

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA RICETTI MARGARIDA

HIDROPROCESSAMENTO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA OBTENÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

CURITIBA

2025

BRUNA RICETTI MARGARIDA

HIDROPROCESSAMENTO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA OBTENÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

Tese de Defesa apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Margarida, Bruna Ricetti

Hidroprocessamento de ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos renováveis visando a produção de bioquerosene de aviação / Bruna Ricetti Margarida. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Junior,  
Coorientador: Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

1. Hidrocarbonetos. 2. Ácidos graxos. 3. Bioquerosene. 4. Hidrogênio limpo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Luz Junior, , Luiz Fernando de Lima. IV. Kanda, Luís Ricardo Shigueyuki. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

BRUNA RICETTI MARGARIDA

HIDROPROCESSAMENTO DE ÁCIDOS GRAXOS PARA OBTENÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

Tese de Defesa apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.  
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Co-Orientador: Dr. Luís Ricardo Shigueyuki Kanda  
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Curitiba, 19 de Julho, 2025

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **BRUNA RICETTI MARGARIDA**, intitulada: **Hidroprocessamento de ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos renováveis visando a produção de bioquerosene de aviação**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Julho de 2025.

Assinatura Eletrônica  
11/07/2025 10:15:59.0

LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
10/07/2025 15:56:39.0

FERNANDO VINES FARIA DE LIMA  
Avaliador Externo (WEST VIRGINIA UNIVERSITY)

Assinatura Eletrônica  
11/07/2025 17:13:27.0

LUIZ PEREIRA RAMOS  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
14/07/2025 15:18:20.0

HENRY FRANÇA MEIER  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a força para concretizar o meu projeto de Doutorado e a coragem de me manter seguindo em frente.

Aos meus pais, João Luiz Ricetti Margarida e Ivana Silvia Rampeloti Ricetti Margarida, por estarem sempre ao meu lado, me apoiando e acreditando nas minhas escolhas.

Agradecimentos especiais a meus orientadores Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior e Prof. Dr. Luís Ricardo Shigueyuki Kanda, pelos conselhos e orientações, ao Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, pelo grande apoio e ao Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo e Prof. Dr. Helton José Alves pelo importante auxílio ao projeto.

A todos os professores que me ajudaram a chegar a esse ponto da minha vida, me dando o conhecimento e orientação necessários.

A Isadora Zangari Ambrosio, iniciante científica que me auxiliou prontamente em nossos experimentos, e a todas as pessoas que contribuíram para esse e outros trabalhos, me auxiliando a alcançar resultados.

Também ao Laboratório de Engenharia de Separação (LES), Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), e à Universidade Federal do Paraná pelas instalações.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), Laboratório Multiusuário de RMN do Departamento de Química da UFPR, Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER), Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI), Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, ao Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR e à Central Analítica Multiusuário das Usinas Piloto da UFPR pelo auxílio na realização de análises durante o projeto.

Ao CNPq e ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP), sustentado com recursos provenientes do investimento das empresas petrolíferas habilitadas na Cláusula P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015, bem como à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001 e à Fundação Araucária (acordo de concessão 002/2021, processo #17.521.887-4, projeto NAPI-HCR).

O difícil nós fazemos agora, o impossível  
leva um pouco mais de tempo.

(CHARLES ALEXANDRE DE CALONNE)

## RESUMO

Com a crescente globalização e a necessidade de conexões intercontinentais ou mesmo locais a um menor tempo, o uso de aeronaves para fins turísticos, militares ou comerciais está em constante evolução e, com isso, aumentam-se também as preocupações relacionadas aos impactos ambientais. Esse cenário evidencia a necessidade do aperfeiçoamento de políticas públicas para reduzir a dependência do uso de derivados de petróleo no setor aéreo, juntamente com a valorização e avanço em pesquisas para o uso de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF). Diante da crescente demanda por combustíveis sustentáveis e da necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, esta tese propõe e avalia uma rota integrada para a produção de hidrocarbonetos renováveis, com foco no bioquerosene de aviação, com o uso de hidrogênio não-fóssil. O presente estudo compreende uma abordagem integrada que se inicia com a etapa experimental de síntese do suporte (zeólita beta) e a impregnação do catalisador (Ni/zeólita beta), seguindo para a realização de testes voltados à geração e uso de hidrogênio em reações em batelada conduzidas em diferentes condições de temperatura, razão entre reagentes e proporção de catalisador. Na síntese do suporte do catalisador foram testadas diferentes condições (tempo de reação, temperatura, metodologia de preparo e razão Si/Al), de forma a escolher o que apresentasse as características desejadas. Dentre as rotas para a geração de hidrogênio e hidrogenação de ácidos graxos e óleo residual, destacaram-se o uso do zinco metálico como doador de hidrogênio por meio de sua oxidação em meio aquoso, bem como a aplicação de etanol supercrítico como doador de H<sub>2</sub> em reações catalíticas. Posteriormente, desenvolveu-se a simulação de uma rota alternativa com foco na geração de hidrogênio a partir da oxidação do zinco metálico, visando avaliar a viabilidade técnico-econômica do processo. Na parte experimental, o catalisador Ni/zeólita beta sintetizado apresentou estrutura mesoporosa, elevada área superficial (média de 368 m<sup>2</sup>/g) e boa dispersão de níquel (10% em massa). As reações com zinco metálico, por sua vez, alcançaram um valor máximo 56% de conversão de ácido oleico em ácido esteárico em condições brandas (220 °C) sem catalisador, utilizando o etanol como solvente. Quando utilizado como doador de hidrogênio, o etanol supercrítico promoveu uma maior eficiência tanto na saturação dos ácidos graxos como também na desoxigenação. O planejamento fatorial 2<sup>3</sup> referente aos testes com uso de etanol supercrítico indicou que a massa de catalisador foi o fator mais significativo, e o modelo quadrático obteve melhor ajuste (R<sup>2</sup> = 0,97 para o modelo quadrático simplificado). Por fim, foi utilizado o software Aspen Plus<sup>®</sup> V10 para a construção da simulação do processo de geração do hidrogênio utilizando zinco metálico. O processo com a geração de H<sub>2</sub> separadamente ao hidrocessamento apontou viabilidade técnica, econômica e ambiental da rota com zinco, com emissões de CO<sub>2</sub>eq inferiores a 4 kg/kg H<sub>2</sub> e redução de 93% de emissão na produção de ZnO frente a rotas convencionais. Com isso, estimou-se um tempo de retorno de 3 anos para a unidade de hidrogênio e 6 anos para o processo completo. Os resultados obtidos neste trabalho, portanto, evidenciam o potencial das estratégias desenvolvidas e também destacam a importância do etanol como fonte renovável de hidrogênio para processos de produção de combustíveis sustentáveis.

**Palavras-chave:** Hidrocarbonetos sustentáveis, hidrocessamento, bioquerosene, metal zero-valente, etanol supercrítico, hidrogênio limpo, simulação de processo.

