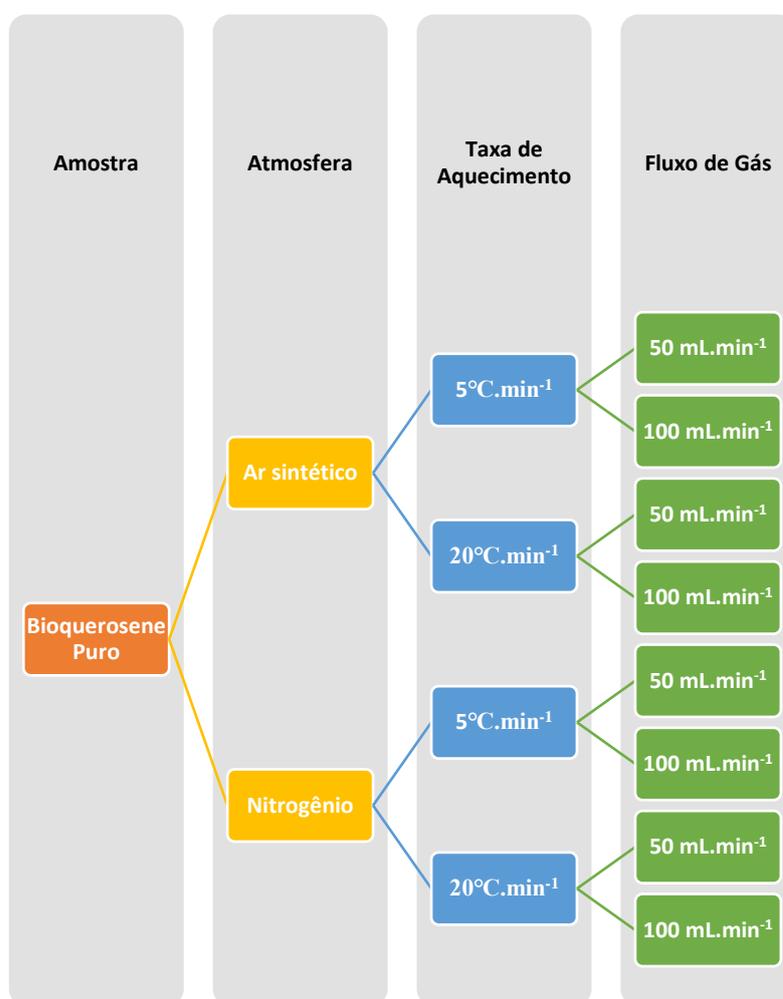


Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção dos resultados do (TGA/DSC) e do FTIR.

A temperatura final para todas as amostras foi estipulada em 300°C para dar maior homogeneidade entre os resultados. Os cadinhos utilizados no Q600 para esses experimentos

foram os de alumina por apresentarem menor interação com as substâncias utilizadas. A massa das amostras foi medida no próprio equipamento nunca ultrapassando 10 mg. O gás proveniente do (TGA/DSC) era então transferido por uma linha aquecida (200°C) até o FTIR, passando por uma célula de fluxo TGA-IR pré aquecida em 230°C onde era submetido a análise infravermelha.

Os gases analisados resultaram em espectro recolhidos a cada minuto. Cada espectro é constituído de 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} num intervalo que compreende de 4000 a 400 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência no Comportamento de Degradação das Amostras Submetidas a Diferentes Taxas de Aquecimento, Fluxo de Gases e Atmosferas.

Neste estudo, foram verificadas as alterações causadas no comportamento de degradação das amostras dos combustíveis e blendas, ao se utilizar diferentes parâmetros com o aumento de temperatura. Algumas perguntas importantes sobre esses efeitos são: O que as modificações na taxa de aquecimento (5 e 20°C.min⁻¹), fluxo dos gases (50 e 100 mL.min⁻¹) e também a mudança de atmosfera entre ar sintético e nitrogênio podem revelar? Existe relação entre essas alterações e o pico de degradação? A atmosfera influencia na velocidade de degradação das amostras? O que pode ser visto de diferente quanto à estabilidade térmica ao se modificar o fluxo de gases?

Segundo (WAKO; RESHAD; GOUD, 2018), a utilização de ar sintético ou oxigênio ou nitrogênio representa a busca por objetivos distintos. Quando se utiliza oxigênio o objetivo é quantificar exatamente a quantidade de uma espécie orgânica adsorvida em um substrato (isto é, um óxido inorgânico resistente ao calor) queimando totalmente a espécie orgânica. Em um gás inerte como o nitrogênio, muitos compostos orgânicos se decompõem formando carbono sólido, que pode sublimar parcialmente a altas temperaturas (~1000°C).

Para (ALKHATIB, 2015), o motivo para a utilização de oxigênio seria a busca para estudar uma reação de degradação a altas temperaturas e qual a influência da concentração de oxigênio nestes casos. Para os estudos de combustão, o ar sintético é mais utilizado, pois é mais barato e menos corrosivo em sua configuração experimental.

Ainda segundo (ROCCOURT et al., 2007), o nitrogênio é utilizado para isolar os efeitos da degradação e evitar reações de degradação enganosas que podem afetar os dados.

Tendo as considerações iniciais, deste capítulo, como basilares para uma boa compreensão dos resultados, ficam evidenciadas que as alterações propostas no trabalho (taxa de aquecimento, atmosfera e fluxo de gás) tornam o estudo das curvas de TG/DTG muito importantes para uma compreensão mais aprofundada de como o combustível proposto irá se degradar dentro de diferentes situações.

Observando as curvas presentes na Figura 10 para as amostras de bioquerosene puro, querosene puro (JET-A1) e suas blendas nas proporções de 10 e 20% v/v sob a atmosfera de ar sintético, podemos constatar alguns fatos. Primeiramente, nota-se que na blenda de 10% v/v (a) que a degradação ocorre de maneira bastante rápida sendo iniciada ainda em temperatura ambiente (25°C) e tendo seu pico um pouco acima dos 100°C, com uma finalização do processo próxima dos 125°C. Esse comportamento não se repete na blenda de 20% v/v (b), pois a degradação não é tão rápida, finalizando depois dos 150°C, embora se inicie também na temperatura ambiente, se prolonga um pouco mais fazendo com que seu pico aparece numa temperatura mais alta (~115°C).

Olhando para o bioquerosene puro (c), o comportamento mais uma vez se modifica, demonstrando um processo ainda mais lento, finalizado próximo dos 180°C, com um platô mais largo com dois picos (~140°C e ~180°C), o que sugere um componente como o CO₂ na degradação se comparado as amostras anteriores. No JET-A1 o comportamento é bastante similar ao da blenda de 10% v/v, sendo observada uma queda mais acentuada depois de atingido o pico (~115°C).

Observa-se que cada amostra apresenta um perfil de curvas diferente, contudo, a amostra de bioquerosene puro e sua blenda de 20% v/v com JET-A1 apresenta duas regiões distintas. A região que compreende de 125 a 160°C em c) é dita por (GUTIÉRREZ et al., 2018) como sendo uma região de degradação de ésteres metílicos de cadeia leve (metanoato de metila, etanoato de vinila, entre outros) e a região posterior de 160 a 185°C é referente à degradação dos ésteres de cadeia média (benzoato de etila). Em b) observa-se o mesmo fenômeno porém em uma escala menor por conta da proporção de bioquerosene (BWAPWA; AKASH; TROIS, 2019).

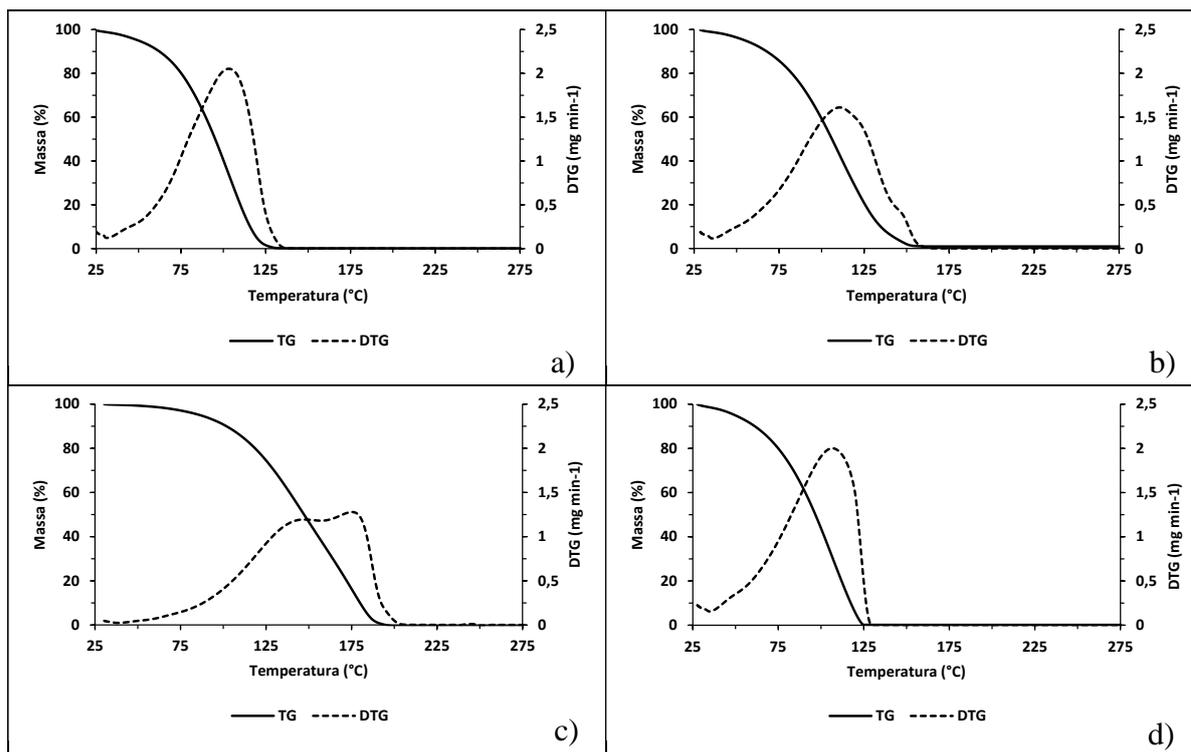


Figura 10 – Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Em (FONSECA et al., 2007) é dito que o comportamento das curvas a) e d) mostra que a volatilização das amostras ocorre em um único estágio suave e contínuo, diferente do que é visto em b) e c) onde existe a presença de dois estágios referentes a quantidade maior de frações pesadas dos ésteres presentes no bioquerosene. Este, ainda cita a possibilidade de alguns fenômenos estarem sendo mascarados pelo uso da atmosfera de ar sintético, devido ao não conhecimento de sua composição e possíveis interações com ar sintético diferente do que ocorre com a atmosfera inerte.

A Figura 11 compara as amostras nas atmosferas reativa e inerte mostrando uma diferença entre o início e o fim da degradação em cada caso. O pico da blenda de 10% que na atmosfera reativa estava em $103,93^{\circ}\text{C}$ passa para $101,68^{\circ}\text{C}$ o que representa um decréscimo de 3% na temperatura. Observando as demais curvas, existe uma diminuição das temperatura de pico que gira em torno de 1%. É notável também que o pico da blenda de 10% ultrapassa o do JET- A1 na atmosfera reativa e fica abaixo do mesmo na inerte.

Na Tabela 2 podem ser observados os resultados obtidos das análises de TG / DTG das amostras de bioquerosene 10%, bioquerosene 20%, bioquerosene puro e JET-A1.

Tabela 2 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); T – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	55,60	106,87	129,26	0,16	39,57
Bioquerosene 10%	54,33	103,63	143,83	0,17	34,77
Bioquerosene 20%	50,68	100,84	161,63	0,92	33,15
Bioquerosene puro	85,33	175,46	195,08	1,01	42,32

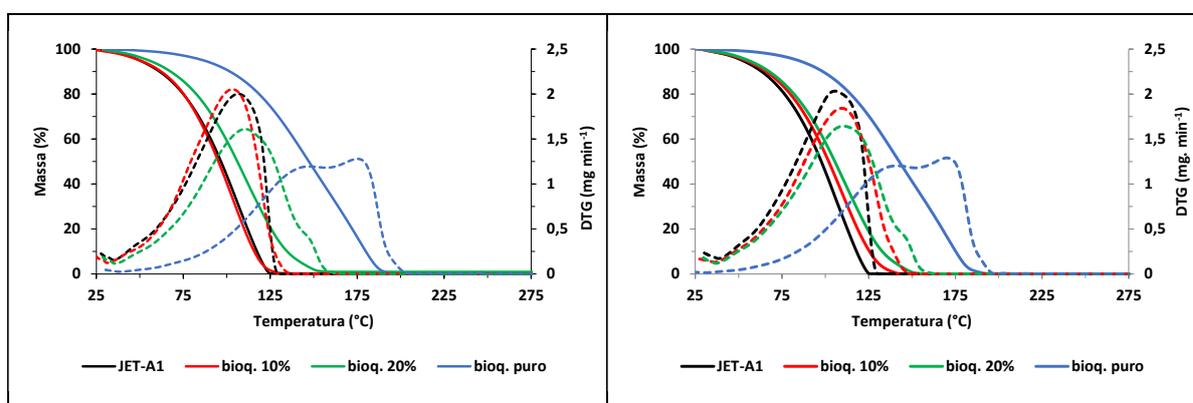


Figura 11 – Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; fluxo de gás: $50\text{ mL}/\text{min}$.

Os resultados apresentados na Tabela 2, mostram que a adição de bioquerosene puro ao querosene de aviação causa uma diminuição da temperatura onde ocorre o pico de degradação, como é observado JET-A1 ($106,87^{\circ}\text{C}$) > Bioq. 10% ($103,63^{\circ}\text{C}$) > Bioq. 20% ($100,84^{\circ}\text{C}$). Ele provoca um aumento da temperatura de finalização do processo JET-A1 ($129,26^{\circ}\text{C}$) < Bioq. 10% ($143,83^{\circ}\text{C}$) < Bioq. 20% ($161,63^{\circ}\text{C}$) além, de aumentar também, a quantidade de resíduos ao fim da degradação.

Segundo a literatura (KÖK; ACAR, 2006), uma reação que ocorre até os 400°C é chamada de degradação de baixa temperatura (LTO), e esta, é aquela presente no experimento que tem sua degradação completa na faixa entre 200 e 300°C. Geralmente, esta reação de degradação produz quantidades pequenas de dióxido de carbono, aldeídos, cetonas e peróxidos. Por serem combustíveis extremamente voláteis, as amostras, têm sua degradação térmica iniciada já a temperatura ambiente em torno de 25 °C (KOK; ÖZGÜR, 2013).

É interessante notar que apesar de a proporção de bioquerosene ser maior na blenda de 20% v/v, sua temperatura de degradação é menor do que aquela observada no JET-A1, isso segundo (WON et al., 2016), se deve a uma possível cadeia de hidrocarbonetos que se associou de maneira mais termicamente ativa. Aparentemente é um fenômeno bastante complexo e não ocorre como regra dado que para ser utilizado como bioquerosene, essa fração destilada deve apresentar em sua composição ésteres metílicos de cadeias semelhantes ao do JET-A1 (C8 a C16).

Os compostos apresentam estabilidade térmicas distintas (T_{onset}), que foram determinadas por extrapolação da linha de base horizontal a 1% de degradação com a sua interseção a tangente traçada no início da inflexão descendente da curva de peso (WAN NIK; ANI; MASJUKI, 2005). Essa perda de massa inicial observada com um pequeno desvio no início das curvas de DTG se deve principalmente a volatilização de ésteres metílicos com baixo peso molar. A discrepância na quantidade final de resíduos se deve a inconsistências ligadas ao grau de agrupamento das moléculas quando submetidas a altas temperaturas (KOK; ÖZGÜR, 2013).

Quando são observadas as temperaturas de pico o bioquerosene puro apresenta a maior temperatura entre elas por conta da maior quantidade de frações pesadas ($C > 16$) presentes no composto (DAGAUT; GAÏL, 2007). É possível notar pelas curvas de TG que a degradação das amostras não revela alguns eventos que estão ocorrendo que são visualizados no DTG. Na Figura 10, as curvas em b) e c) revelam distorções da linha base que representam dois picos de degradação muito próximos que são comuns em todos os testes realizados até que existe a alteração da taxa de aquecimento.

A Figura 12 revela as curvas obtidas nas mesmas condições da Figura 10, porém neste ensaio mudou-se a atmosfera para nitrogênio para obter um efeito comparativo entre as amostras em diferentes atmosferas.

Os efeitos causados por essa alteração podem ser visualizados na Tabela 3, onde na atmosfera inerte há um aumento de 3% da T_{onset} e uma redução de 1% de T_{pico} em relação ao JET-A1. Apresenta também, uma menor quantidade de resíduos ao final do experimento que não chega a 1% se comparada ao combustível fóssil. A $T_{degradação}$ é um caso a ser explorado, pois a depender da quantidade de frações leves na amostra, podem surgir resultados diferentes mesmo em condições idênticas (ABU-BAKAR; MOINUDDIN, 2012).

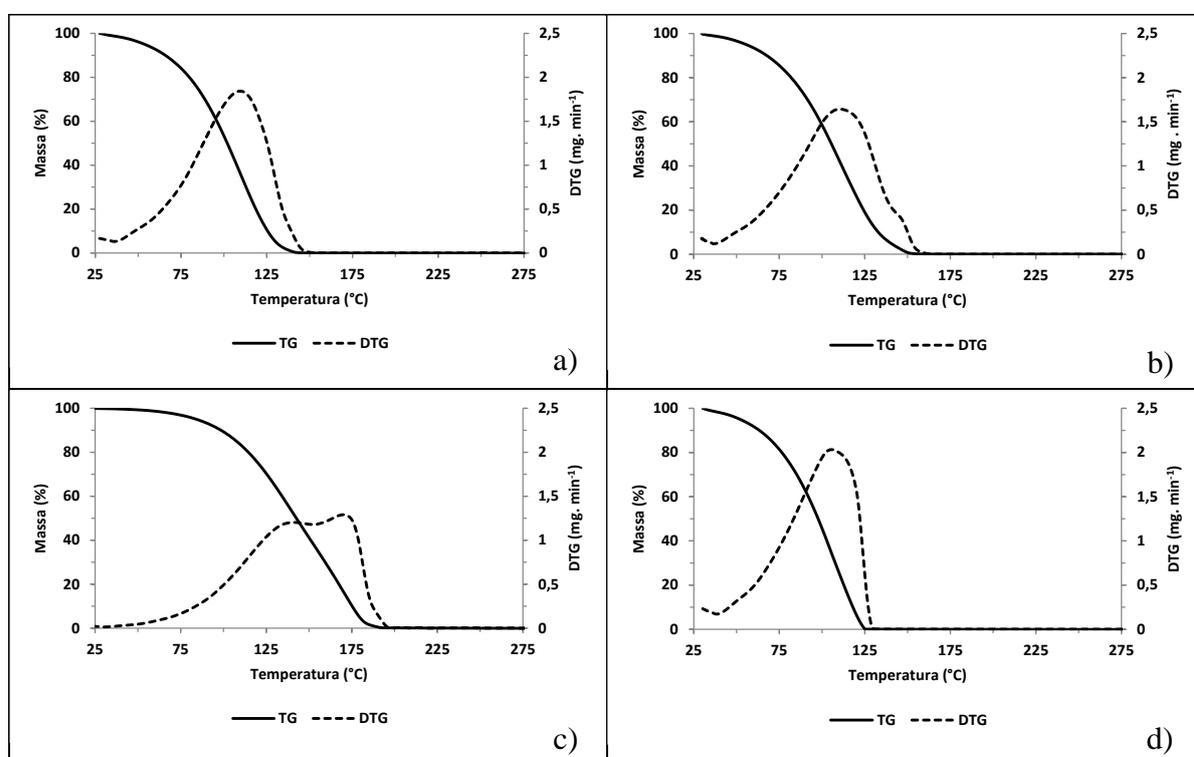


Figura 12 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Outro ponto observado ao olhar para as curvas comparadas na Figura 11, é de que a atmosfera inerte torna o processo de degradação mais prolongado, fazendo com que haja uma temperatura de finalização do processo mais alta em torno de 2 a 4%, quando comparada com a atmosfera reativa.

É certo, também que, a atmosfera inerte provoca um deslocamento do pico da blenda de 20%, fazendo com que seu pico crie uma espécie de alinhamento com a blenda de 10% e com o JET-A1.

Tabela 3 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	58,73	105,86	125,56	0,06	43,28
Bioquerosene 10%	56,59	101,68	148,48	0,00	41,35
Bioquerosene 20%	53,47	100,66	161,39	0,06	40,73
Bioquerosene puro	81,93	169,95	195,01	0,13	45,74

Ao comparar as curvas da Figura 10 com a Figura 12 nota-se que estas apresentam mesmo comportamento com um leve deslocamento para a esquerda quando se trata da atmosfera inerte. Isso revela que a atmosfera inerte tem um tempo de reação maior que o ar sintético fazendo com que a estabilidade térmica das amostras diminua em cerca de 4% (TEIXEIRA et al., 2011).