## ABSTRACT

With the increasing globalization and the need for faster intercontinental and local connections, the use of aircraft for tourism, military, or commercial purposes is constantly evolving, which also raises concerns regarding environmental impacts. This scenario highlights the need for the improvement of public policies aimed at reducing the dependence on petroleum-derived fuels in the aviation sector, along with the promotion and advancement of research into the use of sustainable aviation fuels (SAF). In response to the growing demand for sustainable fuels and the urgent need to reduce greenhouse gas emissions, this thesis proposes and evaluates an integrated route for the production of renewable hydrocarbons, with a focus on sustainable aviation fuel (bio-jet fuel), using non-fossil hydrogen. This study adopts an integrated approach that begins with the experimental stage of synthesizing the support material (beta zeolite) and impregnating the catalyst (Ni/beta zeolite), followed by tests focused on hydrogen generation and application in batch reactions conducted under different conditions of temperature, reactant ratio, and catalyst loading. In the synthesis of the catalyst support, different conditions (reaction time, temperature, preparation method, and Si/Al ratio) were tested to select the combination that provided the desired properties. Among the routes for hydrogen generation and hydrogenation of fatty acid-based and residual oils, the use of metallic zinc as a hydrogen donor via its oxidation in aqueous media, as well as the application of supercritical ethanol as a hydrogen donor in catalytic reactions, stood out as particularly promising approaches. Subsequently, a process simulation was developed for an alternative route focused on hydrogen generation via zinc oxidation, aiming to assess the techno-economic feasibility of the process. In the experimental part, the synthesized Ni/beta zeolite catalyst exhibited a mesoporous structure, high surface area (average of 368 m<sup>2</sup>/g), and good nickel dispersion (10 wt.%). Reactions with metallic zinc achieved a maximum conversion of 56% of oleic acid into stearic acid under mild conditions (220 °C) without the use of a catalyst, using ethanol as the solvent. When used as a hydrogen donor, supercritical ethanol promoted higher efficiency both in the saturation of fatty acids and in the deoxygenation process. The 2<sup>3</sup> factorial design applied to the tests using supercritical ethanol indicated that catalyst mass was the most significant factor, and the quadratic model showed the best fit ( $R^2 = 0.97$  for the simplified quadratic model). Finally, the Aspen Plus<sup>®</sup> V10 software was used to build the process simulation for hydrogen generation using metallic zinc. The process, in which H<sub>2</sub> is generated separately from the hydrotreatment step, demonstrated technical, economic, and environmental feasibility, with CO<sub>2</sub>eq emissions lower than 4 kg/kg H<sub>2</sub> and a 93% reduction in emissions for ZnO production compared to conventional routes. Based on these results, the payback time was estimated at 3 years for the hydrogen unit and 6 years for the complete process. Therefore, the results obtained in this work demonstrate the potential of the proposed strategies and also highlight the importance of ethanol as a renewable hydrogen source for sustainable fuel production processes.

**Keywords:** Sustainable hydrocarbons, hydrotreating, bio-jet fuel, zero-valent metal, supercritical ethanol, clean hydrogen, process simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Especificações para o querosene de aviação. Adaptado de: Wang et al. (2016).....	24
Figura 2 – Refinarias e capacidade de produção de QAV no Brasil (ProQR, 2018) .	25
Figura 3 – Balanço de QAV no Brasil até 2034 (EPE, 2024) .....	26
Figura 4 – Esquema dos principais materiais usados no hidrocessamento. Adaptado de: Scherzer (1989) .....	28
Figura 5 – Comparação da eficiência na hidredesoxigenação para diferentes suportes e conjuntos de metais. Adaptado de: Fahim et al. (2010) .....	29
Figura 6 – Rotas utilizadas em voos-teste comerciais. Adaptado de: Wang e Tao (2016).....	30
Figura 7 - Rotas utilizadas em voos-teste militares. Adaptado de: Wang e Tao (2016) .....	31
Figura 8 – Esquema de hidrogenação para saturação de cadeia carbônica (LibreTexts, 2015).....	38
Figura 9 – Reações de hidrogenação para quebra dos triacilgliceróis e remoção do heteroátomo. Adaptado de: Sotelo-Boyas et al. (2012).....	39
Figura 10 – Esquema de reação de descarboxilação. Adaptado de: Oi et al. (2016)	40
Figura 11 – Esquema proposto para reação de craqueamento. Adaptado de: Khawatim et al. (2014).....	42
Figura 12 – Esquema proposto para reação de isomerização. Adaptado de: Dhar et al. (2016).....	42
Figura 13 – Esquema de reação de oxidação do zinco em meio aquoso para geração de hidrogênio. Adaptado de: Seo et al. (2017) .....	44
Figura 14 – Esquema de decomposição do etanol e seus intermediários na superfície de metais para geração de hidrogênio. Adaptado de: Cong et al. (1997) e Mattos et al. (2012).....	47
Figura 15 – Diagrama de blocos do processo de refino de óleo e obtenção da borra .....	48
Figura 16 – Autoclaves utilizadas para síntese das zeólitas (a) e produto da reação de síntese (b) .....	54
Figura 17 – Esquema de preparação das zeólitas .....	55
Figura 18 – Fluxograma das etapas do trabalho proposto. ....	71

Figura 19 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório em diferentes temperaturas com razão Si/Al=16 e tempo de reação de 2 dias. Síntese através do primeiro método em a) 160 °C e b) 170 °C; síntese através do segundo método em c) 150 °C e d) 160 °C .....	73
Figura 20 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório pela primeira metodologia em diferentes tempos de reação a 160 °C e razão Si/Al=16. a) 1 dia; b) 2 dias; c) 3 dias; d) 4 dias .....	74
Figura 21 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório pela segunda metodologia com tempo de reação de 2 dias a 140 °C em proporções Si/Al de a) 16 e b) 12 .....	75
Figura 22 – DRX da zeólita a) não calcinada e b) calcinada à 550 °C .....	75
Figura 23 – DRX do a) carvão ativado e b) após impregnação com óxido de níquel .....	76
Figura 24 - DRX da zeólita beta impregnada com níquel a) antes da redução e b) após redução .....	77
Figura 25 – Análises de TGA das zeólitas beta sintetizadas em razões Si/Al de 16 a 150 °C (esquerda) e 24 a 160 °C (direita) por dois dias: a linha preta corresponde à porcentagem da perda de massa da amostra; a linha azul corresponde à primeira derivada da perda de massa. ....	78
Figura 26 – Análise FTIR para uma amostra de zeólita beta sintetizada .....	79
Figura 27 – Isoterma de adsorção de N <sub>2</sub> da zeólita calcinada .....	81
Figura 28 – Tipos de isotermas classificadas pela IUPAC .....	81
Figura 29 – Formato de diferentes histereses classificadas pela IUPAC .....	82
Figura 30 – Imagens MEV das zeólitas sintetizadas com ampliação de 15 kX da (a) zeólita beta e (b) provável ZSM-12, de 5kX da (c) provável ZSM-5, e com ampliação de 50 kX da (d) provável ZSM-5.....	84
Figura 31 – Imagens MEV das zeólitas sintetizadas com ampliação de 15 kX da (a) provável ZSM-12 sintetizada à 170 °C, e com ampliação de 5 kX da (b) provável ZSM-5 sintetizada à 180 °C .....	85
Figura 32 – Imagem MEV retratando os diferentes tamanhos de partículas de duas zeólitas sintetizadas com proporção Si/Al (a) 12 e (b) 20 .....	86
Figura 33 – Imagens TEM de uma partícula da zeólita beta com ampliação (a) 25 kX, (b) 25 kX com o diâmetro da partícula, (c) 100 kX com o diâmetro de poro e (d) carvão ativo não impregnado ampliada 25 kX .....	86