Nota-se que na comparação das Tabelas 2 e 3 as alterações presentes em T_{onset} são pertinentes a diminuição da estabilidade térmica dos componentes, mas é interessante notar que a quantidade de resíduos na atmosfera inerte é quase 1% menor que na reativa. Fato esse dito por (KOK; ÖZGÜR, 2013) como sendo devido a não formação de alguns óxidos ao final do processo em meio inerte.

A estabilidade térmica está ligada as estruturas químicas dos componentes das amostras, óleos com alta proporção de ácidos graxos insaturados tendem a serem menos instáveis do que os saturados (WAN NIK; ANI; MASJUKI, 2005). É notável também, que ao se adicionar o bioquerosene ao JET-A1 existe uma queda na temperatura inicial de degradação ($T_{\text{degradação}}$) nas blendas em relação ao combustível fóssil. É observado também que ao mudar

a atmosfera o bioquerosene puro aumenta de maneira contundente sua ($T_{degradação}$) (42,32 para 45,74 °C) quando sai do ar sintético para o nitrogênio.

Nas temperaturas onde ocorre o fim dos processos químico-físicos (T_{endset}) é notável que o aumento na quantidade de bioquerosene na blenda torna o processo mais estável, ou seja, há um incremento do número de reações que são realizadas por conta de uma maior quantidade de ésteres metílicos presentes nas blends (NICOLAU et al., 2018).

As temperaturas (T_{onset}) podem ser utilizadas para indicar a resistência dos ésteres presentes nas amostras a degradação térmica. É observado que quanto maior a quantidade de bioquerosene na blenda menor é a temperatura de início da sua degradação. Logo, observando o que está representado nas Tabelas 2 e 3 pode-se dizer que as blends com maior quantidade de bioquerosene são menos termicamente resistentes do que o JET-A1 até que se encontra um limiar onde a situação se inverte (NICOLAU et al., 2018).

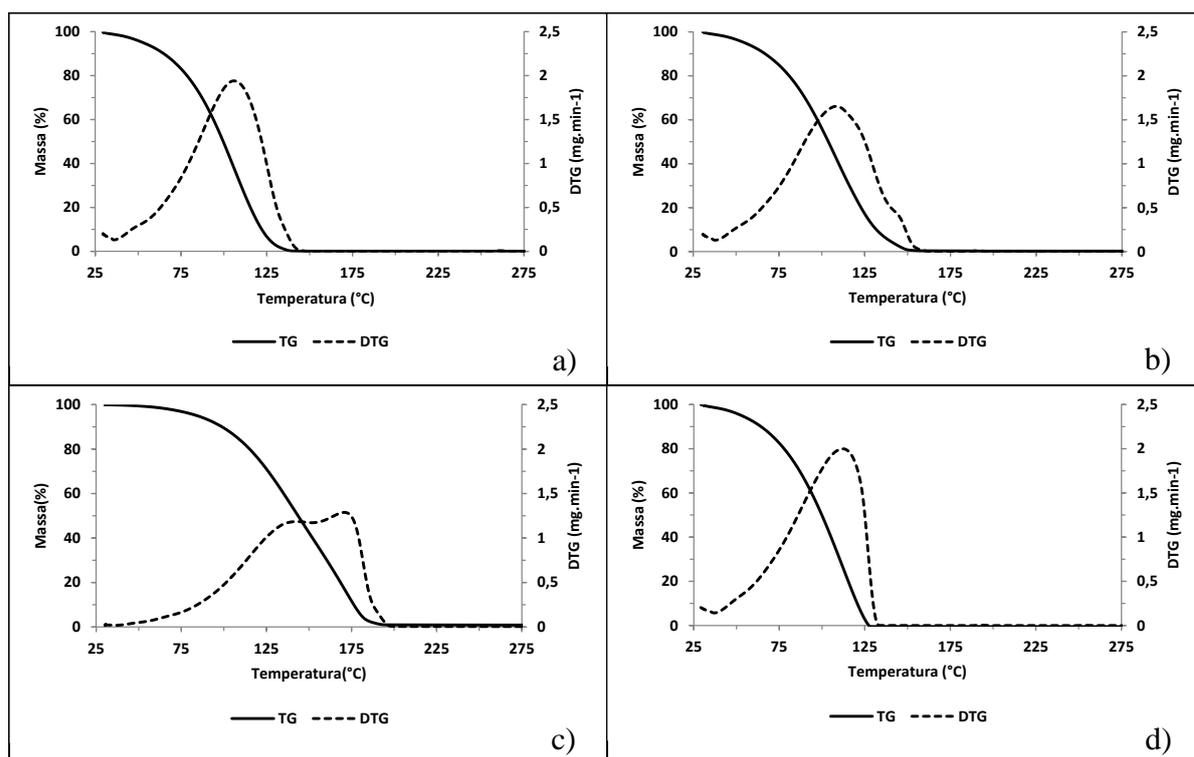


Figura 13 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$
a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Quando observados os resultados nas Tabelas 4 e 5 existe uma diferença pequena da temperatura de pico e com variações máximas de aproximadamente 5°C, segundo (DAGAUT; GAÏL, 2007) quando a atmosfera se encontra mais saturada o aumento na quantidade de reações é esperado e conseqüentemente um ligeiro aumento na temperatura.

Tabela 4 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: 5°C.min⁻¹, atmosfera: ar sintético, vazão: 100 mL.min⁻¹. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); T_{degradação} – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{endset} (°C)	% Resíduo	T _{degradação} (°C)
JET-A1	58,15	112,18	127,39	0,01	41,98
Bioquerosene 10%	56,72	105,92	145,51	0,07	40,21
Bioquerosene 20%	50,03	108,63	153,05	0,56	39,95
Bioquerosene puro	81,77	170,89	195,10	0,98	42,16

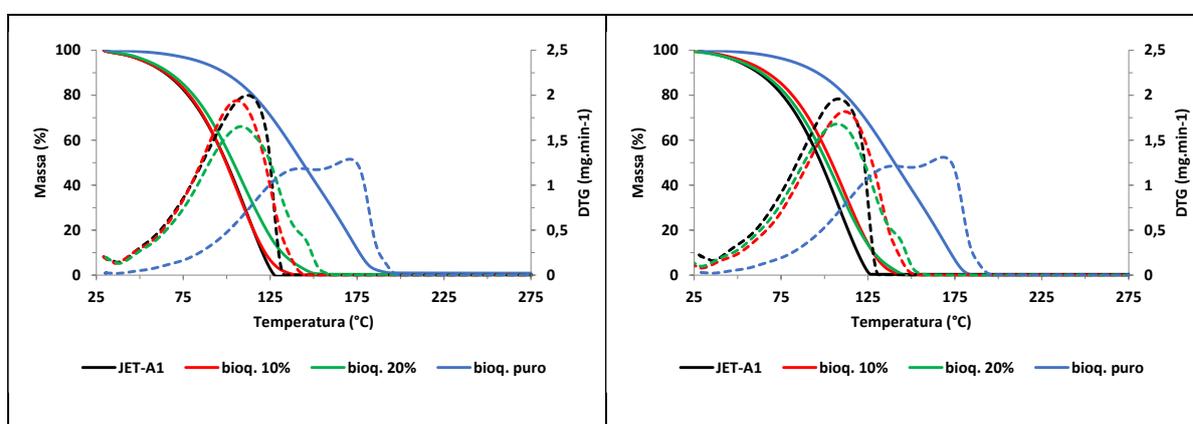


Figura 14 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: 5°C/min; fluxo de gás: 100 mL/min.

A variação na quantidade de resíduos é uma questão estranha e até o momento o que é dito por (KANDIYOTI et al., 2017a) como sendo variações inerentes a uma falha de equipamento está sendo aceito aqui neste trabalho. Pois não há, até o momento, explicação suficientemente aceitável dentro das pesquisas realizadas.

Ao se alterar fluxo de gás notou-se uma queda ainda mais brusca na ($T_{degradação}$) das blendas do JET-A1 com bioquerosene do que em atmosfera inerte. Tais temperaturas chegam a ter diferenças maiores do que 5°C . Segundo (RO COURT et al., 2007), esse aumento da saturação da atmosfera leva o combustível a encontrar um ponto inicial de reação mais rápido, ou seja, as reações ocorrem a temperaturas cada vez mais baixas até que se encontre um ponto máximo de saturação.

Ao analisar os intervalos em que ocorre a degradação nas Figuras 13 e 15 notamos que existe uma ligeira redução na (T_{pico}), cerca de 1%, quando utilizada a atmosfera inerte, isso ocorre segundo (WAKO; RESHAD; GOUD, 2018), pois a atmosfera inerte propicia a formação de carbono a partir de ésteres metílicos que estão presentes na cadeia, tendo reações iniciais a temperaturas mais baixas quando na presença de tal atmosfera, por estes ésteres serem mais sensíveis a variações de temperatura.

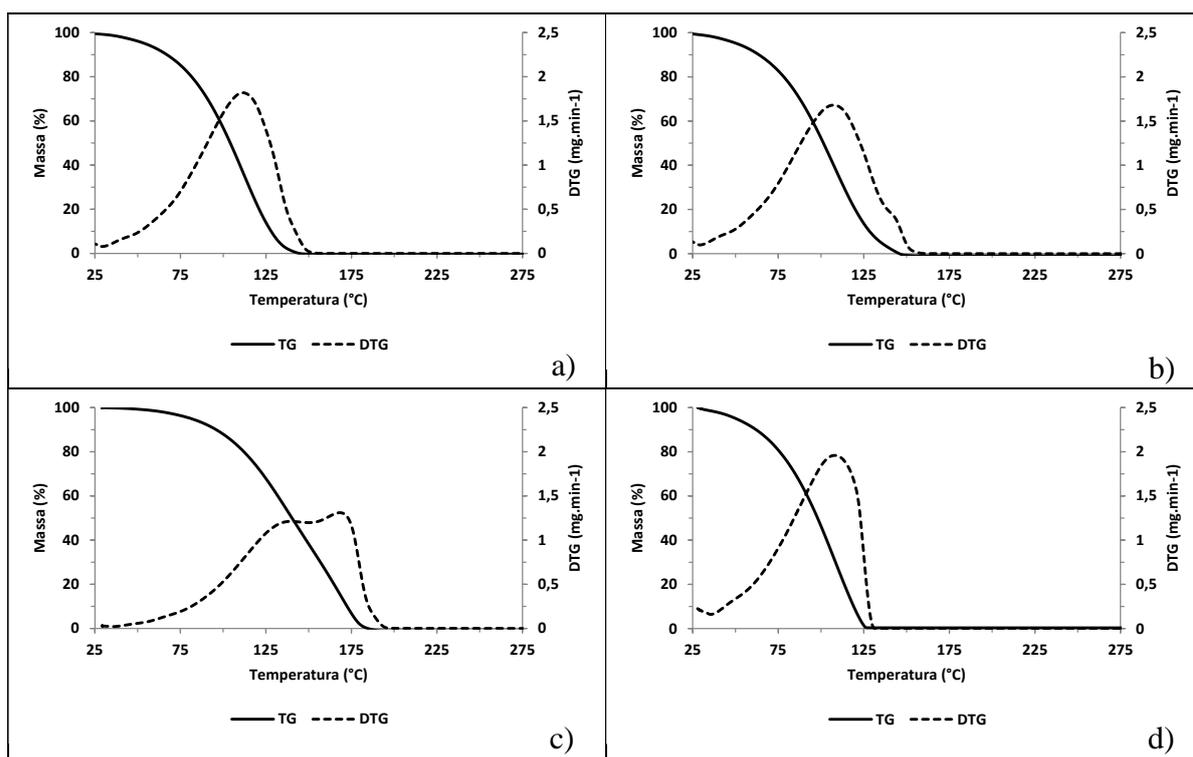


Figura 15 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $100\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Tabela 5 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	57,13	108,22	125,90	0,59	40,63
Bioquerosene 10%	54,76	101,73	144,52	0,01	34,90
Bioquerosene 20%	50,51	107,60	145,71	0,01	33,01
Bioquerosene puro	81,83	168,35	184,70	0,00	41,94

A partir daqui já é possível notar que as amostras tem comportamento térmico semelhante, com algumas variações ocorrendo ao se adicionar maiores quantidades de bioquerosene as blendas. Mas as temperaturas onde ocorre a máxima degradação nas blendas são inferiores às do JET-A1, essa perda de degradação térmica é referente à volatilização e/ou decomposição dos hidrocarbonetos e outros componentes das amostras, como os ésteres metílicos (WAN NIK; ANI; MASJUKI, 2005).

Observa-se, ainda que a quantidade gerada de resíduos não é afetada pela maior adição de bioquerosene na blenda e que este acréscimo colabora para a redução da estabilidade térmica das amostras.

Nas Figuras 16 e 18 já existe uma alteração na taxa de aquecimento, que passa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ esse aumento na taxa de aquecimento modifica a estabilidade térmica das amostras que agora encontra-se em temperaturas até 5% maiores. Uma característica perceptível quando se aumenta a velocidade é que há um aumento na quantidade de resíduos no fim do processo, segundo (DAGAUT; GAÏL, 2007), esse fenômeno ocorre devido a uma reação incompleta oxidativa que ocorre com as frações mais pesadas, dando origem a compostos carbônicos.

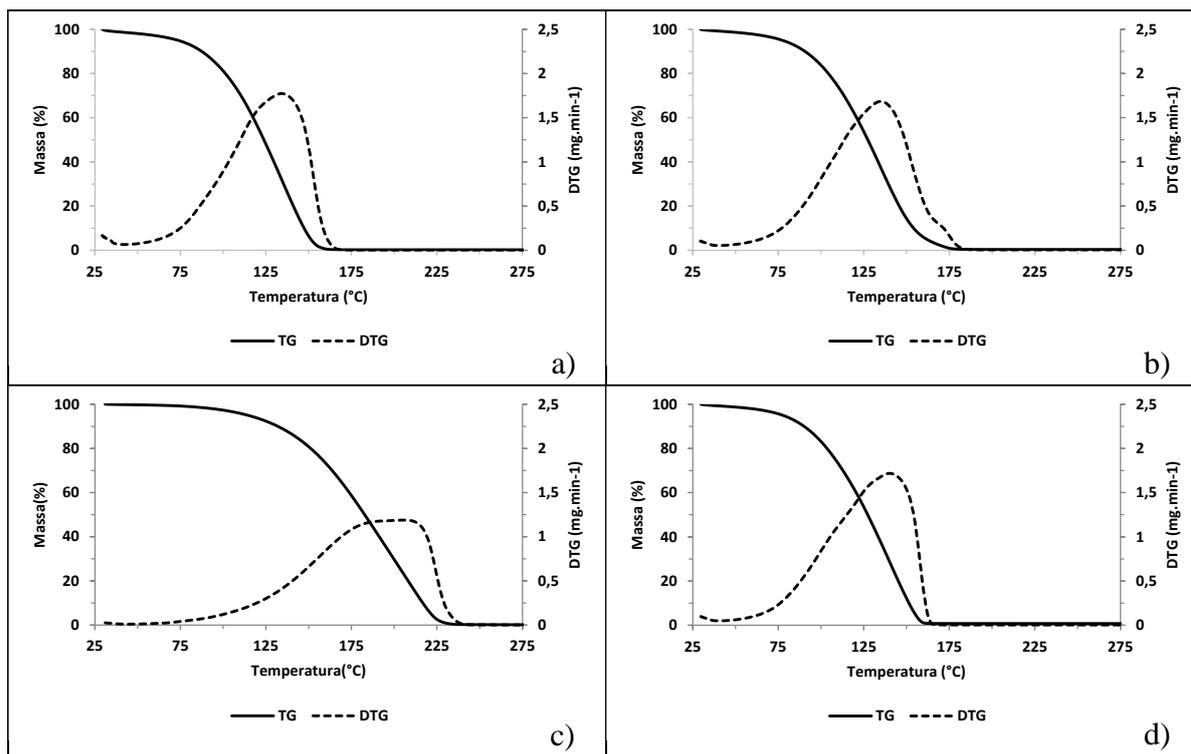


Figura 16 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Tabela 6 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	75,20	140,19	165,72	0,16	63,35
Bioquerosene 10%	73,30	134,44	172,22	0,22	62,31
Bioquerosene 20%	72,55	134,89	190,60	0,36	61,26
Bioquerosene puro	115,72	205,70	241,37	0,78	70,01

Apesar de apresentarem a mesma taxa de aquecimento é perceptível que a atmosfera inerte influencia diretamente na quantidade de resíduos obtida no final do processo. Na Tabela

6 obteve-se quantidades maiores de resíduos quando em atmosfera de ar sintético do que os apresentados na Tabela 7 quando utilizou-se nitrogênio (KOK; ÖZGÜR, 2013).

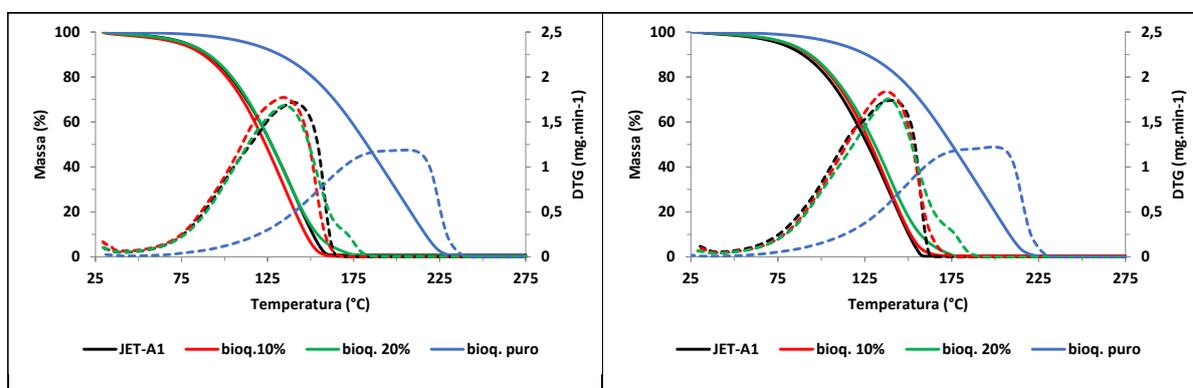


Figura 17 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: 20°C/min; fluxo de gás: 50 mL/min.

A Figura 17 mostra curvas comparando a atmosfera reativa e inerte revelando uma similaridade entre as mesmas.

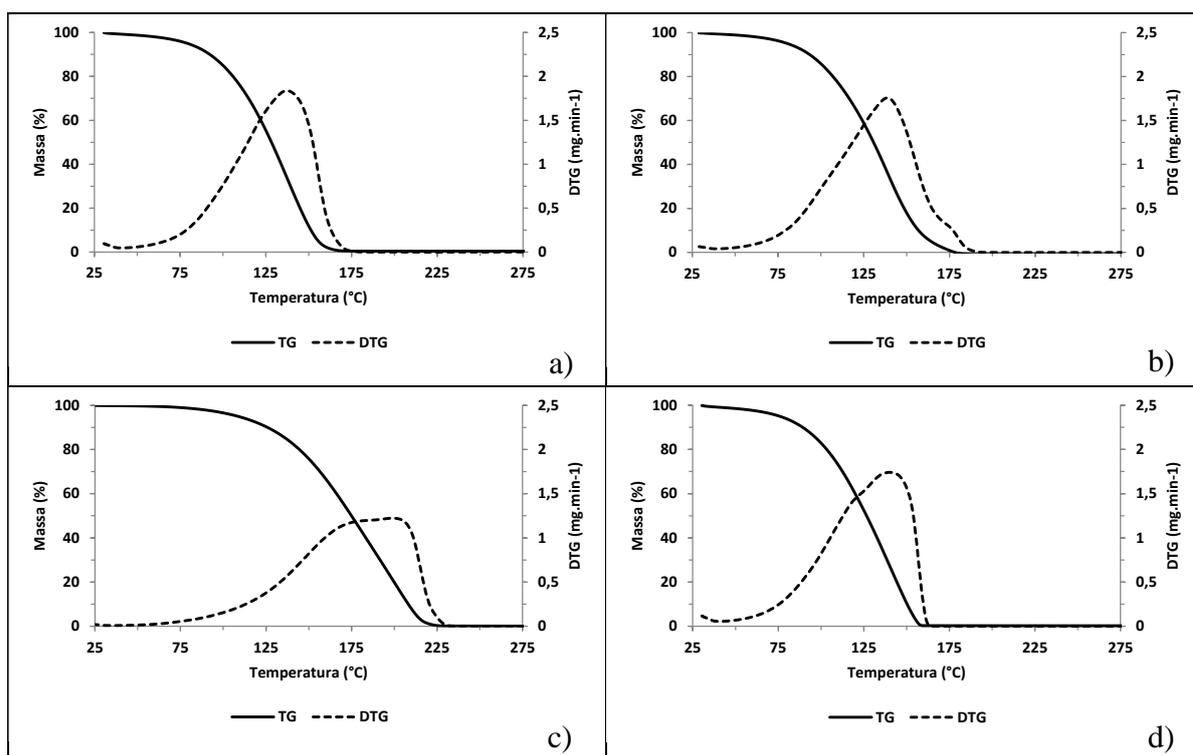


Figura 18 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: 20°C.min⁻¹, atmosfera: nitrogênio, vazão: 50 mL.min⁻¹ a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Tabela 7 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	81,34	140,74	160,86	0,27	63,77
Bioquerosene 10%	79,92	137,49	171,85	0,50	62,43
Bioquerosene 20%	77,64	138,85	178,18	0,04	61,49
Bioquerosene puro	112,49	199,28	231,67	0,15	70,32

Nas Figuras 19 e 21 há um aumento no fluxo de gás de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com este aumento é observado que os picos nas curvas de DTG estão mais estreitos, ou seja, a degradação ocorre num espaço de tempo menor, o que leva ao que foi dito por (NICOLAU et al., 2018) como sendo um efeito causado por uma saturação da atmosfera.

Na Figura 19 o comportamento não se altera ao comparar com as curvas da Figura 18, porém a (T_{endset}) quando em atmosfera inerte diminui da Tabela 7 para a Tabela 8, o que segundo (ROCOURT et al., 2007) é causado pelo surgimento de carbono sólido no final do experimento dada a atmosfera saturada.

Nessa análise, a comparação entre as atmosferas presente na Figura 20, revela que a atmosfera inerte e a reativa quando em taxas de aquecimento muito elevadas aliadas a uma atmosfera muito saturada, não têm modificação aparente de comportamento. O que traz a conclusão de que taxas de aquecimento elevadas não promovem uma boa leitura dos dados durante o estudo.

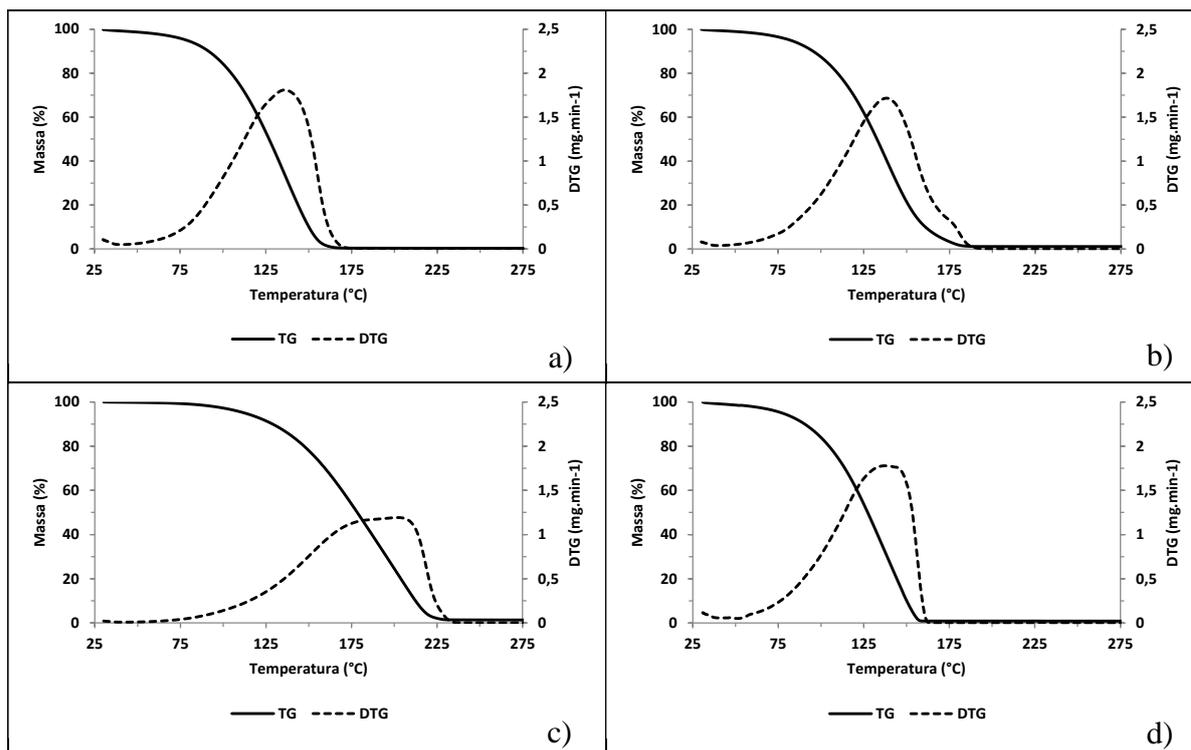


Figura 19 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Tabela 8 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: ar sintético, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
JET-A1	84,84	137,44	160,22	1,86	65,52
Bioquerosene 10%	81,85	136,08	176,26	0,35	64,15
Bioquerosene 20%	78,64	134,14	188,03	1,17	63,99
Bioquerosene puro	112,74	202,11	231,53	1,39	67,78

Outra observação característica que pode ser avaliada entre as Tabelas 8 e 9 é aquela envolvendo a (T_{onset}) que diminui ao se utilizar a atmosfera inerte assim como ocorre também

com a (T_{pico}) que também reduz e em ambos os casos a proporção de redução é praticamente a mesma.

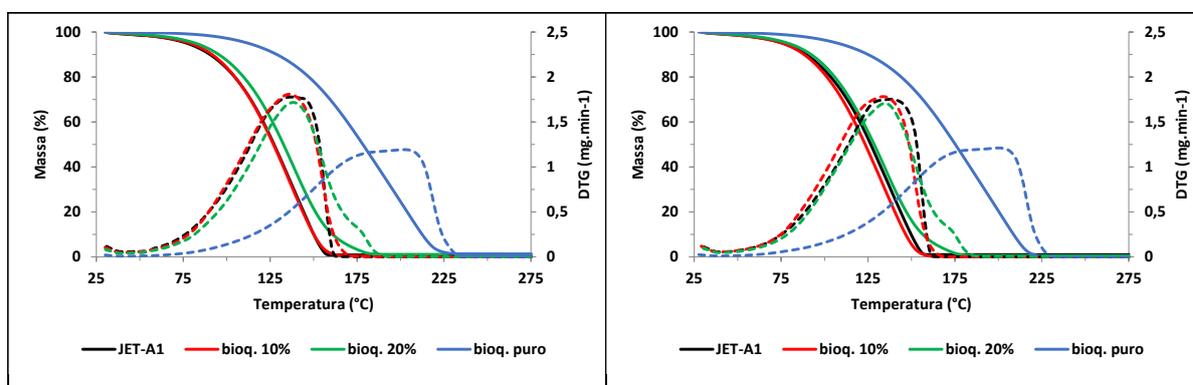


Figura 20 - Comparação entre atmosferas: a) reativa; b) inerte; taxa de aquecimento: 20°C/min; fluxo de gás: 100 mL/min.

Na quantidade de resíduos a uma diferenciação quando se observado o comportamento das demais comparações, a quantidade na atmosfera inerte é bem menor (cerca de 8%) do que aquela presente no ar sintético, o que acredita-se ser levado pela presença de esteres que não reagem na presença do ar sintético essa possibilidade é levantada por (BWAPWA; AKASH; TROIS, 2019), mas não foi comprovada até o momento.

Ainda se tratando dos resíduos não acredita-se ter uma relação direta entre essa quantidade final e a taxa de aquecimento nas amostras dada as variações lineares observadas em quase todas as amostras (KISSINGER, 1957).

O que foi observado de maneira geral é que a medida que a taxa de aquecimento aumentava, a sensibilidade das reações ocorria de maneira menor e os intervalos de reação mudavam com a quantidade de perda de massa que ia se reduzindo. Em primeiro lugar, as ligações de oxigênio começaram a se romper e alquilos são formados. As moléculas restantes formadas podem ser carboxilatos e formas de vapor de água como subproduto (KOK; TOPA, 2015).

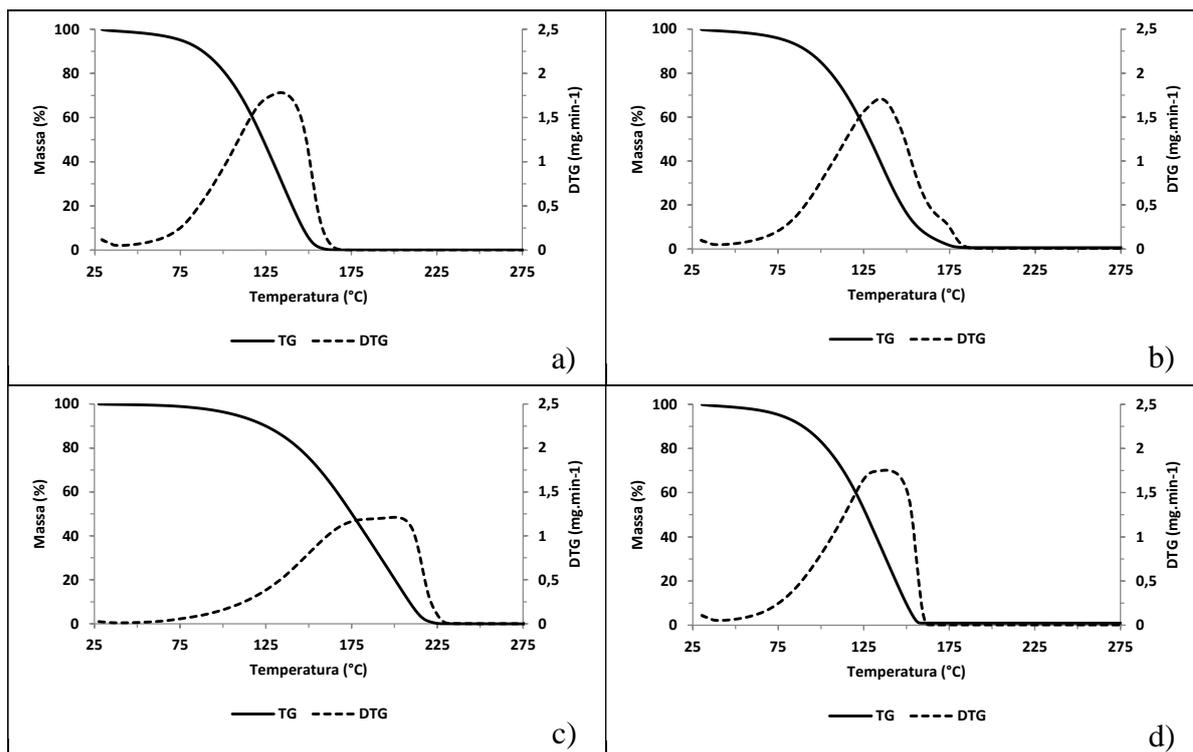


Figura 21 - Curvas TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
a) blenda 10% bioquerosene em JET-A1; b) blenda 20% bioquerosene em JET-A1; c) bioquerosene puro; d) querosene puro (JET-A1).

Tabela 9 - Resultados das amostras TG/DTG: razão de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera: nitrogênio, vazão: $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. T_{onset} – início matemático da degradação; T_{pico} – temperatura onde ocorre a maior taxa de degradação; T_{endset} – temperatura onde são finalizados os processos químico-físicos; %Resíduo – porcentagem restante de resíduo em (T_{endset}); $T_{\text{degradação}}$ – início da degradação dos produtos voláteis;

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	% Resíduo	$T_{\text{degradação}}$ (°C)
JET-A1	83,89	137,82	161,81	1,01	63,82
Bioquerosene 10%	80,08	134,31	167,63	0,06	62,50
Bioquerosene 20%	82,34	134,76	182,77	0,66	61,87
Bioquerosene puro	110,79	200,41	222,46	0,57	65,22

5.2 Influência das Alterações nas Taxas de Aquecimento e na Atmosfera com Relação à Variação de Energia das Amostras Durante a Observação de Eventos Térmicos com o Aquecimento

O estudo dos eventos térmicos ligados a degradação das blendas auxilia no entendimento das variações que podem ocorrer quando alguns parâmetros ligados a degradação são alterados. A alteração da taxa de aquecimento, bem como, da atmosfera demonstra relação com a variação energética das amostras. Em alguns casos, sendo responsáveis por uma diminuição da possibilidade de identificação de um determinado evento térmico ou aumentando sua faixa de ocorrência durante o experimento.

A possibilidade de ocorrência de uma degradação oxidativa quando em atmosfera reativa ante uma provável degradação de produtos voláteis quando em atmosfera inerte mostra que a análise se faz necessária para identificação de procedimentos que devem ser adotados em pesquisas futuras para diminuir oscilações entre essas atmosferas. Há ainda a necessidade de verificação de possíveis inconsistências com a literatura dado que a vaporização de água das amostras é um processo esperado.

Neste trabalho como pode ser visualizado nas Figuras 22 e 23 existem apenas dois eventos térmicos que puderam ser identificados, ambos exotérmicos. O desvio inicial da linha base se deve a degradação de produtos voláteis da reação que apresentam cadeias carbônicas muito leves. E a segunda oscilação se deve a degradação dos ésteres metílicos presentes nas amostras (TEIXEIRA et al., 2011).

Em ambos os casos foram retiradas as entalpias de degradação presentes nesses eventos, que podem ser visualizadas na Tabela 10, referente a atmosfera de ar sintético. É importante salientar que essas frações voláteis são liberadas bem próximas da temperatura T_{onset} das amostras e que essa relação está ligada a uma inicialização do processo de pirólise ao qual as amostras estão sendo submetidas (ARAUJO, 2014). Uma outra relação possível dada por (RASLAVIČIUS et al., 2018), acredita que se não garantida a completa retirada da solução utilizada para lavar as amostras pode ser a causa deste primeiro evento.

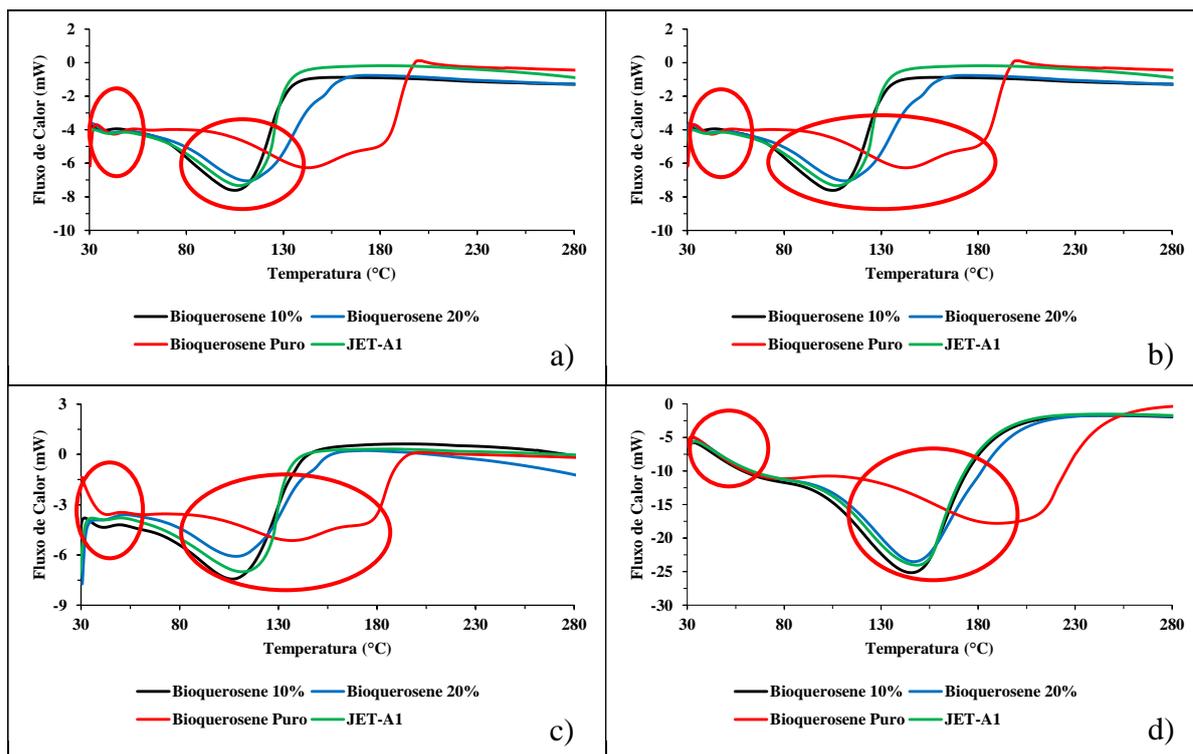


Figura 22 – Curvas de DSC das blendas de biojet-kerosene 10% v.v., biojet-kerosene 20% v.v., e das amostras de biojet-kerosene puro e jet-kerosene de aviação (JET-A1), na atmosfera de ar sintético: a) fluxo de gás: $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; b) fluxo de gás: $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; c) fluxo de gás: $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; d) fluxo de gás: $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Como pode ser visualizado na Figura 22 os dois picos destacados estão presentes em todas as amostras o que revela uma boa similaridade de resultados para uma comparação de comportamento as modificações propostas tanto na atmosfera, quanto na taxa de aquecimento.

Importante notar como o pico de degradação dos ésteres metílicos se desloca para a direita conforme a porcentagem de biojet-kerosene aumenta em volume. Ocorre um ligeiro desvio no segundo pico da amostra de biojet-kerosene puro que não ocorre nas demais, segundo (KANDIYOTI et al., 2017a) as frações carbônicas mais pesadas voltam a interferir nesses resultados. O primeiro pico em todas as amostras se apresenta muito próximo dos 50°C o que indica uma possível temperatura base para a degradação dos produtos voláteis.

Após a faixa dos 150°C as curvas de biojet-kerosene 10%, 20% e JET-A1 apresentam uma finalização dos eventos de maneira suave, o que é diferente do observado na curva de biojet-kerosene puro que apresenta tal comportamento apenas depois da ocorrência de um pico próximo dos 200°C .

Tabela 10 – Resultados das curvas de DSC para as amostras de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 na atmosfera de ar sintético. T₁: temperatura do primeiro pico de degradação; T₂: temperatura do segundo pico de degradação; ΔH: variação de entalpia no segundo pico de degradação.

Ar sintético			
		5°C.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)
Bioquerosene 10%	214,1	36,64	114,84
Bioquerosene 20%	192,0	41,48	111,21
Bioquerosene	197,4	42,67	142,86
JET-A1	216,1	40,41	116,95
Ar sintético			
		20°C.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)
Bioquerosene 10%	184,8	59,82	142,57
Bioquerosene 20%	186,0	57,72	142,68
Bioquerosene	200,8	82,74	200,13
JET-A1	192,1	59,82	147,64
Ar sintético			
		5°C.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)
Bioquerosene 10%	214,9	39,84	105,67
Bioquerosene 20%	186,4	42,87	108,7
Bioquerosene	181,0	61,28	136,66
JET-A1	219,2	42,29	111,73
Ar sintético			
		20°C.min ⁻¹	100 mL.min ⁻¹
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)
Bioquerosene 10%	170,9	61,91	145,8
Bioquerosene 20%	160,8	62,81	146,2
Bioquerosene	162,2	77,79	189,44
JET-A1	161,3	64,51	148,4

Ainda tratando da Figura 22, pode ser observado que no início dos testes existe a formação de uma curva característica da qual não foram obtidas informações na literatura, sendo possível que tal comportamento esteja ligado a uma condição do equipamento. É verificado através da Tabela 10 que o aumento da taxa de aquecimento, também aumenta as temperaturas dos picos de degradação das amostras, mas ao olhar para a entalpia é observado um comportamento contrário onde o aumento da taxa causa uma diminuição da mesma.

Outro ponto de importante observação é que a entalpia diminui com o aumento do fluxo de gás o que indica que uma atmosfera mais rica propicia uma degradação mais energética como é de se esperar de uma mistura comburente/combustível.

Na Figura 23 apresentam-se as mesmas amostras, porém agora em atmosfera inerte com o nitrogênio.