Figura 34 – Imagem TEM da amostra de carvão ativado com ampliação (a) 25 kX (campo claro), (b) 25 kX (campo escuro), (c) 100 kX e (d) 100 kX com a medição do diâmetro das partículas impregnadas no material.....	87
Figura 35 – Imagem MEV do catalisador impregnado com níquel com ampliação de (a) 50 kX e (b) 100 kX .....	88
Figura 36 – Resultado da análise por espectroscopia de dispersão de energia do catalisador.....	89
Figura 37 – Análise de TPD-amônia do catalisador Ni/zeólita beta.....	90
Figura 38 – DRX do zinco metálico comercial.....	92
Figura 39 – Espectro de RMN para o ácido oleico .....	93
Figura 40 – Espectro de RMN para a borra de soja .....	94
Figura 41 - Espectro de RMN para a borra de soja acidulada e hidrolisada .....	95
Figura 42 – Análise FTIR da amostra de borra de soja.....	95
Figura 43 – Análise FTIR da amostra de borra de soja acidificada .....	96
Figura 44 – Análise cromatográfica do ácido oleico comercial.....	97
Figura 45 – Análise de TGA do zinco metálico em atmosfera de ar sintético .....	100
Figura 46 – DRX do produto sólido das reações com excesso de etanol .....	102
Figura 47 – DRX do produto metálico da reação nas condições de 220 °C por 4 h, com razão molar 1,5:1 zinco/óleo, 10:1 água/zinco e 4:1 etanol/zinco .....	103
Figura 48 – Proporção de componentes saturados (ácidos palmítico e esteárico) e ácido oleico após hidrogenação em diferentes temperaturas .....	104
Figura 49 – Sinais obtidos pela análise de RMN <sup>1</sup> H dos produtos de reação a 220 °C (à esquerda) e 260 °C (à direita).....	105
Figura 50 – Proporção de componentes saturados (ácido esteárico e palmítico), ácido oleico e ácido linoleico após hidrogenação em diferentes temperaturas .....	107
Figura 51 - Proporção de ácidos graxos saturados (esteárico e palmítico) e insaturados (oleico e linoleico) após hidrogenação em diferentes temperaturas ....	108
Figura 52 – Análise de cromatografia das amostras em diferentes temperaturas de reação .....	111
Figura 53 – Proporção dos componentes nos produtos das reações realizadas em diferentes temperaturas. ....	112
Figura 54 – Rendimentos de hidrocarbonetos (normalizados) e proporção de gases formados .....	115

Figura 55 – Resultado do teste do número de ciclos do catalisador nas reações de hidroprocessamento .....	116
Figura 56 – Resultados das reações de hidroprocessamento com borra de soja acidulada e hidrolisada.....	117
Figura 57 – Ajuste do modelo linear (esquerda) e quadrático (direita) considerando equação completa e simplificada para cada modelo .....	121
Figura 58 – Comparação entre a cinética disponível na literatura (adaptada de Zhang et al. (2014)), com pontos experimentais (Exp) e a regressão (Reg) à esquerda, e a simulada via Aspen Plus à direita.....	124
Figura 59 – Simulação de uma unidade de geração de hidrogênio e hidroprocessamento para obtenção de bioquerosene de aviação .....	125
Figura 60 – Emissões médias de CO <sub>2</sub> equivalente em relação à fonte de geração de H <sub>2</sub> por cor. Adaptado de: Incer-Valverde et al. (2023).....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de diferentes trabalhos envolvendo a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene a partir de fontes oleosas .....	50
Tabela 2 – Propriedades da zeólita e catalisador sintetizados.....	83
Tabela 3 – Resultado da porcentagem mássica para os diferentes elementos presentes no catalisador .....	89
Tabela 4 – Teores de umidade para as matérias-primas utilizadas nas reações de HDO .....	91
Tabela 5 – Composição de ácidos graxos em óleo de soja (AOCS, 2013).....	98
Tabela 6 – Resumo das reações realizadas para investigar a influência dos diferentes compostos no sistema reacional .....	108
Tabela 7 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial.....	114
Tabela 8 – Resultados da análise de variância e avaliação da significância de cada fator .....	119
Tabela 9 – Valores dos termos da equação linear e quadrática com o erro padrão de para cada termo .....	120
Tabela 10 – Análise energética e de emissões do processo proposto.....	126

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1 OBJETIVOS .....	22
1.1.1 Objetivos gerais.....	22
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
1.2 ESTRUTURA DO ESTUDO DA TESE .....	22
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
2.1 QUEROSENE E BIOQUEROSENE .....	24
2.2 CATALISADORES PARA HIDROPROCESSAMENTO .....	28
2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DO BIOQUEROSENE .....	29
2.3.1 Rota ATJ .....	32
2.3.2 Rota Fischer-Tropsch .....	33
2.3.3 Rota HEFA .....	34
2.4 OTIMIZAÇÕES DA ROTA HEFA .....	35
2.5 ESQUEMA DE HIDROGENAÇÃO PELA ROTA HEFA.....	37
2.5.1 Saturação de cadeia carbônica .....	37
2.5.2 Remoção do heteroátomo .....	38
2.5.3 Isomerização e craqueamento .....	40
2.6 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	43
2.6.1 Uso de Zinco Metálico para Geração de Hidrogênio .....	44
2.6.2 Uso de Etanol Supercrítico para Geração de Hidrogênio.....	45
2.7 BORRA DE SOJA .....	47
2.8 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO E ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE .....	49
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
3.1 MATERIAIS .....	53
3.2 METODOLOGIA.....	53
3.2.1 Síntese do catalisador .....	53
3.2.1.1 Suporte.....	53
3.2.1.2 Impregnação com metal e calcinação .....	56
3.2.1.3 Redução do catalisador impregnado .....	57
3.2.2 Pré-processamento da borra de soja .....	58
3.2.3 Reações de hidrogenação.....	59
3.2.3.1 Uso de metal zero-valente para geração de hidrogênio in situ.....	59

3.2.3.2	Uso de etanol supercrítico para geração de hidrogênio in situ.....	61
3.2.4	Análise de Variância (ANOVA) e Método dos Mínimos Quadrados .....	63
3.2.5	Simulação.....	65
3.2.6	Caracterizações .....	65
3.2.6.1	Difratometria de Raios X .....	65
3.2.6.2	Karl Fischer .....	66
3.2.6.3	Termogravimetria .....	66
3.2.6.4	Análise de FTIR.....	67
3.2.6.5	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente ..	67
3.2.6.6	Análise BET.....	68
3.2.6.7	Análises MEV, TEM e EDS .....	68
3.2.6.8	Dessorção à Temperatura Programada de Amônia .....	68
3.2.6.9	Ressonância Magnética Nuclear .....	69
3.2.6.10	Cromatografia Gasosa (CG).....	69
3.3	METODOLOGIA E CONDUÇÃO DE EXPERIMENTAÇÃO .....	70
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>72</b>
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR.....	72
4.1.1	Difratometria de Raios X .....	72
4.1.2	Termogravimetria .....	77
4.1.3	Análise de FTIR.....	78
4.1.4	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente .....	79
4.1.5	Análise BET.....	80
4.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	83
4.1.7	Espectroscopia de Dispersão de Energia.....	88
4.1.8	Dessorção à Temperatura Programada de Amônia .....	89
4.2	CARACTERIZAÇÕES DOS REAGENTES DAS REAÇÕES .....	91
4.2.1	Karl Fischer .....	91
4.2.2	Difratometria de Raios X .....	92
4.2.3	Ressonância Magnética Nuclear .....	93
4.2.4	Análise de FTIR.....	95
4.2.5	Cromatografia Gasosa (GC).....	97
4.3	RESULTADOS DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO COM METAL ZERO-VALENTE E RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES .....	99

4.4 RESULTADOS DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO COM ETANOL SUPERCRÍTICO E RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES.....	110
4.5 SIMULAÇÃO SIMPLIFICADA E COMPARAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE UTILIZANDO HIDROGÊNIO FÓSSIL E ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO DE ZINCO.....	122
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>130</b>
<b>PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....</b>	<b>132</b>
<b>ARTIGOS ACEITOS E PUBLICADOS AO LONGO DO DOUTORADO.....</b>	<b>133</b>
<b>PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS .....</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por combustíveis renováveis, a busca por materiais e processos com alto rendimento e baixo custo é constante. Dentre os combustíveis com intensa pesquisa e desenvolvimento, o bioquerosene se destaca pelo positivo potencial de redução do impacto ambiental em seu uso na aviação. Ainda que se tenha um grande número de pesquisas envolvendo a obtenção de bioquerosene, seu uso ainda é limitado devido ao elevado custo em comparação ao querosene convencional (Wormslev et al., 2020).