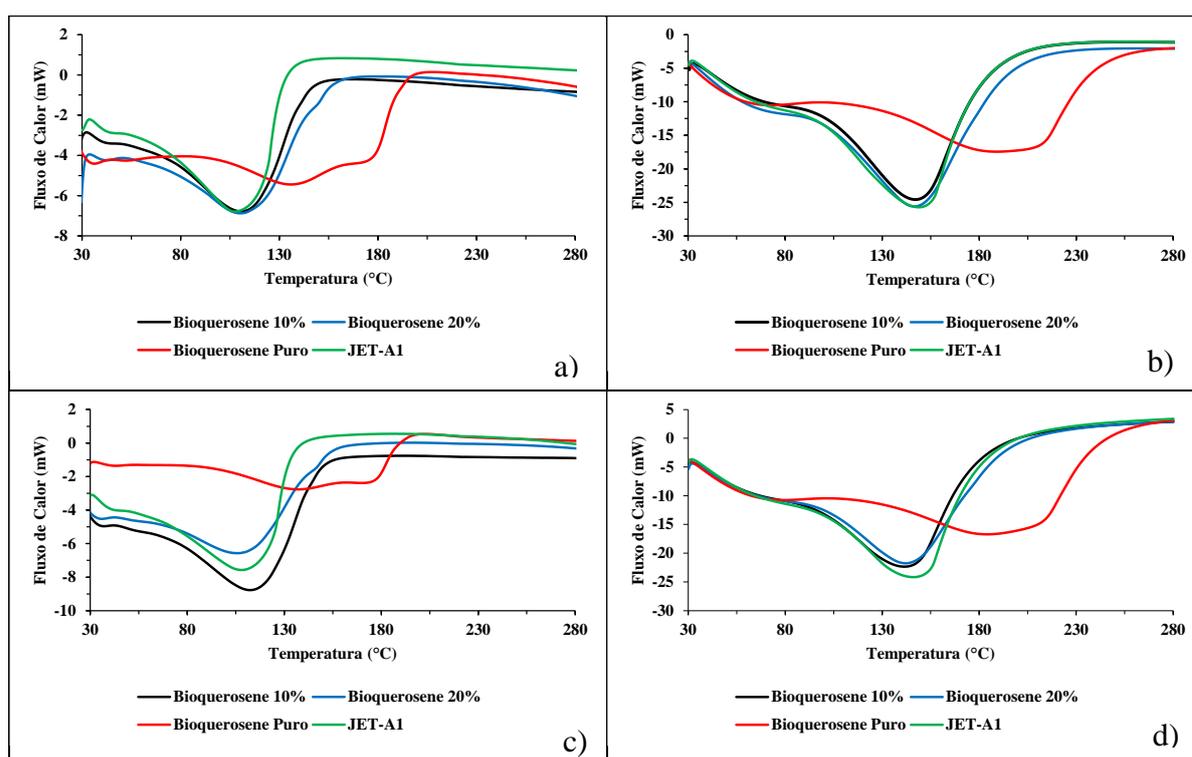


Figura 23 - Curvas de DSC das blends de bioquerosene 10% v.v., bioquerosene 20% v.v., e das amostras de bioquerosene puro e querosene de aviação (JET-A1), na atmosfera de nitrogênio: a) fluxo de gás: 50mL.min⁻¹, taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹; b) fluxo de gás: 50mL.min⁻¹, taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹; c) fluxo de gás: 100mL.min⁻¹, taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹; d) fluxo de gás: 100mL.min⁻¹, taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹

Nota-se que as curvas de bioquerosene puro sofrem alterações mais abruptas nessa atmosfera, suas curvas se limitam a uma faixa de fluxo de calor menor. Na imagem c) da Figura 23 observa-se que a curva de bioquerosene puro sofre uma alteração muito pequena diante das outras, sendo difícil identificar o primeiro pico referente a degradação dos produtos voláteis.

A taxa de aquecimento mais baixa atrelada a uma atmosfera menos saturada permite uma melhor identificação dos picos como pode ser visualizado na imagem a) da Figura 23. Na imagem b) o pico de degradação dos ésteres metílicos fica bem marcado o que sugere que tais parâmetros de taxa de aquecimento e atmosfera são os melhores para sua visualização.

Na Tabela 11 podem ser visualizados os resultados das curvas da Figura 23, nela podem ser observadas quedas nas entalpias, em grande parte dos resultados, quando compara-se o ar sintético com a atmosfera inerte. Como exemplo a entalpia do Bioquerosene com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$ é de $197,4 \text{ J/g}$, enquanto nos mesmos parâmetros com nitrogênio é de $167,20 \text{ J/g}$.

Tabela 11 - Resultados das curvas de DSC para as amostras de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 na atmosfera de nitrogênio. T₁: temperatura do primeiro pico de degradação; T₂: temperatura do segundo pico de degradação; ΔH: variação de entalpia no segundo pico de degradação.

Nitrogênio		5°C.min ⁻¹		50 mL.min ⁻¹	
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)		
Bioquerosene 10%	205,40	40,14	110,75		
Bioquerosene 20%	202,80	41,44	109,85		
Bioquerosene	167,20	54,22	135,51		
JET-A1	214,10	43,14	107,25		
Nitrogênio		20°C.min ⁻¹		50 mL.min ⁻¹	
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)		
Bioquerosene 10%	178,60	61,51	147,10		
Bioquerosene 20%	172,30	61,91	145,80		
Bioquerosene	149,40	71,40	191,14		
JET-A1	185,50	60,21	148,80		
Nitrogênio		5°C.min ⁻¹		100 mL.min ⁻¹	
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)		
Bioquerosene 10%	212,50	37,10	112,68		
Bioquerosene 20%	206,60	36,32	105,67		
Bioquerosene	129,00	43,31	137,43		
JET-A1	218,90	38,14	108,05		
Nitrogênio		20°C.min ⁻¹		100 mL.min ⁻¹	
Amostra	ΔH (J/g)	T1 (°C)	T2 (°C)		
Bioquerosene 10%	182,50	61,11	141,11		
Bioquerosene 20%	177,30	62,81	141,51		
Bioquerosene	194,10	76,49	185,55		
JET-A1	185,70	61,51	145,40		

Ao observar o comportamento do JET-A1 com a adição de bioquerosene nas blendas verifica-se outra característica interessante, quanto mais bioquerosene é adicionado, menores são suas entalpias (em torno de 5%). Porém, se a taxa de aquecimento aumenta esta entalpia também diminui e se, existe um aumento no fluxo de gás esta entalpia aumenta o que revela que a entalpia está ligada com estes dois parâmetros.

Esta ligação, aparentemente, inversa a proporção sugere que os ésteres metílicos presentes na pirólise das amostras são suscetíveis tanto a um aumento de temperatura, quanto a uma atmosfera mais rica onde ocorrem mais reações e liberação de compostos não obtidos quando em atmosfera inerte (TOGBÉ et al., 2010).

Ao se comparar as temperaturas de pico existe a confirmação de que a atmosfera de ar sintético tem temperaturas maiores no geral (de 3 a 5%), do que aquelas com nitrogênio o que é dito por (KANDIYOTI et al., 2017a) como sendo devido a maior interação da atmosfera de ar sintético com as amostras.

As curvas das amostras mostram ser especialmente sensíveis aos aumentos das taxas de aquecimento sendo notado que quando em atmosfera inerte a $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a variação da taxa de aquecimento causa aumentos maiores do que 20°C em alguns casos, porém quando aumenta-se apenas o fluxo da atmosfera ela apresenta uma diminuição da temperatura destes picos numa média de 4°C .

Ao analisar as curvas nota-se também, que o bioquerosene apresenta um comportamento do traçado similar ao do JET-A1, o que nos confirma se tratarem de espécies próximas e garante uma certa qualidade dos resultados. Embora próximas, suas disparidades revelam que um aumento na proporção das blendas traria resultados não satisfatórios a aplicação do bioquerosene na síntese de um novo biocombustível em blendas.

A aquisição de resultados na literatura ainda é difícil quando se trata deste trabalho em específico, sendo geralmente encontrados trabalho relacionados a análises das blendas em temperaturas mais baixas as quais o combustível estaria submetido em condições de voo.

5.3 Estudo do Efeito das Taxas de Aquecimento e Atmosfera na Liberação de Gases do Combustíveis e Blendas Utilizando o Acoplamento TG-FTIR

O acoplamento TG-FTIR auxiliou na caracterização das frações gasosas que são provenientes da pirólise, permitindo uma interpretação e determinação de quais espécies químicas são liberadas e a influência causada em seu comportamento quando alteradas as taxas de aquecimento e atmosfera durante o processo. A possibilidade de identificação de espécies químicas não usuais na degradação do querosene de aviação e o aumento de faixas onde se identificam liberação de gases relacionados ao efeito estufa, são algumas das características observadas que podem auxiliar numa melhor compreensão do processo.

Neste trabalho foram comparadas as amostras (bioquerosene puro, JET-A1 e suas blendas de 10 e 20% v/v) nas mesmas condições de taxa de aquecimento (5 e 20°C.min⁻¹) e de fluxo de gás (50 e 100mL.min⁻¹), sendo alteradas apenas sua atmosfera (ar sintético / nitrogênio). O equipamento utilizado para as aferições Nicolet IS10 que é um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, foi utilizado para obtenção dos resultados no modo de absorbância que é o mais utilizado na literatura (SCHEUERMANN; FORSTER; EIBL, 2017; SHAO et al., 2008; TOGBÉ et al., 2010).

Todos os combustíveis comerciais contêm pequenas quantidades de uma grande variedade de compostos que sofrem rápida degradação do ar por radicais livres, independentemente do combustível, os produtos obtidos a partir das reações de degradação provavelmente contêm grupos funcionais semelhantes (álcoois, cetonas, peróxidos, ácidos carboxílicos etc.), embora suas estruturas individuais exatas possam variar (HELMICK; SENG, 1984).

Apesar de ainda ser um método de verificação pouco utilizado para amostras de combustíveis, o FTIR se mostra uma ferramenta eficaz para verificação de quais espécies químicas são obtidas a partir de um processo de pirólise de tais componentes. Ele possibilita uma visualização de prováveis causas de aumento e diminuição de energias de ativação que estarão sendo utilizadas no próximo experimento.

A visualização das amostras em 3D possibilita uma melhor visualização do horizonte temporal no qual ocorre a liberação dos produtos da degradação as Figuras 24, 25, 26 e 27

mostram em qual faixa de número de onda são liberados e em quanto tempo ocorre tal liberação.

Esses espectros são gerados no espectrômetro por infravermelho e são bastante interessantes para analisar quais os pontos onde as espécies são mais sensíveis as taxas de aquecimento e se a atmosfera realmente modifica essa liberação gasosa. Os espectros indicam qual composto está sendo liberado e qual a intensidade dessa liberação, quanto maior a absorvância (Abs) maior é a liberação daquele composto naquele determinado período de tempo, ou seja, visualiza-se os produtos da reação enquanto ela ocorre.

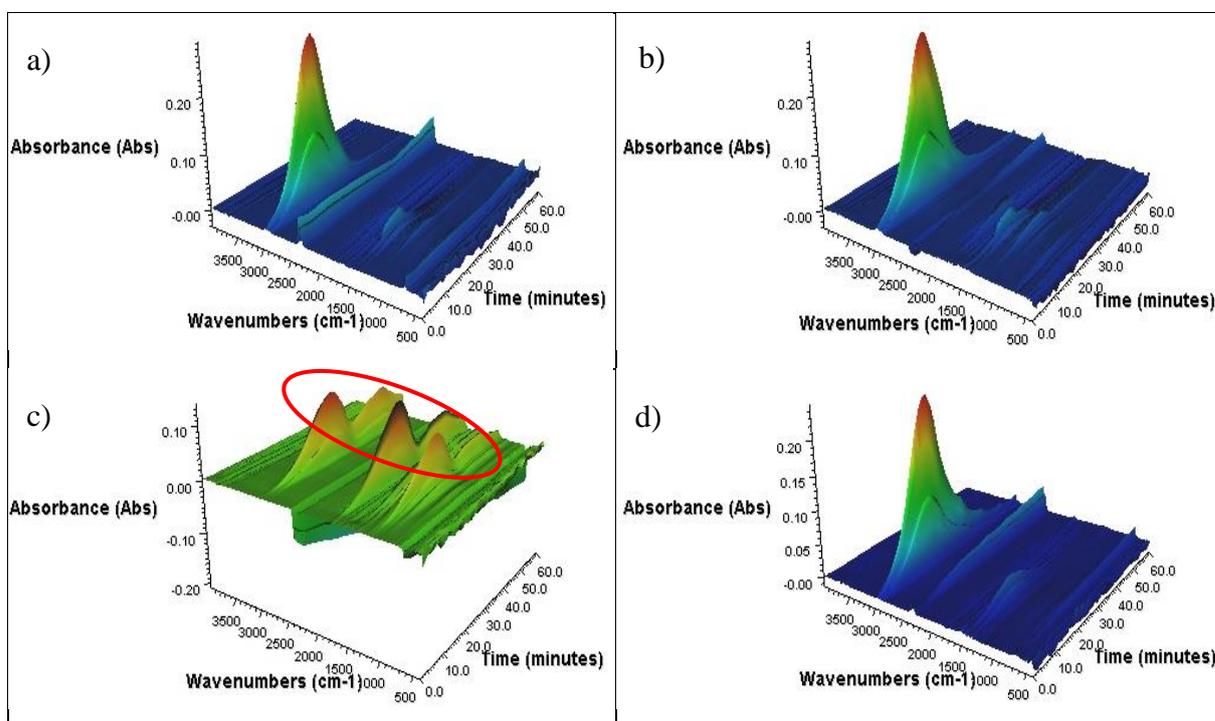


Figura 24 – Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura 24 é possível visualizar uma diferença entre as liberações de JET-A1 e do bioquerosene puro, demonstrando o porquê da necessidade de utilização das blendas para uma correta adequação do combustível a função que irá desempenhar. No caso do bioquerosene puro existem 3 picos bem definidos de liberação, enquanto que no JET-A1 há a presença de apenas um pico bem definido.

Quando observadas as blendas os picos presentes no bioquerosene puro começam a aparecer, mas numa intensidade bastante inferior. Notasse também, que existem faixas de

liberação que se estendem por períodos de tempo mais longos, o que simboliza uma liberação de determinado composto numa quantidade maior.

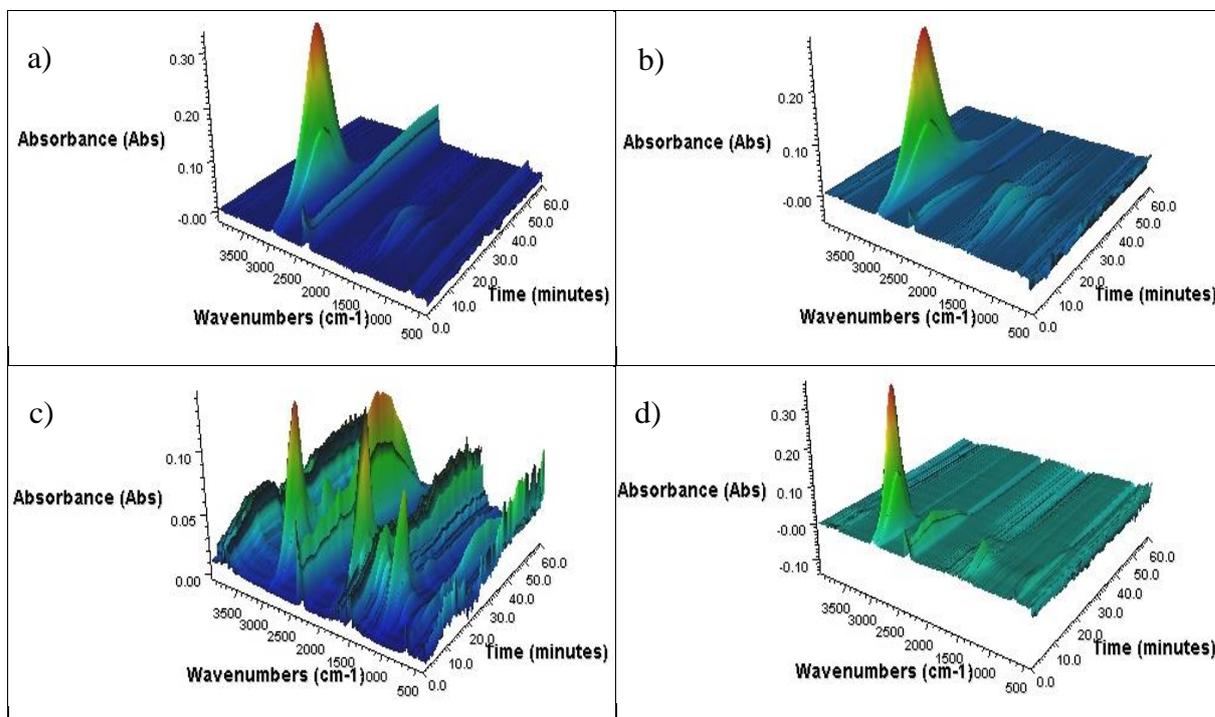


Figura 25 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 50 mL.min⁻¹; taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹.

Na Figura 25, quando a atmosfera é modificada para inerte, é visto uma quantidade muito grande de ruídos no espectro referente ao bioquerosene puro que deve ocorrer por conta de desvios de leitura do equipamento, ou por conta da liberação de frações voláteis que interfiram nas leituras (WANG et al., 2011).

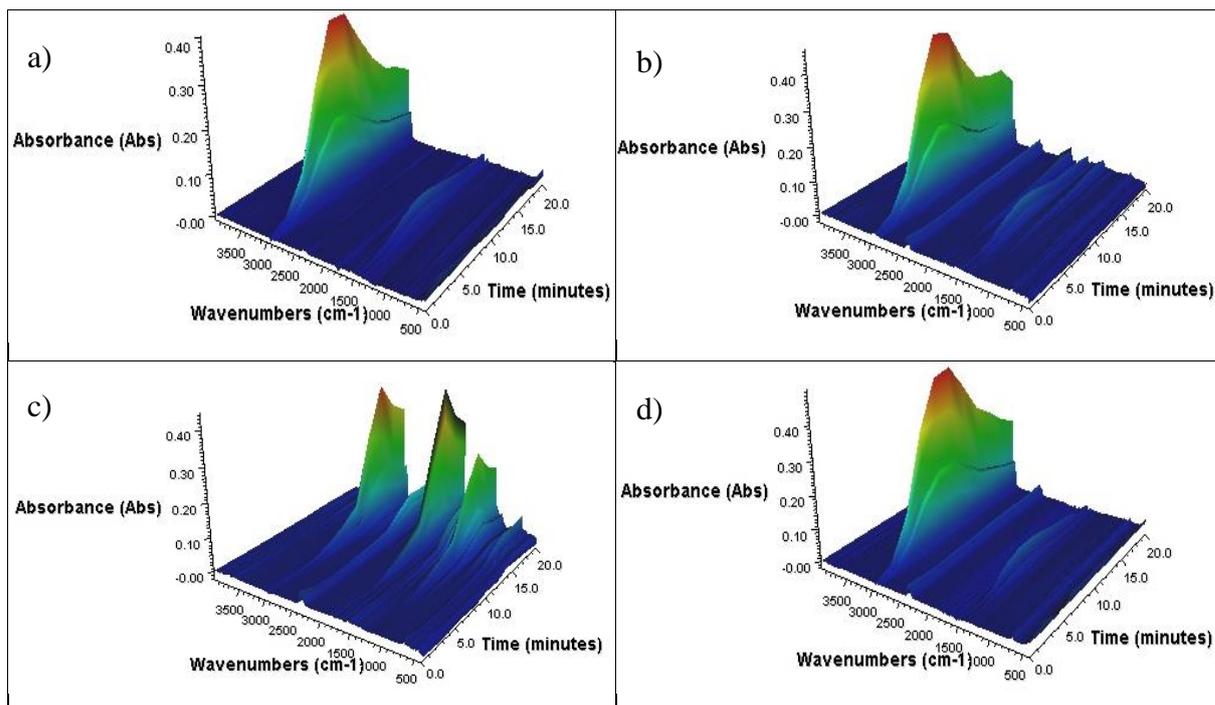


Figura 26 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura 26 é visto que o comportamento de liberação no bioquerosene puro não obedece a ordem de liberação de gases vista dos demais espectros. Aliás existe liberação em três posições diferentes todas num horizonte de tempo parecido, mas em faixas de número de onda diferente e muito próximas ao fim do tempo do experimento.

Essa disposição dos espectros revela que os compostos avistados em 3D serão vistos na temperatura de máxima degradação das amostras e que com os gráficos 2D podem ser identificados mais de um ponto onde a degradação é similar.

A amostra de bioquerosene puro tem uma degradação tardia por conta dos picos ao final do gráfico o que indica que a taxa de aquecimento mais alta prejudica a sua interação com a atmosfera, outra comparação notável é a faixa de absorvância na qual foi observada em ambas as taxas que torna os picos mais largos quanto mais alta é a taxa de aquecimento.

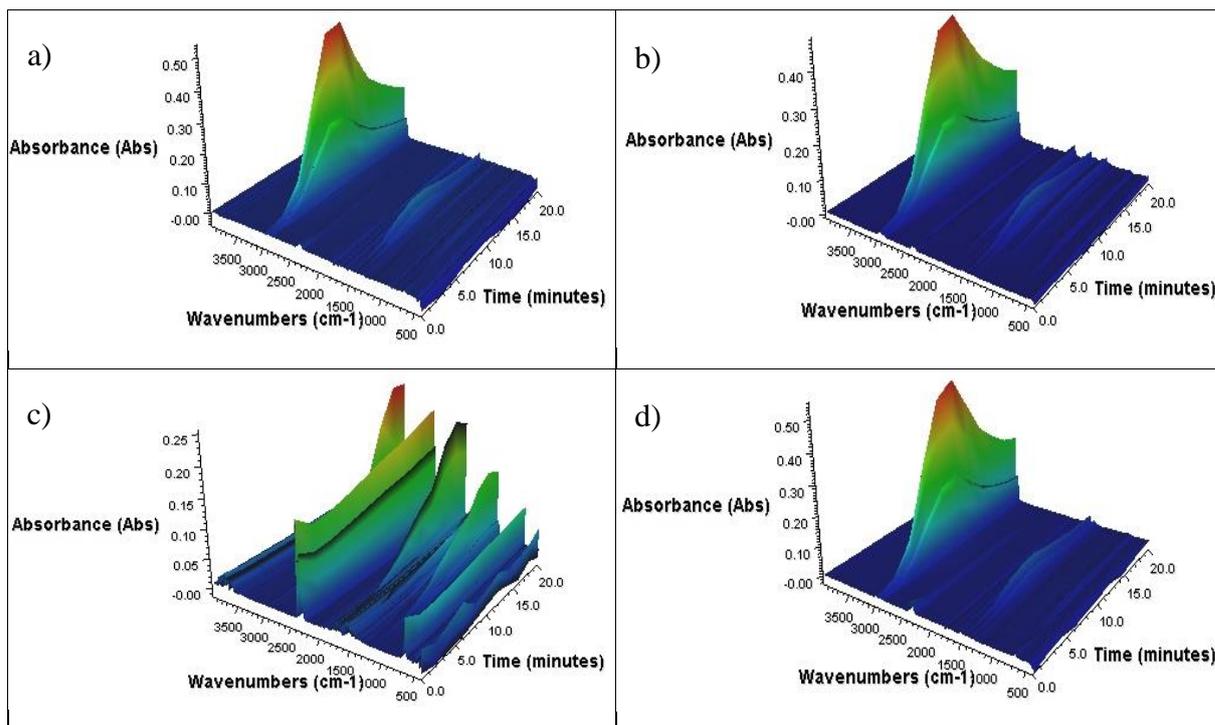


Figura 27 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 50 mL.min⁻¹; taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹.