Diversas estratégias têm sido desenvolvidas para compensar o custo e propriedades do bioquerosene obtido, mas o campo ainda enfrenta diversos obstáculos. Embora exista um grande número de rotas sendo desenvolvidas para a produção deste combustível, poucas são certificadas pela ASTM. Uma das rotas mais promissoras e em estágio mais avançado consiste no hidrocessamento de ésteres de ácidos graxos e ácidos graxos (HEFA) (Vásquez et al., 2017).

Alguns estudos já foram apresentados com o uso da borra de soja como matéria prima para a produção de biodiesel (Lin e Lin, 2012). Porém, até então, são escassos os trabalhos utilizando esta matéria prima com foco na obtenção do bioquerosene de aviação, o que seria de grande interesse, visto que a indústria de biodiesel já está bem consolidada com uma vasta variedade de matérias primas, incluindo óleos vegetais, gordura animal e matérias residuais, como o óleo de fritura.

Diferentes estratégias para a produção de bioquerosene através da rota HEFA também são estudadas, mas pesquisas levando em consideração formas de se reduzir o uso de hidrogênio são escassas. Um processo sem adição de hidrogênio foi testado por Zhao et al. (2015) e Choi et al. (2015) com resultados promissores, porém com desafios a serem superados, como a baixa conversão e alto teor de oxigênio do primeiro e alta produção de aromáticos e presença de insaturações do segundo.

Outra proposta interessante para redução do uso externo de hidrogênio foi estudada por Cheng et al. (2017), em que o mesmo utilizou um metal zero-valente para a produção in situ de hidrogênio a partir da água. O metal zero-valente utilizado foi o zinco em seu estado fundamental, ou seja, com carga nula. O autor afirma que em temperaturas elevadas (>250 °C) há um aumento da formação de hidrogênio a partir da reação do zinco com a água, formando óxido de zinco e hidrogênio, o qual

foi usado na reação para reduzir compostos oxigenados presentes na matéria prima informada, no caso, o bio-óleo.

Com relação à reação para obtenção do bioquerosene, o uso de processos *single-step*, ou seja, processos em que diferentes reações ocorrem em um único reator, é de grande interesse industrial, uma vez que auxilia na reação e reduz custos de processo. O uso de uma reação *single-step* foi proposto por Verma et al. (2011) utilizando o catalisador sulfetado de Ni-Mo com suporte na zeólita ZSM-5. Ainda que este estudo tenha apresentado resultados satisfatórios, o uso de catalisadores sulfetados tende a contribuir negativamente para o meio ambiente (Shahinuzzaman et al., 2017), uma vez que compostos usados na ativação do catalisador, como gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e DMDS, possuem alto potencial poluente. Além disso, são necessários cuidados específicos quanto ao descarte dos catalisadores utilizados e à manipulação dos subprodutos gerados durante a sulfetação, a fim de mitigar os impactos ambientais. Dessa forma, o uso de tal processo apresenta uma desvantagem na produção de um combustível ambientalmente favorável.

Observa-se portanto, que há uma quantidade de estudos razoável utilizando níquel como metal ativo para a reação de hidrogenação (Li et al., 2015; Weng et al., 2015), apresentando bons rendimentos para a obtenção de bioquerosene, em especial quando são utilizados suportes que também participam ativamente na catálise da reação. Outros trabalhos também mostram vantagens com relação ao uso de dois metais suportados (Cheng et al., 2014). Há também uma grande variedade de estudos utilizando catalisadores bimetálicos com o uso de um metal mais nobre (como platina ou paládio) juntamente com um metal mais barato, de forma a aproveitar a maior eficiência proporcionado pelo primeiro com o custo reduzido do segundo (Chintakanan et al., 2021).

O uso de zeólitas como suportes em reações de hidrocessamento tem ganhado destaque devido às suas propriedades catalíticas ácidas, como o uso de ZSMs, HY, USY e beta, por exemplo (Cheng et al., 2014; Lee et al., 2019). O uso da zeólita beta em diferentes artigos (Bala e Chidambaram, 2016; Liu et al., 2015) se mostrou vantajoso devido à sua elevada área superficial e com bom potencial para a formação de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene, quando combinada com metais ativos que auxiliem no hidrocessamento.

Entre as matérias-primas residuais disponíveis, a borra de soja se destaca como uma excelente opção para potencializar o ciclo de vida desse material e para a

agregação de valor do mesmo. A borra de soja é o principal subproduto da indústria de refino do óleo de soja (MFRURAL, 2021). Durante este processo de refino, produz-se cerca de 6% em volume de borra em relação ao óleo bruto (Park et al., 2008), valor considerado elevado, ainda mais quando leva-se em consideração a quantidade total de óleo de soja produzida apenas no Brasil (acima de 9,5 milhões de toneladas) (ABIOVE - Gerencia de Economia, 2021). Portanto, percebe-se a relevância ambiental e econômica deste material.

Sabendo-se das possíveis lacunas e áreas de melhoria neste tema, este estudo tem seu foco na avaliação do hidrocessamento de ácidos graxos e óleo residual (borra de soja) para a obtenção de bioquerosene de aviação através de uma rota com número reduzido de processos, com o auxílio de um catalisador bifuncional (Ni/zeólita beta), ou seja, que tanto o suporte como o metal ativo participam cataliticamente na reação, e na busca pela redução no uso de hidrogênio comercial através de uma geração de hidrogênio mais limpo formado in situ. Adicionalmente, foram testadas reações com o uso de zinco metálico e etanol supercrítico, de forma a auxiliar na geração de hidrogênio in situ, onde ambas se mostraram alternativas promissoras para a redução do uso de hidrogênio fóssil nas reações de hidrocessamento. Também foi realizada uma simulação da etapa de geração de hidrogênio de forma separada do hidrocessamento, com o objetivo de verificar o potencial técnico, ambiental e econômico da unidade. Por meio destes estudos, este trabalho objetiva contribuir significativamente não somente com a literatura científica, mas também para futuras implementações em escala industrial.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivos gerais

O principal objetivo deste trabalho é propor uma maneira eficiente de produzir hidrocarbonetos renováveis com foco no bioquerosene de aviação a partir de uma matéria-prima residual, com um número reduzido de processos e utilizando hidrogênio mais limpo, de forma a obter hidrocarbonetos sustentáveis.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- 1) Sintetizar catalisador com propriedades adequadas para reações de geração de hidrogênio e hidrogenação;
- 2) Realizar as caracterizações do catalisador obtido e verificar propriedades catalíticas;
- 3) Verificar adequabilidade do catalisador nas reações de hidrogenação;
- 4) Testar potenciais doadores de hidrogênio em reações de hidrogenação;
- 5) Analisar as condições de hidrodessoxigenação (HDO) para um composto modelo de óleo residual e para o óleo residual;
- 6) Otimizar as condições de hidroprocessamento;
- 7) Simular um processo alternativo de HDO com uso de hidrogênio não comercial.