Os espectros da Figura 27 continuam próximos, dando atenção, novamente, ao bioquerosene puro que apresenta 4 picos de liberação próximos ao fim do tempo do experimento e um pico contínuo que se apresenta desde o início da obtenção do espectro. Já é possível afirmar que o bioquerosene puro apresenta compostos que sofrem influência da atmosfera inerte, pois suas leituras apresentam resultados bastante distintos do ar sintético.

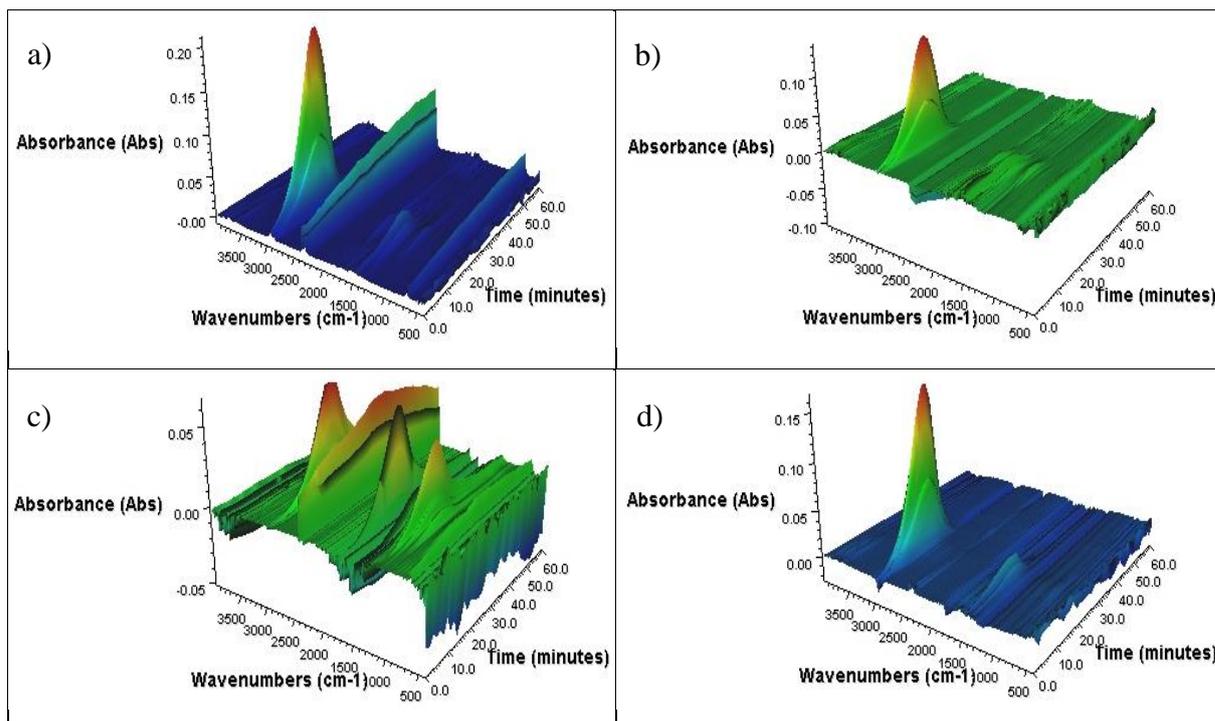


Figura 28 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; taxa de aquecimento: $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Na Figura 28 além do já esperado ruído na imagem do bioquerosene puro, há uma maior diferenciação nas amostras quando comparadas com as demais o que sugere que a atmosfera mais rica torna as interações mais suscetíveis e de rápida ocorrência. É visto também que existe um novo pico de liberação contínuo na blenda de 10% e que a absorvância na blenda de 20% foi diminuída.

Ao comparar os espectros das Figuras 27 e 28 pode-se notar que surgem novos picos de liberação em todas as amostras, o que nos mostra que a taxa de aquecimento não detém um fator de modificação de componentes liberados tão grande quanto a modificação da atmosfera e que também pode-se afirmar que quanto maior a saturação da atmosfera maiores são as quantidades de compostos liberados em uma mesma faixa dos espectros.

Ainda pode-se constatar que a utilização da atmosfera inerte aumenta a liberação de compostos no JET-A1, dado que até então ele não havia apresentado diferença significativa no seu espectro.

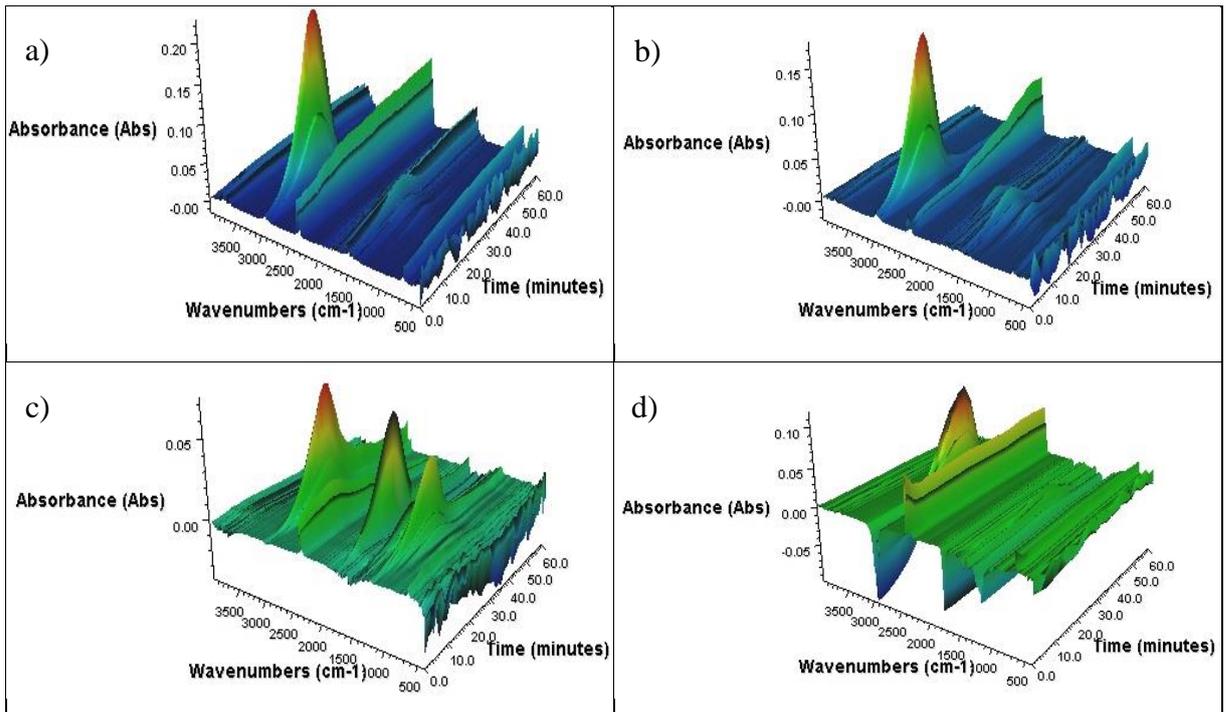


Figura 29 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: 100 mL.min⁻¹; taxa de aquecimento: 5°C.min⁻¹.

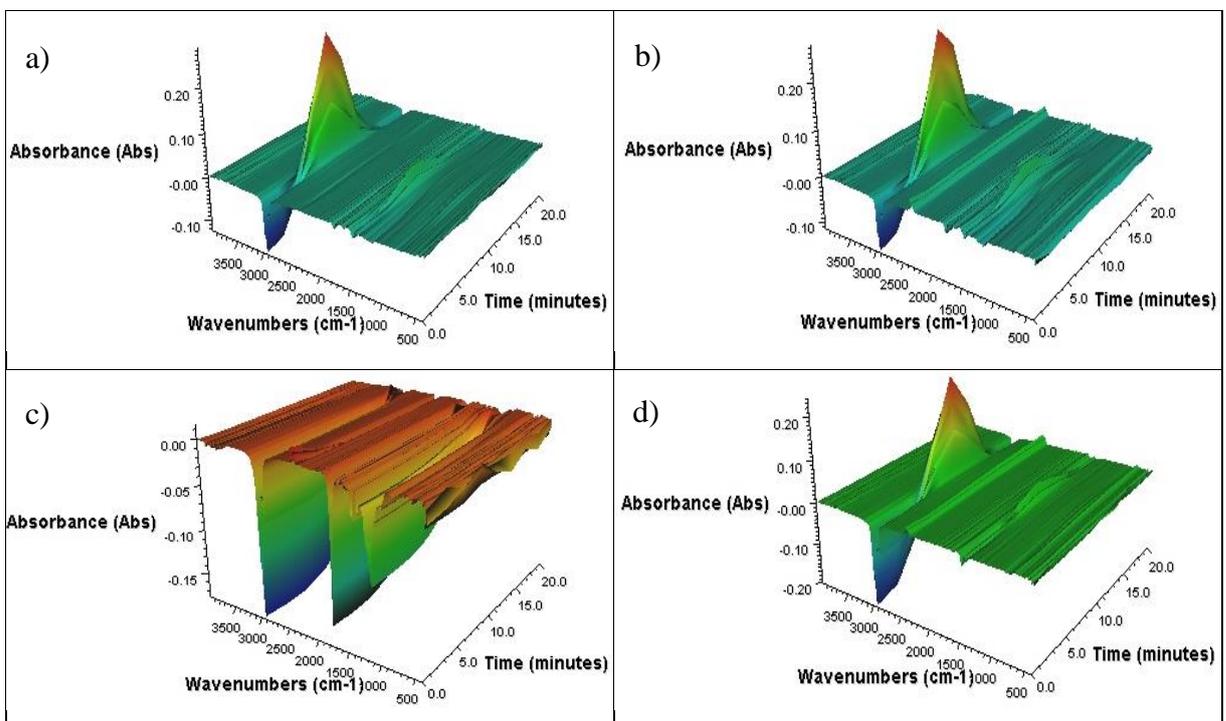


Figura 30 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Ar sintético: 100 mL.min⁻¹; taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹.

Nos espectros da Figura 29 a intensidade das liberações chega a um novo patamar, sendo até difícil afirmar que as variações observadas estão de fato ocorrendo, ou se, estão sofrendo de um processo de leitura falho. O que sugere que ao aumentar a taxa de aquecimento, junto a uma atmosfera saturada, as vibrações nas moléculas liberadas são tão intensas que começam a se confundir umas com as outras tornando o processo de compreensão mais difícil.

O bioquerosene puro, novamente, se destaca sendo difícil a interpretação de suas curvas. As liberações se apresentam numa faixa mais negativa da absorbância. As demais amostras também apresentam picos negativos na absorbância sendo possível afirmar que a taxa de aquecimento causa o surgimento de alguns picos e o desaparecimento de outros.

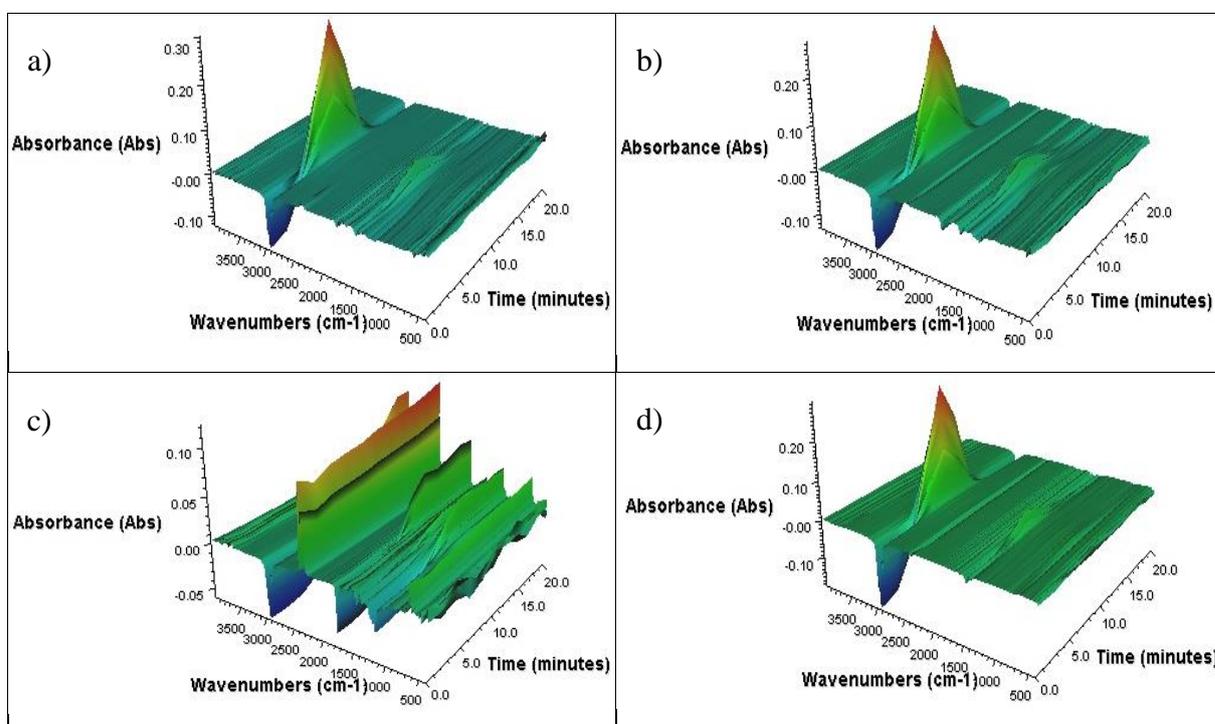


Figura 31 - Curvas 3D para as amostras de a) bioquerosene 10%; b) bioquerosene 20%; c) bioquerosene puro; d) JET-A1. Nitrogênio: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Na Figura 30 as liberações ocorrem de maneira similar tendo apenas algumas variações quando se trata do bioquerosene puro. Ele apresenta uma liberação mais intensa e continua do que em relação as outras amostras que detêm comportamento bastante similar entre si.

Tendo como base os espectros mostrados até então, a sua interpretação fica mais facilitada ao levá-los para um plano 2D. Os planos mostrados a seguir são mais limitados do

ponto de vista de uma completa visualização do processo, mas quando observados pensando nos instantes de tempo onde ocorrem os principais fenômenos térmicos a serem estudados, são de grande importância e revelam informações sobre cada composto liberado naquele determinado instante de tempo.

A Figura 31 revela as diferenças que podem ser encontradas para as quatro amostras em duas atmosferas diferentes. Neste trabalho não foram removidas as partes comuns as amostras, pois o interesse em questão é identificar os principais compostos obtidos da degradação que façam parte do grupo dos maiores poluentes que contribuem para o avanço do efeito estufa.

A identificação dos grupos funcionais de cada amostra é necessária para um bom entendimento dos compostos liberados bem como de suas relações com os tempos de reação e as temperaturas de pico de degradação. Toda amostra apresenta algumas similaridades e diferenças sendo as vezes difícil sua identificação.

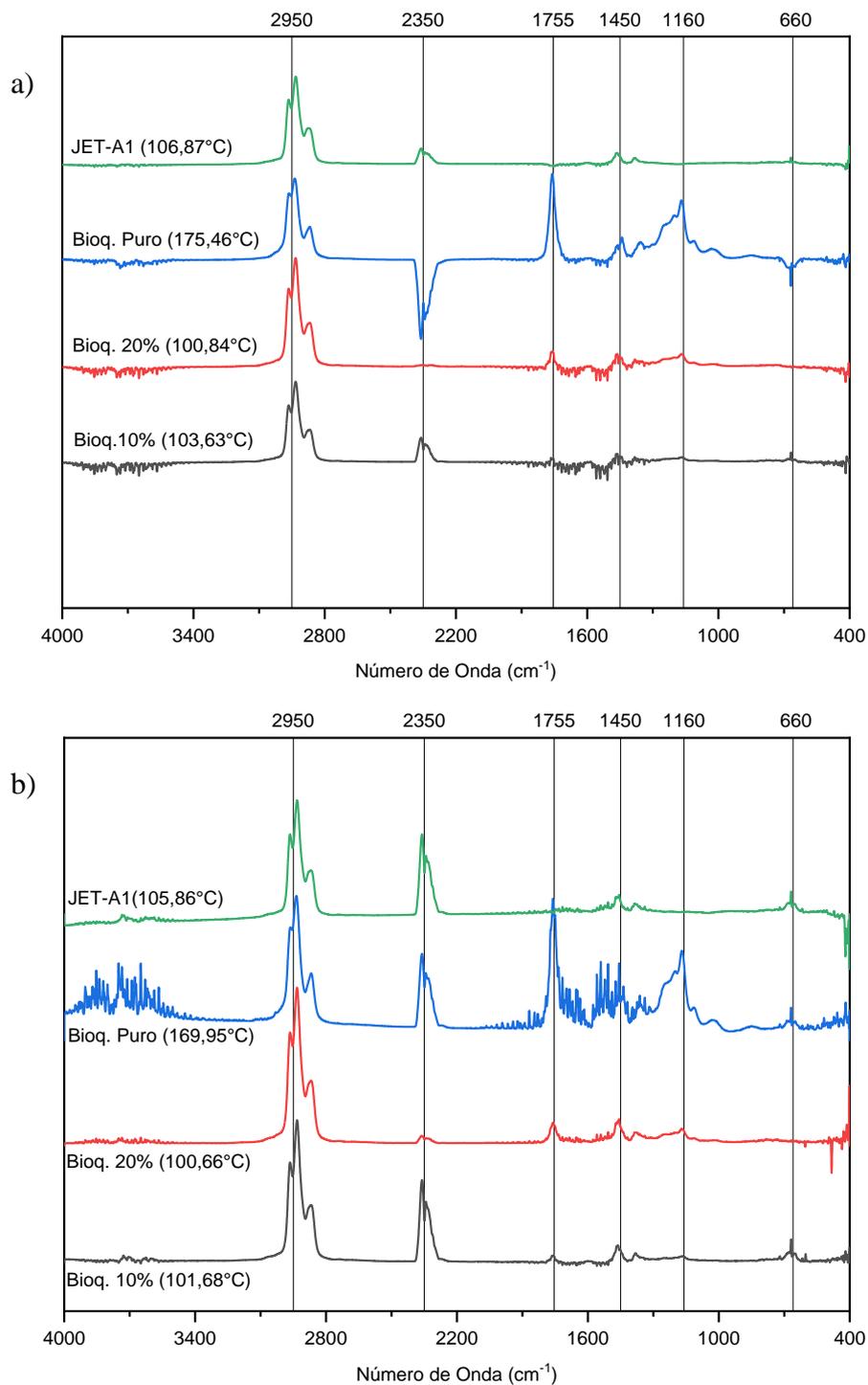


Figura 32 – Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$; fluxo de gás: $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$. a) ar sintético; b) nitrogênio.

Segundo a literatura, a faixa de $1820 - 1660\text{ cm}^{-1}$ apresenta forte absorção do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) que na Figura 28 pode ser bem visualizada no bioquerosene puro e em menor intensidade nas blendas. De $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ existem a presença de ésteres que são bem

visualizados novamente no bioquerosene puro (FRANCESQUETT et al., 2013). Qualquer sinal na faixa de $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, que não tem a presença do grupo carbonila, são interpretados como vibrações de estiramento do O-H (BAIRD, 2017), as bandas de $3080 - 2760 \text{ cm}^{-1}$ se devem as vibrações do estiramento do C-H sejam elas no plano ou não. As bandas em torno 1450 cm^{-1} se deve a dobra do $\text{CH}_3 / \text{CH}_2$ (CHUNG; KU; LEE, 1999).

O pico em 2350 cm^{-1} equivale ao estiramento assimétrico de CO_2 . A banda de 2950 cm^{-1} aparece na literatura como o estiramento assimétrico de CH_3 , os picos de $1600 - 1660 \text{ cm}^{-1}$ equivalem ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ dos alcanos (NESPECA et al., 2018). A banda de $3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ é referente ao estiramento das ligações de O-H que dependem diretamente da força de ligação do hidrogênio (MITCHELL, 1949).

Na Figura 32 há um aumento da taxa de aquecimento para as amostras onde consegue-se observar novos picos e a quais elementos de vibração pertencem. Quando alcançam $3400 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ existe as liberações de CH_4 que seriam melhor caracterizadas por um equipamento de NIR (near band infrared) do que um de MIR (mid band infrared) (MITCHELL, 1949). Estas liberações de alcanos também ocorrem na banda 1377 cm^{-1} e na banda de 2870 cm^{-1} o que não foi tão percebido no caso da primeira (STEPAN et al., 2016).

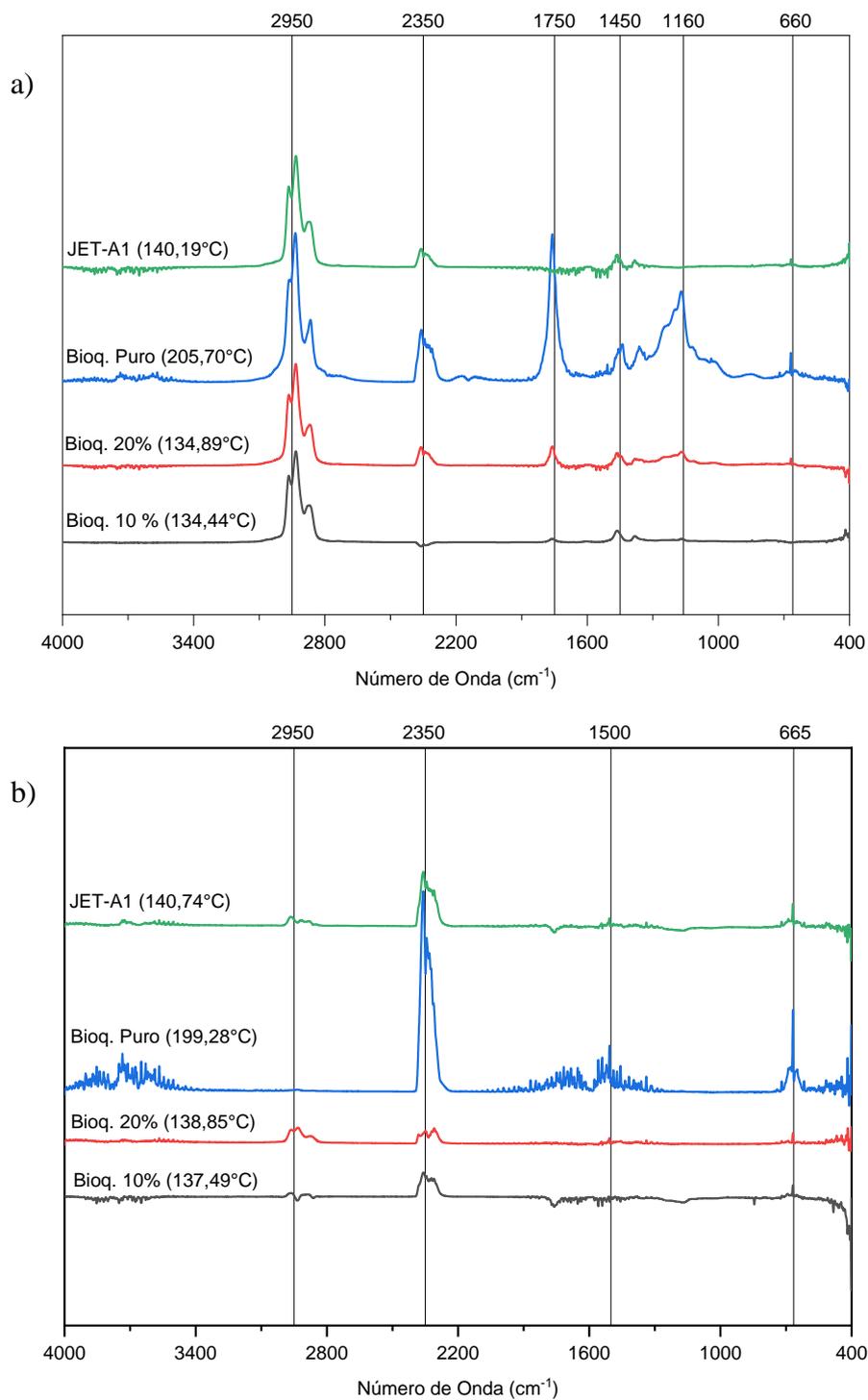


Figura 33 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹; fluxo de gás: 50mL.min⁻¹. a) ar sintético; b) nitrogênio.

As bandas mais extensas são causadas pelos estiramentos dos grupos de C-H (3000 – 2800 cm⁻¹) e de suas deformações angulares (1379 cm⁻¹ e 1464 cm⁻¹). As bandas em 2350 cm⁻¹

¹ e 665 cm^{-1} são, respectivamente, resultados do estiramento assimétrico e da deformação angular do CO_2 presente na atmosfera (NESPECA et al., 2018).

A presença do bioquerosene nas blendas pode ser observada pela absorção de carbonila ($1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$) e a absorção de ésteres alifáticos ($1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$). Compostos aromáticos tem bandas características de baixa intensidade ($900 - 675\text{ cm}^{-1}$) de deformações do C-H fora do plano angular (MITCHELL, 1949). É observado que em atmosfera inerte é mais difícil visualizar certos compostos por não haver interação dos mesmos com a atmosfera. As bandas de 1475 cm^{-1} e de 1600 cm^{-1} se referem ao estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos.

É possível observar que a atmosfera inerte causa uma maior interação com o bioquerosene puro ressaltando os picos presentes como no caso do pico em 2350 cm^{-1} .

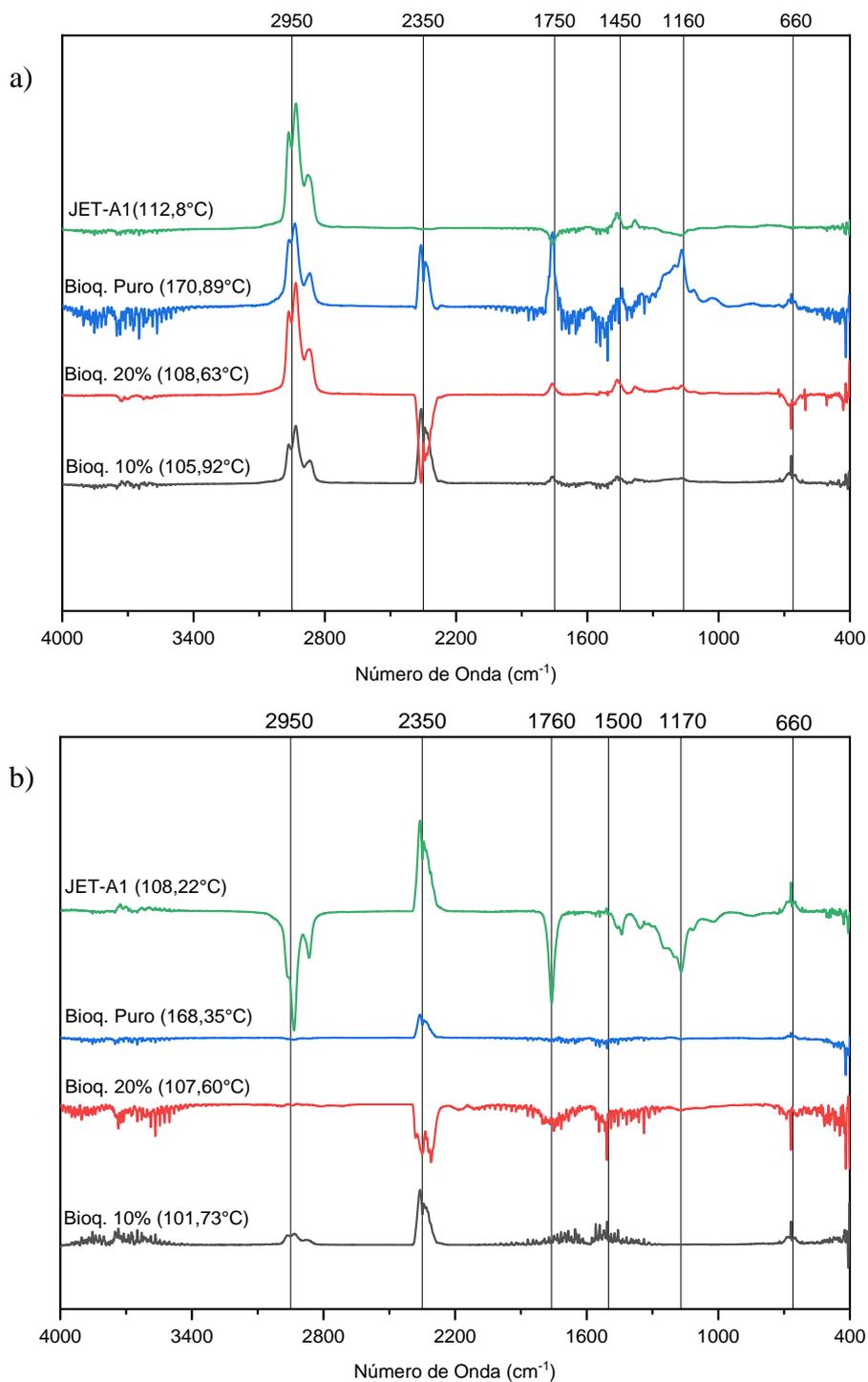


Figura 34 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo de gás: $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. a) ar sintético; b) nitrogênio.

Na Figura 34 é perceptível que a atmosfera mais rica possibilita uma melhor visualização das bandas. Além de mostrar novas bandas que anteriormente não eram vistas nas outras condições. A banda 1170 cm^{-1} que aparece com maior evidência no JET-A1 quando

em atmosfera inerte refere-se a absorção de hidrocarbonetos por causa das vibrações de torção e abanamento do metileno que são observadas na região $1350-1150\text{ cm}^{-1}$ (MITCHELL, 1949).

O ciclohexano é absorvido em 1452 cm^{-1} , o n-hexano em 1468 cm^{-1} , o ciclo pentano é absorvido 1455 cm^{-1} e o ciclo propano é visualizado na banda de 1442 cm^{-1} estas são as possibilidades ligadas a dobra nas vibrações de C-H (CHUNG, 2007).

Como observado em praticamente todos os sinais até então, a liberação de CH_4 é constante nas amostras que apresentam alta concentração de JET-A1 na mistura e que a intensidade deste pico se reduz conforme a quantidade de bioquerosene aumenta, sendo imperceptível quando trata-se do bioquerosene puro (LAMBRECHT; SCHMITT, 2020).

Outro fato que poderia ser comprovado com a realização de cromatografia gasosa (CG) como em alguns casos na literatura (JOZWIAK; RYBINSKI; JOZWIAK, 2014; WIDEGREN; BRUNO, 2011) é a liberação de dióxido de enxofre SO_2 que é um dos maiores poluentes da atmosfera após o metano. As bandas mais intensas onde ocorre sua liberação estão localizadas entre 1330 e 1400 cm^{-1} , com a maior intensidade em 1348 cm^{-1} .

Na Figura 35 são observadas as amostras na maior taxa de aquecimento e no maior fluxo de gás.

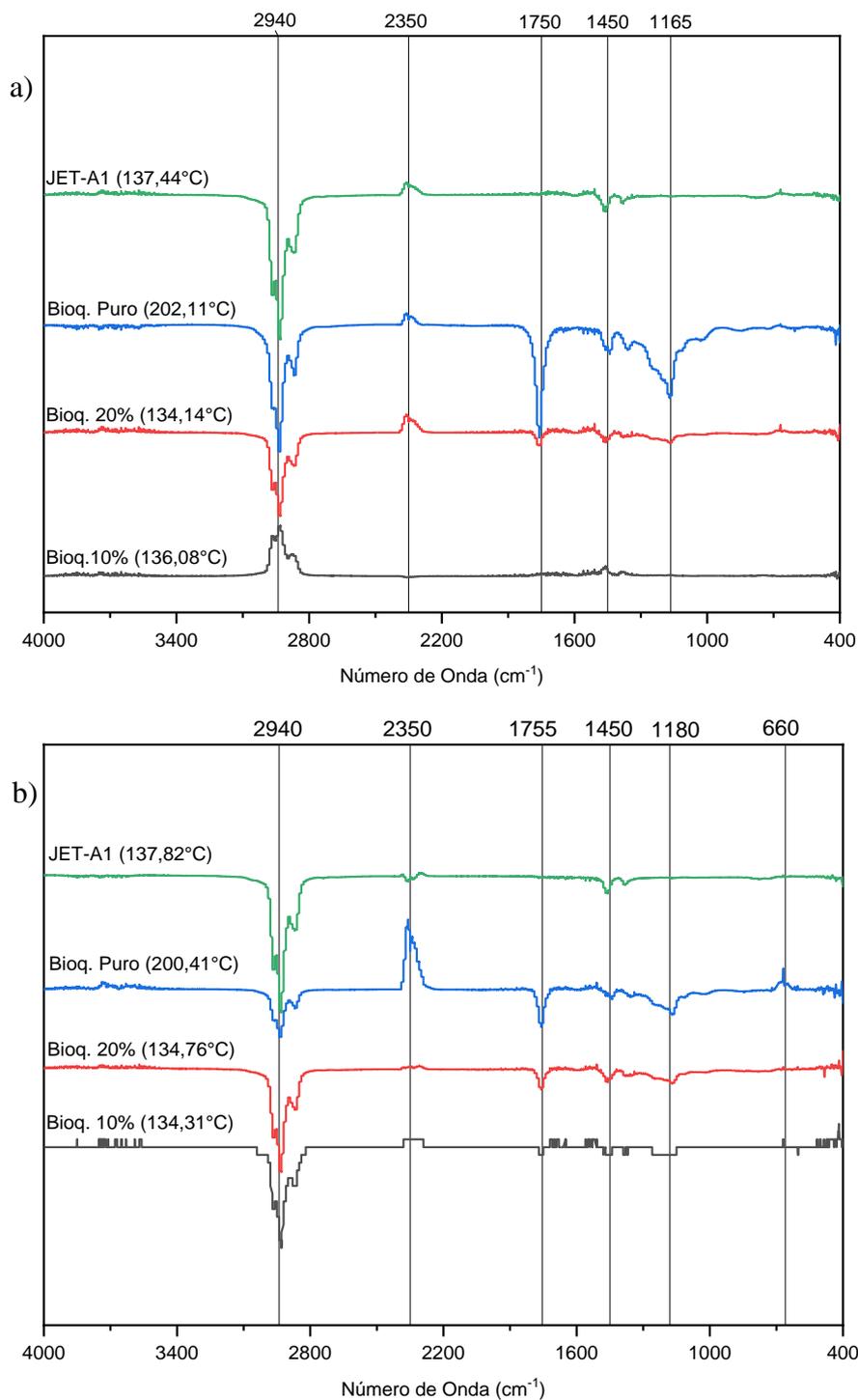


Figura 35 - Curvas de FTIR; taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹; fluxo de gás: 100mL.min⁻¹. a) ar sintético; b) nitrogênio.

Nestes sinais da Figura 35 existem bandas que são verificadas no bioquerosene puro e nas suas blends, mas não é observada no JET-A1 o que torna essa possibilidade a visualização de uma espécie química diferente não observada nas demais figuras. A banda de

1180 cm⁻¹ na literatura está ligada a vibrações de estiramento de álcoois secundários como exemplo o butanol. A banda de 2865 cm⁻¹ provavelmente é identificada como estiramento do C-H no metileno (MITCHELL, 1949) (BROWN; ZHOU, 2001).

5.4 Análise Cinética das Blendas Para Revelar a Mínima Energia de Ativação do Processo Tendo Como Base a Teoria das Colisões Com Modelos Pré-Determinados

A análise cinética destas amostras busca revelar a relação entre o aumento ou diminuição da energia de ativação quando alterados fatores como atmosfera e taxa de aquecimento. Maiores temperaturas tornam a reação mais rápida enquanto uma energia de ativação maior revela reações mais lentas. Já uma atmosfera com fluxo de gás maior também revela resultados interessantes do comportamento das amostras. Os resultados de cinética química aqui obtidos não tem como premissa a elaboração de um modelo cinético de degradação das espécies químicas obtidas. Aqui são apresentados resultados para comparação da literatura que corroborem a utilização destes combustíveis para implementação no setor aéreo. A faixa de temperatura utilizada para análise foi de 50 a 300°C.

As energias de ativação das amostras foram estimadas utilizando o método de Friedman, lá da parte de revisão, onde foram utilizados os dados de TGA aplicando-se taxas de aquecimento diferentes que ao utilizarem os devidos ajustes podem ser plotadas da Equação 9:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Onde, β (°C/min) é a taxa de aquecimento, $\frac{d\alpha}{dT}$ é a perda de massa que ocorre com o aumento da temperatura, T (K) é a temperatura absoluta, R (J/mol.K) é a constante universal dos gases, E_a (kJ) é a energia de ativação e A o fator de frequência.

Plotando o lado esquerdo da Equação 9, para cada taxa de aquecimento, em função de $1/T$, a inclinação das retas será o termo $(-E_a/RT)$. Outro ponto que será observado aqui é a ocorrência de uma curva não vista em resultados anteriores que é aquela pertencente a taxa de 12,5°C/min que foi obtida através de uma interpolação simples de valores entre as taxas de 5 e 20°C/min. Essa taxa aquecimento foi utilizada pela necessidade de utilização de 3 ou mais

taxas pelo método adotado e por não ser possível sua elaboração em laboratório dado um defeito no equipamento, foi obtida dessa maneira.

Logo, os resultados apresentados para as amostras foram distribuídos entre nitrogênio e ar sintético e entre os fluxos de 50 e 100mL.min⁻¹. Como pode ser visualizado na Figura 36 onde as curvas revelam comportamentos similares. Já a Tabela 12 mostra diferenças na energia de ativação (E_a) e no fator pré-exponencial (A).

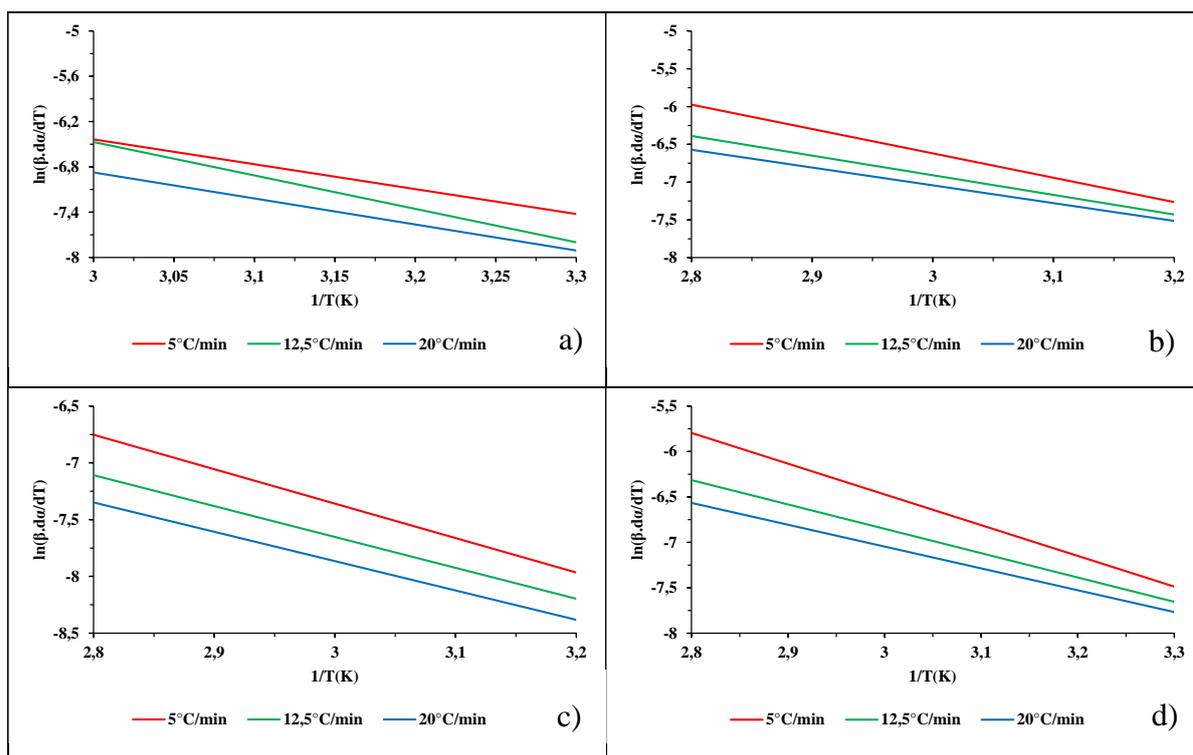


Figura 36 – Curvas de cinética química sob a atmosfera de ar sintético:50mL.min⁻¹. a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.

Tabela 12 – Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de ar sintético com fluxo de 50mL.min⁻¹.