## 1.2 ESTRUTURA DO ESTUDO DA TESE

- 1) Foram avaliadas diferentes condições para a síntese da zeólita beta, utilizada como suporte catalítico, e posteriormente realizou-se a impregnação com níquel para obtenção do catalisador;
- 2) O material residual (borra de soja) foi acidulado e hidrolisado;
- 3) Foram realizadas as caracterizações do catalisador e da borra pós-processamento;
- 4) Testes com metal zero-valente e etanol supercrítico foram realizados para verificar suas funções como doadores de hidrogênio nas reações de hidrogenação;

- 5) Foram realizadas as reações de HDO usando ácido oleico e borra de soja, incluindo a realização de um planejamento fatorial e análise de variância;
- 6) Foi analisada a possibilidade da geração de hidrogênio separadamente da hidrogenação via simulação utilizando o Aspen Plus® V10.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 QUEROSENE E BIOQUEROSENE

O querosene de aviação (QAV) é o combustível utilizado em aeronaves com motores à turbina (PETROBRÁS, 2022). É composto essencialmente de hidrocarbonetos, normalmente na faixa entre 8 e 16 carbonos, além de também possuir compostos sulfurados (traços) e pequenas quantidades de aditivos aprovados para adição de forma a melhorar algumas propriedades específicas do produto, como o ponto de congelamento. Há também um conjunto de especificações que o combustível deve possuir para estar dentro do que é desejado para ser utilizado em uma aeronave, como a volatilidade, densidade, calor específico, teor de aromáticos, entre outras (Rand, 2010). A Figura 1 mostra as especificações para este combustível. Vale ressaltar que estas especificações sofrem uma ligeira modificação para caso o combustível seja para uso militar (JP-8), uma vez que estas aeronaves tendem a voar em maiores altitudes e distâncias, demandando combustíveis com maior estabilidade à baixas temperaturas, além de outras características necessárias.

	Jet A-1				JP-8
	ASTM D1655-04a	IATA	Def Stan 91-91	ASTM D7566	MIL-DTL-83133E specification
Acidez Total (mg KOH/g)	0.1, max	0.015, max	0.012, max	0.1, max	0.015, max
Aromáticos (% vol)	25, max	25, max	25, max	25, max (8, min)	25, max
Enxofre Total (% massa)	0.3, max	0.3, max	0.3, max	0.3, max	0.3, max
Temperatura de Destilação:					
10% Recuperado (°C)	205, max	205, max	205, max	205, max	205, max
20% Recuperado (°C)	—	—	—	—	—
50% Recuperado (°C)	—	—	—	— (15, min)	—
90% Recuperado (°C)	—	—	—	— (40, min)	—
Ponto de ebulição final (°C)	300, max	300, max	300, max	300, max	300, max
Ponto de Flash (°C)	38, min	38, min	38, min	38, min	38, min
Ponto de Congelamento (°C), max	-47	-47	-47	-40 Jet A ; -47 Jet A-1	-47
Viscosidade à -20°C (cSt)	8, max	8, max	8, max	8, max	8, max
Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)	42.8, min	42.8, min	42.8, min	42.8, min	42.8, min
Densidade à 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	775-840	775-840	775-840	775-840	775-840

Figura 1 – Especificações para o querosene de aviação. Adaptado de: Wang et al. (2016)

Pode-se observar que a especificação para o querosene em aeronaves militares exige uma acidez muito inferior ao usado em aeronaves comuns e também, mesmo não havendo tal informação na Figura 1, sabe-se que é necessária a adição de inibidores de corrosão e agentes anticongelantes na mistura (NPFC, 2018; Shell,

2022). Portanto, esta tende a ser uma especificação mais rigorosa comparativamente à especificação do combustível para uso não-militar.

Em um âmbito geral, o uso do querosene de petróleo tem sido um grande aliado para suprir as demandas do setor aéreo tanto nacional quanto internacional. No caso do Brasil, a localização da produção de QAV é muito restrita, sendo que mais de 80% da produção deste combustível está localizada na região Sudeste. Em 2018, apenas 10 refinarias eram responsáveis pelos 6,4 bilhões de litros produzidos no país, em que a Revap era responsável por 30% desse valor (EPE, 2019). Em 2024, a Revap alcançou a produção de 2,2 milhões de m<sup>3</sup> de QAV, sendo responsável por cerca de 75% do querosene de aviação consumido no Aeroporto Internacional de Guarulhos (Petrobrás, 2025). A Figura 2 mostra a proporção de QAV produzido por cada refinaria em diferentes regiões do país.

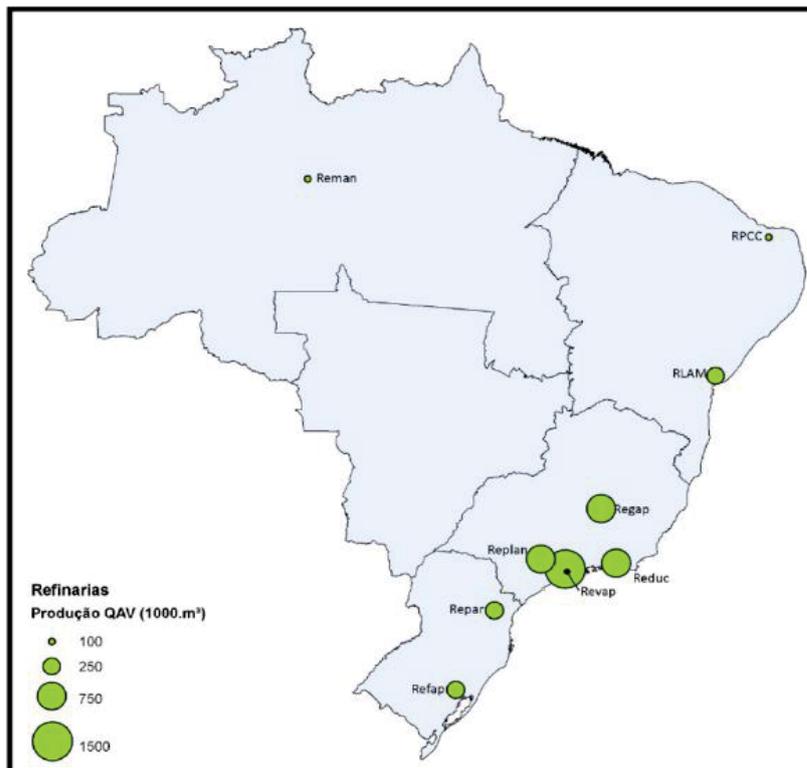


Figura 2 – Refinarias e capacidade de produção de QAV no Brasil (ProQR, 2018)

Frente a este cenário, observa-se que a possibilidade de expansão da produção de querosene com este número de empresas é limitada e, caso haja ausência de investimentos em refino no país, não será possível atender a demanda do produto para os próximos anos, necessitando importar querosene de outros países. Nessa questão, a Figura 3 apresenta o balanço nacional de QAV no Brasil, juntamente

com as novas projeções divulgadas pela EPE (2024) para o decênio de 2024 até 2034. O comportamento observado indica um ritmo acelerado de crescimento na produção do combustível (22%), no entanto, esse aumento é significativamente inferior ao avanço projetado da demanda (44%) no mesmo período, o que aponta para uma tendência de elevação nas importações de QAV nos próximos anos.

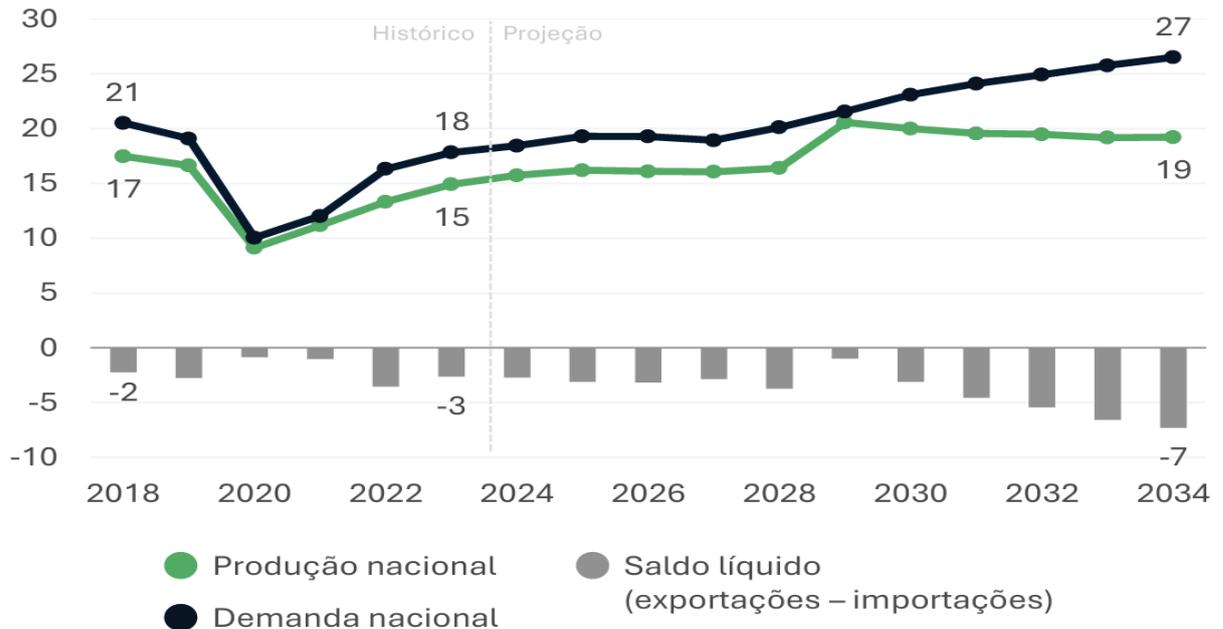


Figura 3 – Balanço de QAV no Brasil até 2034 (EPE, 2024)

Com relação aos custos do querosene de aviação no Brasil, foi verificado que o preço do QAV no país é 40% maior que a média mundial, representando cerca de 30% do custo operacional total para as linhas aéreas (ABEAR, 2021). Este valor elevado se deve em grande parte devido às elevadas tributações (26% do custo total) e à oligopolização (6% do preço total), como foi mostrado na Figura 2. Devido a estas condições, em 2020 o preço médio do QAV na bomba era de R\$2,45/L (ABEAR, 2021).

Os dados apresentados mostram uma grande necessidade de expandir o mercado dos combustíveis de aviação no Brasil e buscar alternativas de modo a suprir mercados. Além disso, a crescente demanda por meios de transporte para longas distâncias é uma realidade, o que aumenta também a preocupação com as fontes utilizadas como combustível para uso em aeronaves. Ainda que estudos com uso de hidrogênio e baterias estejam em forte desenvolvimento, o peso relativo de baterias com uma mesma energia armazenada de combustível de aviação seria quase 30 vezes superior, enquanto para o hidrogênio, seu armazenamento e volume necessário

para geração de energia também enfrentam diversos obstáculos para serem usados em aeronaves maiores e para longas distâncias (Armstrong, 2021; Swissinfo.ch, 2020).

Frente às atuais opções, o bioquerosene de aviação se mostra de grande importância e atrativa solução para uso em aeronaves de diferentes tamanhos e para variadas distâncias, de forma que este pode atender não somente questões financeiras, mas também ambientais e logísticas. Portanto, o bioquerosene de aviação entra neste mercado como uma forte alternativa para a substituição gradual do querosene provindo de fontes fósseis.

Uma das vantagens da produção de bioquerosene é que este contribui na descentralização da produção do combustível de aviação, diminuindo custos com transporte e incentivando o desenvolvimento de diferentes regiões. Além disso, com um número maior de indústrias focadas na produção do Bio-QAV, haverá menor dependência para a importação deste produto, priorizando investimentos nacionais.

Devido ao grande potencial deste biocombustível, o uso de bioquerosene de aviação vem ganhando destaque tanto no cenário nacional quanto internacional, havendo um crescente foco no impacto climático devido à aviação, especialmente a partir de 2016 (Wormslev et al., 2020). Relativo à busca pela redução no impacto climático, verifica-se que a contribuição do setor aéreo para a emissão de dióxido de carbono é de 2% (ProQR, 2021), valor a princípio baixo, mas com expectativa de considerável crescimento caso não sejam adotadas políticas que incentivem a redução destas emissões. No cenário internacional, diferentes políticas públicas estão em vigor em diversos países, os quais comprometeram-se a atingir o *Net-zero carbon emissions by 2050* através de mandatos para adição de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) na mistura e também através de incentivos fiscais (Estados Unidos). No contexto nacional, o Brasil inicialmente havia se comprometido a atingir *Net-zero* apenas em 2060, mas em menos de 6 meses após esta decisão, houve o pronunciamento do Presidente para que este marco fosse atingido ainda em 2050.

Não apenas o interesse na produção de bioquerosene é percebido no país, mas também para estudo de novas tecnologias e o aperfeiçoamento dos processos existentes, como está presente na Lei Nº 14.248, de 25 de Novembro de 2021, que estabelece: “Esta Lei estabelece o Programa Nacional do Bioquerosene para o incentivo à pesquisa e o fomento da produção de energia à base de biomassas que não concorram com a produção de alimentos, visando à sustentabilidade da aviação brasileira.”.

## 2.2 CATALISADORES PARA HIDROPROCESSAMENTO

Sabe-se que a presença tanto de suportes ácidos como metais ativos contribuem significativamente no hidrocessamento, sendo que o primeiro auxilia principalmente no craqueamento e na isomerização, enquanto o segundo atua especialmente na hidrogenação, podendo saturar as cadeias carbônicas e realizar a hidredesoxigenação dos compostos presentes (Bezergianni, 2013). Ao utilizar um catalisador bifuncional, portanto, tem-se um composto que atua nos quatro processos simultaneamente. Para a escolha do suporte, é comum o uso de zeólitas devido sua acidez, embora também se observe o uso de sólidos amorfos ou mesmo a mistura de ambos (Fahim et al., 2010). Com relação aos metais utilizados, observa-se o uso de metais nobres, como o paládio e a platina ou metais não nobres do grupo 6 (molibdênio e tungstênio) e também do grupo 9 e 10 (níquel e cobalto) (Bezergianni, 2013). Um esquema dos suportes e metais utilizados para cada processo foi proposto por Scherzer (1989) como mostra a Figura 4.

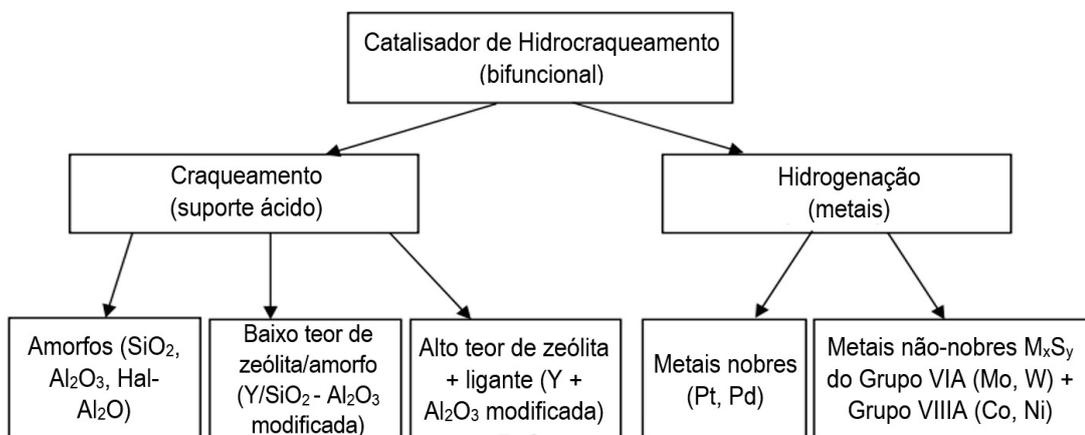


Figura 4 – Esquema dos principais materiais usados no hidrocessamento. Adaptado de: Scherzer (1989)

Observa-se, portanto, que há uma tendência dos trabalhos propostos seguirem a reação de hidrogenação com metais nobres, de forma a melhorar o rendimento da reação, ou partir para compostos mais acessíveis, como é o caso do níquel. Fahim et al. (2010) faz um comparativo entre as eficiências com o uso de diferentes suportes e com o uso de catalisadores bimetálicos em relação ao uso de metais nobres, como mostra Figura 5.