β	Bioquerosene 10%				Bioquerosene 20%			
°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
5,0	y = -3,2957x + 3,4521	63,10	0,8258	2,42	y = -3,2253x + 3,055	61,76	0,8914	2,44
12,5	y = -4,4277x + 6,8128	50,78	0,8718	1,44	y = -2,5986x + 0,8872	49,76	0,9424	2,57
20,0	y = -3,4459x + 3,4645	45,98	0,9848	1,62	y = -2,3552x + 0,0228	45,10	0,9485	2,58
β	Bioquerosene Puro				JET-A1			
°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
5,0	y = -3,0313x + 1,7347	58,04	0,8725	2,39	y = -3,3856x + 3,685	64,82	0,8949	2,44
12,5	y = -2,7227x + 0,5151	48,13	0,9497	2,58	y = -2,6789x + 1,1865	51,29	0,9315	2,53
20,0	y = -2,5838x - 0,114	44,47	0,9586	2,61	y = -2,4026x + 0,1622	46,00	0,9281	2,52

O que pode ser visualizado inicialmente é que o fator pré-exponencial indica certa similaridade no quesito energia de ativação, sendo que a amostra de Bioquerosene 10% apresenta os resultados mais distantes das demais quando observado seu fator de correlação R². Essa diferença está relacionada com as equações utilizadas e as características de aumento e diminuição da taxa de aquecimento, implementadas durante a elaboração do método utilizado (FASINA; LITTLEFIELD, 2012).

É perceptível que o aumento da taxa de aquecimento gera uma redução das energias de ativação em praticamente todas as amostras, sendo novamente a amostra de Bioquerosene 10% aquela que apresenta discordâncias relacionadas ao fator pré exponencial. Tais discordâncias estão ligadas a possibilidade de uma degradação parcial dos ésteres envolvidos no processo. (WON et al., 2016).

As blendas com JET-A1 demonstram que ao adicionar um porção maior de bioquerosene a energia de ativação revela algumas quedas, tais quedas são representadas por uma possibilidade de liberação dos produtos de reação que são visualizados em pontos diferentes da faixa de temperatura (WIDEGREN; BRUNO, 2011).

Interessante notar que o fator exponencial não variou entre a amostra de JET-A1 e a amostra de Bioquerosene 20% quando em taxa de 5°C.min⁻¹, mas sua energia de ativação difere de 64,82 para 61,76 kJ.mol⁻¹.

Quando se compara o Bioquerosene Puro com o JET-A1, a proximidade de resultados como energia de ativação com diferenças na casa de 10%, mostra novamente que a metodologia de obtenção do biocombustível foi adequada sendo revelada sua proximidade. Além do que, não se pode afirmar, que não há aditivos na composição do JET-A1 que possam causar indeterminações nos resultados.

Na Figura 37 são observadas as mesmas condições, porém é alterada a atmosfera para o nitrogênio.

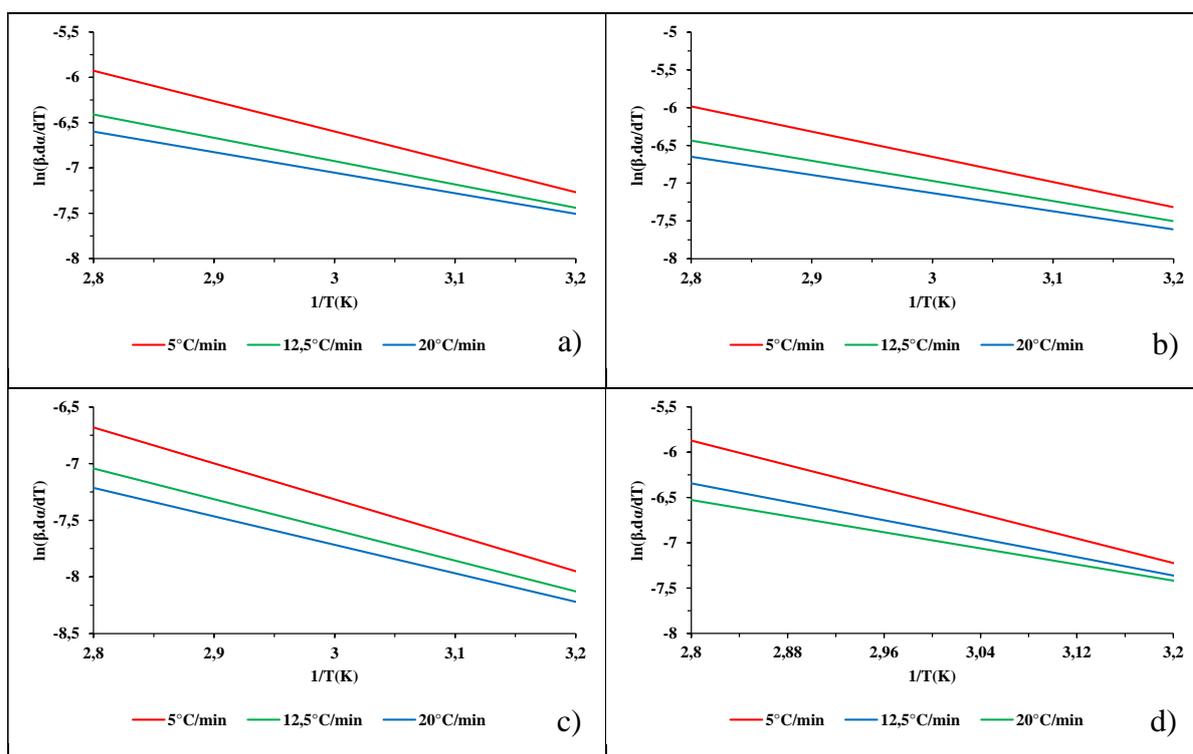


Figura 37 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de nitrogênio: $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.

As amostras sob a atmosfera de nitrogênio apresentam um comportamento mais linear onde é observado que o aumento da taxa de aquecimento realmente diminui a energia de ativação das amostras. E que a adição de bioquerosene nas blendas causa uma leve diminuição da mesma, fato provavelmente causado por uma menor interação das amostras com o meio reduzindo a liberação de compostos (WAN NIK; ANI; MASJUKI, 2005; WON et al., 2016).

Tabela 13 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL.min⁻¹.

β	Bioquerosene 10%				Bioquerosene 20%				
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
β	5,0	y = -3,3514x + 3,4568	64,17	0,8938	2,44	y = -3,3371x + 3,3604	63,90	0,8996	2,46
	12,5	y = -2,5722x + 0,7926	49,25	0,9269	2,53	y = -2,6651x + 1,0251	51,03	0,95	2,59
	20,0	y = -2,2675x - 0,2488	43,42	0,9175	2,50	y = -2,4047x + 0,0822	46,04	0,956	2,60
β	Bioquerosene Puro				JET-A1				
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
β	5,0	y = -3,1715x + 2,1997	60,73	0,8725	2,39	y = -3,3801x + 3,5938	64,72	0,9076	2,48
	12,5	y = -2,7114x + 0,5499	51,92	0,9497	2,58	y = -2,5435x + 0,7776	48,70	0,932	2,54
	20,0	y = -2,5144x - 0,1741	48,14	0,9586	2,61	y = -2,2243x - 0,2986	42,59	0,9181	2,50

Um fato interessante, observado quando são comparadas as Tabelas 12 e 13, é que a modificação da atmosfera não causou grandes alterações nas energias de ativação das amostras demonstrando que o meio não apresenta grande influência numa possível validação de um modelo (GERASIMOV; LOSEV, 2005).

Ao analisar a diferença causada entre as taxas de aquecimento é observado um comportamento distinto entre elas. Quando a taxa é de 20°C.min⁻¹ a adição de bioquerosene aumenta a energia de ativação das amostras, quando a taxa é de 5°C.min⁻¹ o comportamento contrário é observado, ou seja, o acréscimo diminui a energia de ativação. Essa possibilidade é verificada em (GHORASHI; LEE; KUNDU, 1993) onde é conduzida ao fato de que as taxas maiores diminuem o tempo de reação ao qual as amostras estão expostas o que significa um maior número de colisões entre as moléculas durante a reação.

É importante observar que provavelmente exista um limiar para a taxa de aquecimento, pois ao se observar a taxa de 12,5°C.min⁻¹ o comportamento é similar à de 5°C.min⁻¹ e não a de 20°C.min⁻¹. Então um estudo com mais taxas de aquecimento pode comprovar tais suspeitas.

Outro fator interessante relacionado ao fator pré-exponencial é observado quando visualizada a taxa de 20°C.min⁻¹, ele se altera pouco nas amostras (cerca de 0,5%), o que segundo a literatura é uma possibilidade de arranjo ideal para a proposição de um modelo. Restando saber quais espécies químicas são observadas e por quanto tempo devem ser analisadas para que a certeza de ocorrência seja verificada (WON et al., 2016).

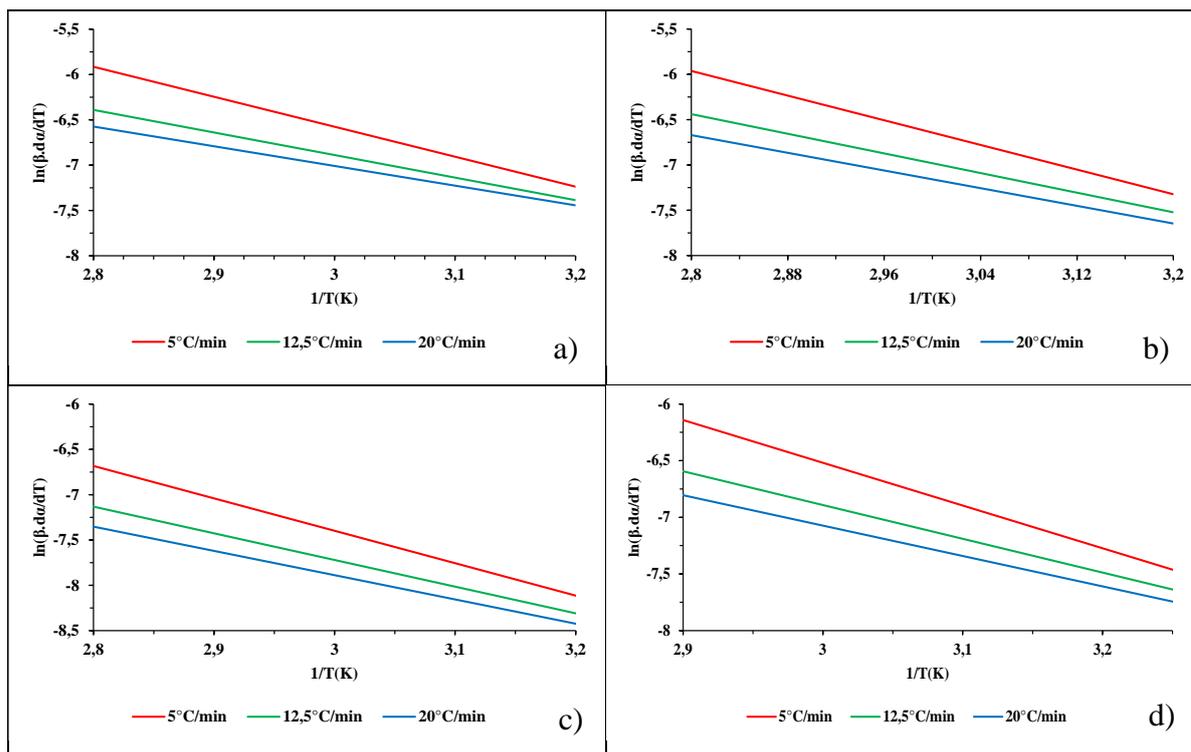


Figura 38 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de ar sintético: 100mL.min⁻¹. a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.

Tabela 14 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de ar sintético com fluxo de 100mL.min⁻¹.

β	Bioquerosene 10%				Bioquerosene 20%				
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
5,0	5,0	y = -3,3109x + 3,3565	63,39	0,9074	2,48	y = -3,401x + 3,5609	62,12	0,8954	2,45
	12,5	y = -2,4912x + 0,5841	53,70	0,9278	2,53	y = -2,7099x + 1,1505	51,89	0,9503	2,59
	20,0	y = -2,1732x - 0,4898	47,61	0,9115	2,49	y = -2,4389x + 0,1589	46,70	0,9579	2,61
β	Bioquerosene Puro				JET-A1				
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²	A
5,0	5,0	y = -3,5751x + 3,3263	61,45	0,9105	2,49	y = -3,7722x + 4,7972	72,23	0,8725	2,39
	12,5	y = -2,942x + 1,105	50,33	0,9736	2,65	y = -2,9805x + 2,0502	57,07	0,9497	2,58
	20,0	y = -2,6767x + 0,1413	41,25	0,9851	2,68	y = -2,6828x + 0,9745	51,37	0,9586	2,61

O aumento do fluxo da atmosfera causa um aumento geral da energia de ativação por conta da atmosfera mais rica como se trata de um combustível (WU; YANG, 2016). Quando se observa a taxa de aquecimento mais alta o Bioquerosene Puro e o JET-A1 têm valores próximos de energia de ativação sendo 51,25 e 51,37 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Essa

proximidade aparentemente é causada pelo maior grau de interação com a atmosfera como foi relatado em (HILLIER; BEZZANT; FLETCHER, 2010).

Novamente, é verificado que as alterações na taxa de aquecimento causam variações menores no fator pré-exponencial e na energia de ativação. Revelando que a utilização de modelos diferentes pode possibilitar um estudo ainda mais aprofundado sobre as questões que cercam as variações notadas.

As linhas não paralelas nos gráficos revelam que a adoção de outros modelos pode efetuar as correções necessárias para obter um modelo teórico otimizado do processo para o bioquerosene, que não substituem um modelo prático testado e comprovado que pode viabilizar uma queima ainda mais sustentável da mistura (WU; YANG, 2016).

Por fim, na Figura 39 são visualizadas as amostras com $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ na atmosfera de nitrogênio.

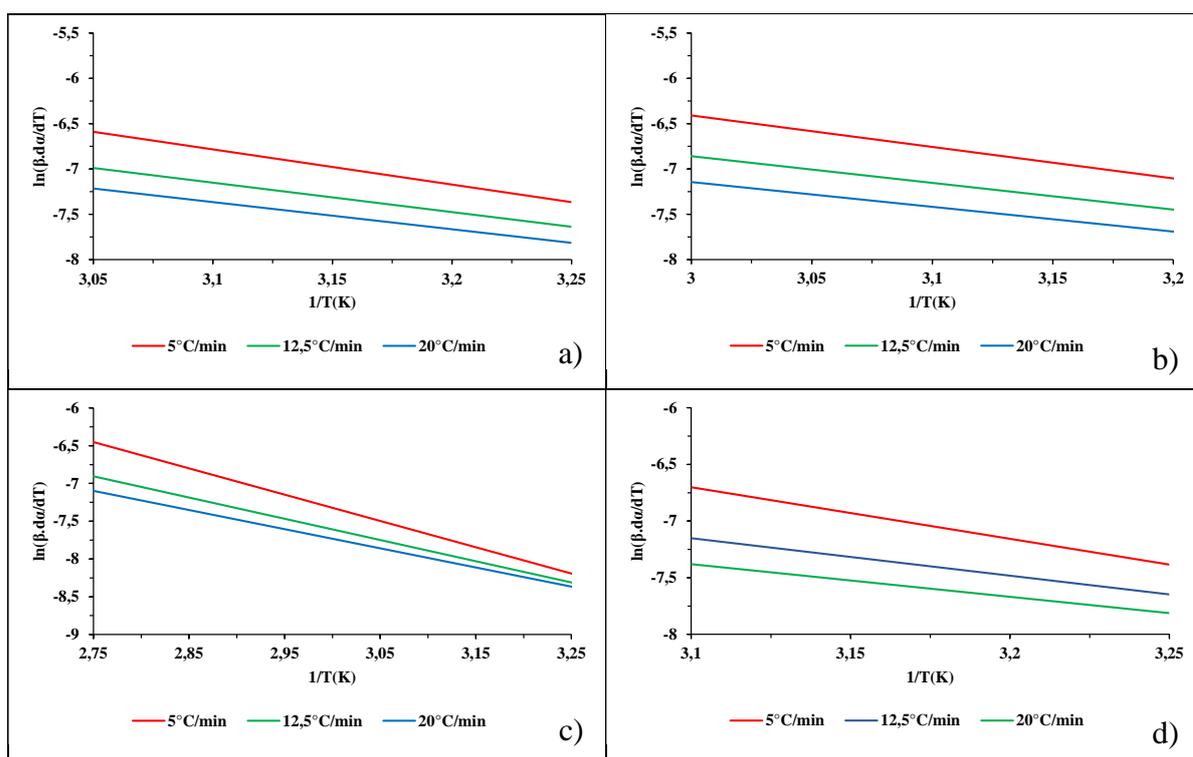


Figura 39 - Curvas de cinética química sob a atmosfera de nitrogênio: $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. a) Bioquerosene 10%; b) Bioquerosene 20%; c) Bioquerosene Puro; d) JET-A1.

Nesta comparação é onde ocorrem as maiores diferenças entre as curvas de Bioquerosene e de JET-A1, onde as energias de ativação variam numa proporção maior do que nas restantes. O motivo dessas variações, no entanto, não foi encontrado na literatura, onde esperava-se obter uma relação de convalidação dos resultados, as únicas menções de tal alteração (DAGAUT; GAÏL, 2007; GUÉRET et al., 1991; SU et al., 2013) foram inconclusivas ou confusas.

Tabela 15 - Resultados de cinética química para as curvas de Bioquerosene 10%, Bioquerosene 20%, Bioquerosene Puro e JET-A1 sob a atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL.min⁻¹.

β	Bioquerosene 10%				Bioquerosene 20%			
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²
5,0	y = -3,882x + 5,2503	74,33	0,8375	2,31	y = -3,4765x + 4,0198	66,57	0,8619	2,37
12,5	y = -3,2444x + 2,9066	64,12	0,951	2,59	y = -2,947x + 1,9823	66,43	0,9576	2,61
20,0	y = -2,9981x + 1,9285	59,41	0,9698	2,64	y = -2,7346x + 1,0599	62,36	0,9793	2,66
β	Bioquerosene Puro				JET-A1			
	°C/min	Equação	E _a (kJ)	R ²	A	Equação	E _a (kJ)	R ²
5,0	y = -3,4846x + 3,131	63,72	0,8725	2,39	y = -4,5554x + 7,4207	87,22	0,8143	2,26
12,5	y = -2,8134x + 0,832	70,87	0,9497	2,58	y = -3,3084x + 3,1046	63,35	0,9363	2,55
20,0	y = -2,5359x - 0,1245	68,56	0,9586	2,61	y = -2,8808x + 1,5502	55,16	0,9617	2,62

Aqui as comparações se tornam bastante efetivas, onde a energia de ativação varia de forma mais clara nas amostras. Do Bioquerosene 10% ao JET-A1 se tem na taxa de 5°C.min⁻¹ as energias de ativação variando de 66,57 kJ.mol⁻¹ no Bioquerosene 20% e alcançando 87,22 kJ.mol⁻¹ no JET-A1 e se mostra bastante diferente na taxa mais alta de aquecimento, sendo de 48,56 kJ.mol⁻¹ no Bioquerosene Puro e chegando a 57,41 kJ.mol⁻¹ no Bioquerosene 10%.

Evidenciando o que foi observado, onde não há um padrão bem definido quando se utilizam esses parâmetros com as amostras e ainda revelando que os resultados de energia de ativação e fator pré exponencial são consistentes com os encontrados em alguns estudos com os diferentes modelos utilizados na literatura (KANDIYOTI et al., 2017a; WIDEGREN; BRUNO, 2011; WON et al., 2016; ZHAO et al., 2017).

6. CONCLUSÕES

O acoplamento do TG com o FTIR permitiu observar que a degradação das amostras ocorre de maneira diferente, a depender de quais fatores foram selecionados durante o experimento, possibilitando uma investigação de características inerentes, em relação a atmosfera e as taxas de aquecimento utilizadas. As análises revelaram mudanças nas temperaturas de pico, entalpias, quantidade de resíduos e na energia de ativação. Essas mudanças, auxiliaram na compreensão posterior de eventos térmicos e dos produtos liberados durante as reações, além de contribuir para o estudo cinético da energia necessária para que tais reações ocorram em ambientes controlados.

Começando com o pico de degradação das amostras, presentes nas curvas de TG/DTG. Existe uma relação observada entre o aumento da taxa de aquecimento e o deslocamento dos picos. Essa relação é sempre de aumento não importando a atmosfera a qual está ligada, ou seja, o aumento da taxa de aquecimento causa um aumento da temperatura onde ocorre o pico de degradação. Ainda tratando desse pico, foi observado, que eles sempre se apresentavam próximos aos 40% de perda de massa sendo este patamar comum as amostras.

Ao se analisar a diferença destas temperaturas em relação a porcentagem de JET-A1 nas blendas nota-se que quanto mais combustível fóssil há nelas menor é a temperatura onde o pico de degradação se apresenta. Quando alterada a atmosfera, de ar sintético para nitrogênio, mantendo-se a taxa de aquecimento é perceptível uma ligeira diminuição (cerca de 5%) deste pico, concluindo que a atmosfera inerte reduz a temperatura onde ocorre o pico de degradação.