Hidrogenação	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/W	Pt(Pd)
	x	xx	xxx	xxxx
Craqueamento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Hal	SiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zeólita
	x	xx	xxx	xxxx

Figura 5 – Comparação da eficiência na hidrodessoxigenação para diferentes suportes e conjuntos de metais. Adaptado de: Fahim et al. (2010)

O símbolo “x” representa a força com que ocorre a reação descrita. Portanto, é possível perceber que o uso de níquel auxilia na reação de hidrogenação e o uso de catalisadores bimetálicos promove uma maior eficiência, se aproximando do previsto com o uso de um metal nobre, porém a um custo muito inferior.

### 2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DO BIOQUEROSENE

A classificação dos processos existentes para produção de bioquerosene de aviação são classificadas através da matéria-prima utilizada, sendo agrupadas em: *alcohol-to-jet* (ATJ), *oil-to-jet* (OTJ), *gas-to-jet* (GTJ) e *sugar-to-jet* (STJ) (Wang et al., 2016). Dentro destas quatro categorias, 8 rotas são regulamentadas pela ASTM (Walter et al., 2021), as quais são:

- querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por *Fischer-Tropsch* (SPK-FT)
- querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA)
- querosene parafínico sintetizado com aromáticos (SPK/A ou SPK-FT/A)
- querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ)
- querosene de hidrotermólise catalítica (CHJ)
- iso-parafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP)
- querosene parafínico sintetizado por hidrocarbonetos bioderivados, ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HC-HEFA)
- Co-processamento

Destas rotas, é possível adicionar ao querosene fóssil até 50% do bioquerosene produzido pelas 5 primeiras rotas e 10% para as duas seguintes. Na rota de co-processamento, é permitida a adição de até 5% em volume de matérias primas oleosas (ou ácidos graxos) e produtos de FT na matéria prima convencional ainda não processada para o então processamento e obtenção do QAV final (Vinhado, 2024).

Ainda que 8 rotas sejam aprovadas pela ASTM, a maior parte dos estudos atualmente focam em 3 destas rotas; HEFA, FT e ATJ. É razoável supor que estas rotas são as mais estudadas principalmente pelo maior rendimento, em especial para as rotas HEFA e ATJ (ou ETJ, caso se utilize o etanol como álcool) (Axelsson et al., 2012) e também pelo potencial de uso de diferentes matérias-primas para a rota FT.

A importância e avanço das rotas que usam óleos como matéria-prima para obtenção do bioquerosene de aviação também foi verificada em voos-teste, realizados por diferentes empresas aéreas, tanto para voos comerciais como também militares, como pode ser observado na Figura 6 e Figura 7.

Companhias aéreas	Aeronave	Parceiros	Ano	Matérias-Primas	Proporção de BioQAV	Rota
Virgin Atlantic	B747-400	Boeing, GE Aviation	2008	Coco e Babaçu	20%	OTJ
Air New Zealand	B747-400	Boeing Rolls-Royce, UOP	2008	Pinhão-manso	50%	OTJ
Continental Airlines	B737-800	Boeing, GE Aviation, CFM, Honeywell UOP	2009	2,5% alga e 47,5% pinhão-manso	50%	OTJ
JAL	B747-400	Boeing, Pratt & Whitney, Honeywell UOP, Nikki Universal	2009	42% camelina, 8% pinhão-manso e <0,5% alga	50%	OTJ
KLM	B747-400	GE, Honeywell UOP	2009	Camelina	50%	OTJ
KLM	B737-800	SkyNRG, Dynamic Fuels	2011	Óleo de cozinha residual	50%	OTJ
TAM Airlines	A-320	Airbus, CFM	2010	Pinhão-manso	50%	OTJ
Boeing	B747-8F		2011	Camelina	15%	OTJ
Air France	A-321	SkyNRG	2011	Óleo de cozinha residual	50%	OTJ
Gulfstream Aerospace	Gulfstream G450	Honeywell, NBAA	2012	Camelina	50%	OTJ
AeroMexico	B737-200		2011	Pinhão-manso	30%	OTJ
Air China	B747-400	Boeing, PetroChina	2012	Pinhão-manso	50%	OTJ
Alaska Airlines	B737, Bombardier Q400	Dynamic Fuels, Horizon Air	2011	Alga e óleo de cozinha residual	20%	OTJ
Etihad Airways	B777-300ER	SkyNRG	2012	Óleo de cozinha vegetal reciclado	n.a.	OTJ
Paramus Flying Club	Cessna 182	SkyNRG	2013	Óleo de cozinha residual	50%	OTJ
LAN	A-320	Honeywell	2013	Camelina e óleo de cozinha residual	30%	OTJ
Thai Airways	Boeing-777	SkyNRG	2012	Óleo de cozinha residual	50%	OTJ
NRC Canada	Falcon 20, T-33	Aemetis, AFRL, Rolls-Royce, FAA-CLEEN, Agrisoma Biosciences, Applied Research Assoc., Chevron Lummus Global	2012	Carinata	100%	OTJ (CH)
Azul Airlines	E195 Jet	Amyris, Embraer, GE	2012	Cana-de-açúcar		STJ
Continental Airlines	B737-800	Solazyme, United Airlines	2011	Cana-de-açúcar/Alga		ATJ
Virgin Atlantic		Lanza Tech, Swedish Biofuels	2011	Gás industrial residual		GTJ (fermentação)

OTJ = Oil-to-Jet; ATJ = Alcohol-to-Jet; CH = Catalytic Hydrothermolysis; GTJ = Gas-to-Jet.

Figura 6 – Rotas utilizadas em voos-teste comerciais. Adaptado de: Wang e Tao (2016)

Na Figura 6, é possível verificar que a rota de conversão de óleo para bioquerosene nos testes é predominante, sendo a maior parte da matéria-prima de origem vegetal ou óleo residual, com menor participação de algas. Portanto, considerando que o texto indica quando foi utilizada a rota de hidrotermólise catalítica (CH), e a rota HC-HEFA foi aprovada apenas em 2020 (SAF, 2020), é plausível afirmar que essencialmente foi utilizada a rota HEFA para a grande maioria dos testes realizados com aeronaves comerciais (OTJ). Ainda assim, também foram feitos testes utilizando a matérias alcoólicas e gases (ATJ e GTJ), indicando o interesse das empresas em buscarem cada vez mais alternativas para a obtenção do bioquerosene.