Ainda tratando do pico de degradação, observa-se que ao aumentar o fluxo de gás da atmosfera de ar sintético existe um aumento da temperatura (de 5 a 10%) do pico nas amostras de bioquerosene 10% e 20% e na amostra de JET-A1, porém este aumento não é observado no bioquerosene puro. Do lado oposto, quando há o aumento do fluxo de gás na atmosfera inerte, existe um aumento da temperatura nas amostras de bioquerosene 10%, bioquerosene puro e do JET-A1, mas uma redução no bioquerosene 20%, essas diferenças são creditadas a possíveis oscilações do equipamento, tais características podem ser visualizadas através das Tabelas 2, 3, 4 e 5.

Mesmo com essas variações pode-se concluir que o aumento do fluxo de gás de 50 para 100 mL.min⁻¹ causa um aumento da temperatura (de 5 a 10%) de pico de degradação das

amostras. Ao tratar da porcentagem de resíduos finais nota-se pequenas variações, onde o aumento da taxa de aquecimento também aumenta a quantidade de resíduos que é tratada por alguns autores como sendo culpa de uma aceleração brusca da reação. Porém é perceptível que a alteração da atmosfera de ar sintético para nitrogênio faz com que a quantidade de resíduos diminua.

No tocante ao aumento do fluxo de gás na atmosfera de ar sintético, este, causa um ligeiro aumento (de 0,5 a 1 %) da quantidade de resíduos o que aparentemente está ligado a uma atmosfera mais saturada onde a interação com o gás faz com que a reação seja menos produtiva do ponto de vista da interação entre moléculas. Se levada em conta a teoria das colisões a maior quantidade de um reagente justificaria uma diminuição de resíduos, porém não há como garantir que as colisões formem as espécies químicas esperadas.

Em outro ponto, quando observado o aumento de 50 para 100 mL.min⁻¹ da atmosfera de nitrogênio, o aumento da quantidade de resíduos final é imperceptível ou praticamente inexistente. Comparando-se o ar sintético com o nitrogênio em condições idênticas pode-se inferir que a quantidade de resíduos na atmosfera reativa foi maior do que na inerte, o que não apresenta surpresa dada a menor interação com o gás inerte.

Quando observada a temperatura final dos processos, chega-se a conclusões bem próximas daquelas obtidas com a temperatura de pico onde o aumento da taxa de aquecimento causa também o aumento da temperatura final em ambas atmosferas. O mesmo não pode ser dito quando há aumento do fluxo de ar sintético, pois neste caso, há aumento da temperatura enquanto que no aumento do fluxo de nitrogênio há diminuição da temperatura. Ou seja, as atmosferas nas temperaturas finais dos experimentos apresentam comportamentos opostos.

Observando as curvas de DSC, pode-se concluir que a alteração da atmosfera de reativa para inerte, desde que mantidos demais parâmetros, causa uma diminuição da entalpia das amostras, enquanto que a temperatura onde ocorre o evento térmico T1 aumenta e a do evento térmico T2 diminui. Sendo os eventos distintos e ocorrendo em sequência espera-se que o comportamento se repita mesmo que com outros parâmetros, o que não ocorre.

Quando aumentadas as taxas de aquecimento, as entalpias foram reduzidas, mas as temperaturas de ocorrência dos eventos aumentaram, ou seja, pode-se concluir que quanto maior for a taxa de aquecimento menores serão as entalpias dos processos e maiores suas

temperaturas de ocorrência. Um efeito interessante é visto quando existe o aumento do fluxo de gás que causa comportamentos diferentes a depender da amostra.

Quando aumentada a vazão de 50 para 100 mL.min⁻¹ de ar sintético observa-se que existe um aumento de entalpia para o bioquerosene 10% e para o JET-A1, mas uma redução para o bioquerosene 20% e para o bioquerosene puro isso quando a taxa de aquecimento é de 5°C.min⁻¹, já quando a taxa de aquecimento é de 20°C.min⁻¹ a uma redução de entalpia em todas as amostras. No tocante as temperaturas dos eventos, nas mesmas condições do início do parágrafo, os primeiros eventos tiveram uma redução nas temperaturas enquanto houve um aumento nas do segundo evento.

É notável como a situação se inverte quando se trata da atmosfera inerte, onde ao aumentar o fluxo de gás, existe um ligeiro aumento da entalpia e uma redução das temperaturas do evento T1, seguido de um aumento das temperaturas do evento T2, ambos quando a taxa de aquecimento é de 5°C.min⁻¹.

O interesse se mantém, quando a taxa é aumentada para 20°C.min⁻¹ pois, a entalpia recebe um aumento, os eventos T1 têm temperaturas aumentadas e aquelas temperaturas de T2, sofrem uma redução.

Nas curvas de FTIR foi observado que a liberação de compostos nas blendas tem uma intensidade menor que aquela presente no JET-A1, o que sugere que existe uma menor quantidade de emissão de gases provenientes da queima. As bandas referentes ao CH₄ são menos visíveis nas blendas indicando uma menor liberação em relação ao combustível fóssil, isso ocorre também com relação ao CO₂.

O produto mais estimulado observando as curvas é o CO₂. Essa produção está muito ligada as interações com a atmosfera de ar sintético, este índice de aparições ficou ainda mais evidente quando o fluxo de gás foi aumentado de 50 para 100 mL.min⁻¹. As aparições na atmosfera de nitrogênio quase não revelam o CO₂, essa menor interação com a atmosfera aparentemente é o motivo principal, porém é notado que o JET-A1 independente da atmosfera apresenta a liberação de CO₂.

Outro componente bastante observado foi o metano, que aparece em algumas curvas quando a taxa de aquecimento é mais baixa combinado a atmosfera reativa, pois quando em atmosfera inerte fica quase imperceptível, ou seja, a liberação do metano deve ocorrer em

praticamente todas as amostras que estejam em atmosfera reativa, mas não aparecem por conta da taxa de aquecimento elevada.

A banda de 2950 cm^{-1} , referente ao CH_3 e suas deformações angulares, também aparece de maneira bastante visível por conta da maior facilidade em obtenção deste composto nas condições em que os experimentos foram executados. O CO_2 tem sua produção estimulada pela a atmosfera inerte em algumas amostras, mas principalmente na amostra de querosene puro. O metano não apresenta uma intensificação por conta da atmosfera. A temperatura que aparece como principal fator de liberação e o fluxo de gás também tem sua parcela principalmente na banda de 2870 cm^{-1} .

De uma maneira geral, a adoção da atmosfera inerte diminui muito as interações entre as amostras e o ambiente o que se reflete diretamente nas curvas. Quando observadas nas imagens tridimensionais existe uma noção de quanto tempo dura a liberação de algumas espécies. A utilização da atmosfera de ar sintético em taxas de aquecimento mais baixas revela algumas liberações que não podem ser observadas quando a taxa de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ é utilizada. Isso se repete na atmosfera inerte. O que é comum a quase todas as curvas é o pico presente em 2950 cm^{-1} que em alguns casos aparece voltado para baixo por inconsistências dos equipamentos.

A utilização da atmosfera inerte também apresenta menos ruídos na imagem o que até então não apresenta motivos na literatura estudada. É observado que existem diversas liberações ocorrendo na amostra de bioquerosene puro em quase todo o tempo do experimento, demonstrando uma volatilidade muito maior se comparada as outras amostras.

Observando os resultados da cinética com extrapolação de 2,5, é possível notar que a diferença de atmosfera aqui causa perturbações interessantes. Primeiramente, o aumento de bioquerosene nas blendas diminui a energia de ativação das mesmas quando a taxa de aquecimento é menor na atmosfera de ar sintético. Fato que se repete na atmosfera inerte que a partir do aumento para $12,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tem uma diminuição mais brusca da energia de ativação.

O fato também pode ser ligado a um comportamento interessante das amostras em atmosfera inerte, a energia de ativação cai com o aumento da taxa de aquecimento, mas o fator exponencial não segue tal comportamento oscilando conforme a amostra. O aumento do fluxo

de gás causa um aumento geral da energia de ativação, ou seja, a reação se torna mais lenta, esse evento é observado tanto na atmosfera inerte quanto na reativa.

Em resumo, variáveis como fluxo de gás e taxa de aquecimento realmente alteram as velocidades das reações, mas a atmosfera em si não traz grandes modificações a energia de ativação a utilização de mais uma taxa de aquecimento seria ideal para chegar uma conclusão efetiva e de determinação do comportamento das amostras sob tais condições. A atmosfera de nitrogênio tem o comportamento um pouco diferente na questão do aumento da porcentagem de bioquerosene nas blendas, ela faz com que a energia de ativação diminua na taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e depois aumente conforme a taxa de aquecimento um comportamento bastante interessante.

7. REFERÊNCIAS

(ICAO), I. C. A. O. **Environmental Technical Manual**. First Edit ed. [s.l.] ICAO, 2018. v. IV

(MME), M. DE M. E E. Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAFs). p. 2, 2017.

ABU-BAKAR, A. S.; MOINUDDIN, K. A. M. Effects of Variation in Heating Rate , Sample Mass and Nitrogen Flow on Chemical Kinetics for Pyrolysis. **18th Australasian Fluid Mechanics Conference**, n. December, p. 18–21, 2012.

ALKHATIB, R. Development of an alternative fuel from waste of used tires by pyrolysis. **MINES Nantes, P'U nam**, p. 1–176, 2015.

ANAC. Anuário do Transporte Aéreo 2017. **Superintendência de Acompanhamento de Serviços Aéreos – SAS**, v. único, n. 1, p. 223, 2018.

ARAUJO, P. H. M. DE. Obtenção de Bioquerosene de Aviação “ Drop in ” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (*Syagrus coronata*) Pedro Henrique Moraes de Araujo Obtenção de Bioquerosene de Aviação “ Drop in ” por Pirólise Rápida e Desoxigenação Cata. p. 99, 2014.

BAIRD, Z. S. **Predicting Fuel Properties from Infrared Spectra**. [s.l.] Tallinn University of Technology, 2017.

BARONI, É. Estudo Cinético da Pirólise do Endocarpo de Tucumã para Obtenção de Biocombustíveis. **Repositório - UNICAMP**, v. 151, p. 10–17, 2015.

BAROUTIAN, S. et al. Blended aviation biofuel from esterified *Jatropha curcas* and waste vegetable oils. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2013.

BONASSA, G. et al. Bioquerosene: Panorama da produção e utilização no Brasil. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 97–106, 2014.

BROWN, C. W.; ZHOU, J. Near-Infrared Spectra of Gases: Identification of Mixtures. **Applied Spectroscopy**, v. 55, n. 1, p. 44–49, 2001.

BWAPWA, J. K.; AKASH, A.; TROIS, C. Jet fuel blend from Algal Jet Fuel and Jet A1 in 50/50 volume ratio. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 14, n. 2, p. 234–

240, 2019.

CGEE. Biocombustíveis aeronáuticos: Progressos e desafios. **Série Documentos Técnicos**, v. 08, p. 1–55, 2010.

CHIARAMONTI, D. et al. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, n. February 2018, p. 767–774, 2014.

CHUNG, H. Applications of near-infrared spectroscopy in refineries and important issues to address. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, n. 3, p. 251–285, 2007.

CHUNG, H.; KU, M. S.; LEE, J. S. Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. **Vibrational Spectroscopy**, v. 20, n. 2, p. 155–163, 1999.

CORTEZ, L. A. B. et al. Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: Plano de ação. **Fapesp**, v. 1, p. 60, 2013.

DAGAUT, P.; GAÏL, S. Chemical kinetic study of the effect of a biofuel additive on Jet-A1 combustion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 19, p. 3992–4000, 2007.

FASINA, O.; LITTLEFIELD, B. TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 61–66, 2012.

FONSECA, M. M. et al. Thermogravimetric study of kerosene-doped gasoline. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 499–503, 2007.

FRANCESQUETT, J. Z. et al. Determinação do Poder Calorífico de Amostras de Gasolina Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Regressão Multivariada. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 88–95, 2013.

FREITAS, A. C. D. DE. Análise Termodinâmica De Processos De Reforma Do Metano E Da Síntese Fischer Tropsch. p. 313, 2012.

GERASIMOV, G. Y.; LOSEV, S. A. Kinetic models of combustion of kerosene and its components. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, v. 78, n. 6, p. 1059–1070, 2005.

GHASSABZADEH, H.; DARIAN, J. T.; ZAHERI, P. Experimental study and kinetic modeling of kerosene thermal cracking. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 221–232, 2009.

GHORASHI, B.; LEE, C.; KUNDU, K. Simplified Jet-A Kinetic Mechanism for Combustor Application. **AIAA 31st Aerospace Sciences Meeting**, p. 1–14, 1993.

GONDIM, R. S. et al. Mudanças climáticas e agricultura. In: **Produção de melão e mudanças climáticas: sistemas conservacionistas de cultivo para redução das pegadas de carbono e hídrica**. [s.l.] Embrapa, 2017. p. 16.

GUÉRET, C. et al. Experimental study and modeling of kerosene oxidation in a jet-stirred flow reactor. **Symposium (International) on Combustion**, v. 23, n. 1, p. 211–216, 1991.

GUTIÉRREZ, J. et al. Biofuels from cardoon pyrolysis: Extraction and application of biokerosene/kerosene mixtures in a self-manufactured jet engine. **Energy Conversion and Management**, 2018.

HELMICK, L. S.; SENG, G. T. Ftir Analysis of Aviation Fuel Deposits. **NASA Technical Memorandum**, 1984.

HILLIER, J.; BEZZANT, T.; FLETCHER, T. H. Improved method for the determination of kinetic parameters from non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) data. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2841–2847, 2010.

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, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Energy Policies of IEA Countries: France 2009**. [s.l.: s.n.].

JOZWIAK, M. M. A.; RYBINSKI, P.; JOZWIAK, M. M. A. Bio-Indicative Assessment of Motorway Air Pollution Using Thermal Analysis. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 23, n. 5, p. 1617–1625, 2014.

KALTSCHMITT, M.; NEULING, U. **Biokerosene: Status and prospects**. [s.l.: s.n.].

KANDIYOTI, R. et al. In-Depth Interpretation of Mid-Infrared Spectra of Various Synthetic Fuels for the Chemometric Prediction of Aviation Fuel Blend Properties. **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids**, v. 29, n. 1, p. 727–734, 2017a.

KANDIYOTI, R. et al. In-Depth Interpretation of Mid-Infrared Spectra of Various Synthetic Fuels for the Chemometric Prediction of Aviation Fuel Blend Properties. **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids**, v. 29, n. 1, p. 727–734, 2017b.

KINNEY, J. R. **The power for flight : NASA's contributions to aircraft propulsion.** [s.l.: s.n.].

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KOK, M. V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 739–743, 2013.

KOK, M. V.; TOPA, E. Thermal characterization and model-free kinetics of biodiesel sample. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 2, p. 955–961, 2015.

KÖK, M. V.; ACAR, C. Kinetics of crude oil combustion. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 445–449, 2006.

LAMBRECHT, A.; SCHMITT, K. **Mid-infrared gas-sensing systems and applications.** [s.l.] Elsevier Ltd., 2020.

LIANG, S. et al. Waste oil derived biofuels in China bring brightness for global GHG mitigation. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 139–145, 2013.

LLAMAS, A. et al. Biokerosene from babassu and camelina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5968–5976, 2012a.

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

LLAMAS, A. et al. Biokerosene from babassu and camelina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, 2012c.

MANUAL, E. T. et al. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title. **2008 ASHRAE Handbook—HVAC Systems and Equipment (SI)**, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2008.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Série boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável orgânico - Babaçu (*Attalea spp. MART.*). p. 44, 2012.

MI; ANAC. Plano de Ação para a Redução das Emissões de CO₂ da Aviação Civil Brasileira. v. 3ª Edição, p. 92, 2019.

MITCHELL, J. **Microscopic Identification of Organic Compounds.** [s.l.: s.n.]. v. 21

MOREIRA, R. V. F.; SOUZA, S. L. Q. DE; CORRÊA, S. M. Análise de emissões aeronáuticas: estudo de caso em um aeroporto da cidade do Rio de Janeiro. **Revista Sustinere**, v. 6, n. 1, p. 3–23, 2018.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. [s.l: s.n.].

NAIK, C. V. et al. Detailed chemical kinetic mechanism for surrogates of alternative jet fuels. **Combustion and Flame**, v. 158, n. 3, p. 434–445, 2011.

NESPECA, M. G. et al. Rapid and Simultaneous Prediction of Eight Diesel Quality Parameters through ATR-FTIR Analysis. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, 2018.

NICOLAU, C. L. et al. Thermal properties of the blends of methyl and ethyl esters prepared from babassu and soybean oils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 8, p. 1672–1679, 2018.

ODOEMENE, A. Climate change and land grabbing. **Research Handbook on Climate Change and Agricultural Law**, p. 423–449, 2017.

PRAUCHNER, M. J. et al. Combustíveis Sintéticos Hidrocarbônicos, com Destaque para o Querosene para Aviação. **Revista Virtual de Química (Aceito para Publicação)**, 2017.

QUIROGA, L. C. R. Avaliação da relação entre a energia de ativação e a energia útil para diferentes misturas de etanol e gasolina aplicados a motores de ignição por centelha. p. 1–134, 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*). p. 103, 2015.

RANUCCI, C. R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 860–869, 2018.

RASLAVIČIUS, L. et al. Thermal characterization of *P. moriformis* oil and biodiesel. **Fuel**, v. 220, n. November 2017, p. 140–150, 2018.

REYNOL, F. Modelo do biodiesel poderia ser aplicado ao querosene vegetal. **Inovação Uniemp**, v. 3, p. 21–23, 2007.

RITCHIE, B. W. et al. Effects of climate change policies on aviation carbon offsetting: a

three-year panel study. **Journal of Sustainable Tourism**, v. 28, n. 2, p. 337–360, 1 fev. 2020.

ROCOURT, X. et al. Thermal degradation of two liquid fuels and detonation tests for pulse detonation engine studies. **Shock Waves**, v. 16, n. 3, p. 233–245, 2007.

SCHEUERMANN, S. S.; FORSTER, S.; EIBL, S. In-Depth Interpretation of Mid-Infrared Spectra of Various Synthetic Fuels for the Chemometric Prediction of Aviation Fuel Blend Properties. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2934–2943, 2017.

SHAO, J. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge by thermogravimetry Fourier transform infrared analysis. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 1, p. 38–45, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Seventh Ed ed. [s.l.] JOHN WILEY & SONS, INC., 2005.

SORIA BALEDÓN, M.; KOSOY, N. “Problematizing” carbon emissions from international aviation and the role of alternative jet fuels in meeting ICAO’s mid-century aspirational goals. **Journal of Air Transport Management**, v. 71, n. July, p. 130–137, 2018.

SPECIFIC, S.; CAPACITY, H.; VALUES, L. Thermal Analysis & Rheology Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values. [s.d.].

STEPAN, E. et al. Intermediates for synthetic paraffinic kerosene from microalgae. **Fuel**, v. 172, p. 29–36, 2016.

SU, W. et al. Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 79–84, 2013.

SUNDARARAJ, R. H. et al. Combustion and emission characteristics from biojet fuel blends in a gas turbine combustor. **Energy**, v. 182, p. 689–705, 2019.

SUSTAINABLE, L. C. T. (SLOCAT). Transport and Climate Change Global Status Report 2018 Partnership on Sustainable, Low Carbon Transport (SLoCaT). p. 184, 2018.

TEIXEIRA, G. A. A. et al. Thermo-oxidative decomposition of biodiesel samples obtained from mixtures of beef tallow, soybean oil, and babassu oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 2, p. 569–574, 2011.

TOGBÉ, C. et al. Chemical kinetic study of the oxidation of a biodiesel-bioethanol surrogate fuel: Methyl octanoate-ethanol mixtures. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 11, p. 3896–3908, 2010.

- VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.
- WAKO, F. M.; RESHAD, A. S.; GOUD, V. V. Thermal degradation kinetics study and thermal cracking of waste cooking oil for biofuel production. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2157–2165, 2018.
- WAN NIK, W. B.; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. **Energy Conversion and Management**, 2005.
- WANG, C. et al. Analysis of the behaviour of pollutant gas emissions during wheat straw/coal cofiring by TG-FTIR. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 1037–1041, 2011.
- WIDEGREN, J. A.; BRUNO, T. J. Thermal decomposition kinetics of kerosene-based rocket propellants. 3. RP-2 with varying concentrations of the stabilizing additive 1,2,3,4-tetrahydroquinoline. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 1, p. 288–292, 2011.
- WON, S. H. et al. Predicting the global combustion behaviors of petroleum-derived and alternative jet fuels by simple fuel property measurements. **Fuel**, v. 168, p. 34–46, 2016.
- WU, M. S.; YANG, S. I. Combustion characteristics of multi-component cedar bio-oil/kerosene droplet. **Energy**, v. 113, p. 788–795, 2016.
- YILMAZ, N.; ATMANLI, A. Sustainable alternative fuels in aviation. **Energy**, 2017.
- ZHAO, J. et al. Atomization performance and TG analysis of Fischer–Tropsch fuel compared with RP-3 aviation fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18626–18632, 2017.
- ZHAO, S. et al. Thermal behavior and kinetics of heavy crude oil during combustion by high pressure differential scanning calorimetry and accelerating rate calorimetry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 181, n. May, p. 106225, 2019.