Aeronaves Militares	Aeronave	Parceiros	Ano	Matérias-Primas	Proporção de BioQAV	Rota
U.S. Navy	F/A-18	Honeywell UOP	2010	Camelina	50%	OTJ
U.S. Air Force	A-10C	Honeywell UOP	2010	Camelina e óleo de cozinha residual	50%	OTJ
U.S. Air Force	F-22	Honeywell UOP	2011	Camelina	50%	OTJ
U.S. Navy	MH60S Seahawk Helicopter	Honeywell UOP, Bozeman	2010	Camelina	50%	OTJ
U.S. Navy	MH60S Seahawk Helicopter	Solazyme	2011	Alga	50%	OTJ
U.S. Navy	T-45		2011	Camelina	50%	OTJ
U.S. Navy	EA-8B		2011	Camelina	30-40%	OTJ
Netherland Air Force	AH-64D Apache Helicopter	Honeywell UOP	2010	Óleo de cozinha residual e Alga	50%	OTJ
U.S. Army	Sikorsky UH-60 Black Hawk helicopter	Gevo	2013	Álcool derivado de celulose	50%	ATJ
U.S. Air Force	A-10C	Gevo	2012	Álcool derivado de celulose		ATJ
U.S. Air Force	B-52	Syntroleum	2006	Gás Natural	50%	GTJ (FT)
NASA	DC-8		2011	Sebo de frango e boi		OTJ
Dutch Military	Ah-64 Apache helicopter		2010	Óleo de cozinha residual		OTJ
EADs	Diamond D42		2010	Alga		OTJ

OTJ = Oil-to-Jet; ATJ = Alcohol-to-Jet; FT = Fischer-Tropsch; GTJ = Gas-to-Jet.

Figura 7 - Rotas utilizadas em voos-teste militares. Adaptado de: Wang e Tao (2016)

Para os voos-teste em aeronaves militares, semelhante às informações para os testes realizados em voos comerciais, há a predominância do uso de fontes oleosas para a obtenção do biocombustível de interesse, o que ressalta a importância desta rota na aviação mundial.

### 2.3.1 Rota ATJ

Uma rota que tem ganho expressivo destaque é a rota *alcohol-to-jet* (ATJ), a qual geralmente utiliza álcoois de cadeia curta, como etanol e butanol, para a obtenção do querosene de aviação (Bo Han et al., 2020). Além disso, a ASTM aprovou o aumento da mistura do biocombustível produzido através desta rota de 10 para 50% (Wormslev et al., 2020) no querosene tradicional, o que ressalta a importância de estudos para o aperfeiçoamento desta rota, de modo a ser uma nova alternativa promissora para a produção não apenas de bioquerosene, mas de biocombustíveis em geral. Um estudo desenvolvido por Alves et al. (2016) mostrou que as rotas mais atrativas para a produção de bioquerosene de aviação foram a ATJ e HEFA, o que justifica o número de pesquisas visando a produção deste biocombustível através destas rotas.

O processo de obtenção do bioquerosene através da rota ATJ consiste em basicamente três etapas; desidratação, oligomerização e hidrogenação. Uma vantagem do uso destes processos é de que estas etapas já foram demonstradas e utilizadas em escalas comerciais, o que reduz o risco no *scale-up* (Wang et al., 2016).

Na etapa de desidratação, o etileno é obtido através da remoção de uma molécula de água com a utilização de um catalisador ácido (comumente aluminatos e zeólitas) e temperaturas elevadas (400~550 °C) (Chaichana et al., 2019). Embora se tenha trabalhos em que temperaturas menores foram utilizadas, é visto que a temperatura ótima para reduzir a formação de produtos secundários está próximo de 400 a 450 °C (Chaichana et al., 2019; Sakthivel, 2018).

Na oligomerização há a conversão do etileno obtido na etapa de desidratação em compostos olefínicos de cadeia longa com o auxílio de catalisadores como Ziegler Natta, zeólitas e compostos com ligantes fosfatados (Wang e Tao, 2016). As condições de reação incluem temperaturas entre 100 e 300 °C e altas pressões. Vale também ressaltar que em processos industriais são obtidos produtos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica (de C<sub>4</sub> a C<sub>20+</sub>), onde cadeias menores são geralmente recicladas novamente para o processo de oligomerização, enquanto as cadeias maiores são destiladas para a obtenção de diferentes biocombustíveis (Weissermel e Arpe, 2003).

Por fim, as cadeias carbônicas com tamanhos desejados são submetidas ao processo de hidrogenação na presença de catalisadores contendo metais ativos

(níquel, cobre, paládio...) em suportes como carvão ou zeólitas e em temperaturas entre 300 e 400 °C (Sakthivel, 2018).

### 2.3.2 Rota Fischer-Tropsch

Com o crescente interesse em questões ambientais e o constante aprimoramento de tecnologias para captação e conversão do dióxido de carbono da atmosfera, a rota *Fischer-Tropsch* (FT) tem se mostrado uma boa alternativa de forma a unir o interesse no uso de gases como o dióxido e monóxido de carbono com a obtenção de biocombustíveis.

Assim como as rotas HEFA e ATJ, a ASTM aprovou a mistura de até 50% do bioquerosene obtido através da rota FT, aumentando o interesse por este tipo de processo. Ainda assim, a produção de *syngas* é um fator determinante no processo, visto que apenas sua produção costuma ultrapassar 50% dos custos de capital em sistemas com uso de gás natural, podendo aumentar ainda mais tal participação no caso do uso de carvão ou biomassa (Leviness et al., 2014).

Considerando o uso da biomassa para produção do bioquerosene através da rota FT, o processo se constitui inicialmente do processamento desta biomassa, seguido pela gaseificação do material, formando o *syngas*. Em seguida, essa mistura de gases é tratada através da lavagem (usando água, por exemplo) de forma a garantir que apenas os componentes do *syngas* prossigam para o próximo estágio, evitando que componentes como a amônia, particulados e haletos prossigam. Na próxima etapa, há a síntese dos hidrocarbonetos líquidos, os quais são, por fim, direcionados para um processo de hidrotreatamento, isomerização e fracionamento para a obtenção de diferentes faixas de cadeias carbônicas, as quais serão classificadas em querosene, nafta ou outros derivados (Wang e Tao, 2016).

Vale ressaltar que a temperatura de reação nesta rota é de extrema importância, de forma que existem duas condições principais de operação através de *Fischer-Tropsch*, o processo a alta temperatura e a baixa temperatura (Dry, 2004). Na primeira condição, são normalmente utilizadas temperaturas próximas a 340 °C, produzindo ao final, combustíveis na faixa da gasolina. Já para a segunda condição, temperaturas próximas a 230 °C são utilizadas, com a formação de combustíveis com cadeias maiores, como é o caso do diesel. Os catalisadores utilizados normalmente englobam metais como cobalto, ferro e níquel, além de outros metais nobres, e

também suportes como alumina ou zeólitas, de forma a auxiliarem no rendimento da produção de combustíveis na faixa desejada (Wang et al., 2016). Vale ressaltar ainda que hidrocarbonetos não são a única espécie formada na reação, havendo também a síntese de compostos oxigenados como álcoois, ácidos carboxílicos e aldeídos, por exemplo.

Outro fator importante na síntese através desta rota é a de que há baixa formação de componentes cíclicos e aromáticos, necessários em determinadas quantidades no combustível de aviação, algo que novas tecnologias como a SPK-FT/A (aprovada pela ASTM em 2015 para misturas de até 50%) podem auxiliar na obtenção de um biocombustível *drop-in* (ATAG, 2020).

### 2.3.3 Rota HEFA

De forma a aprimorar a obtenção deste combustível, diversas rotas foram propostas como forma de produzir bioquerosene com alto rendimento a um menor custo, dentre elas está o hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) (Wang et al., 2019).

Ainda que esta rota se encontre em estágio relativamente maduro, ainda há muito a se explorar, em especial ao estudo da cinética, à redução do número de processos, uso de matérias primas residuais, à adoção de catalisadores eficientes e ambientalmente favoráveis e ao uso de hidrogênio não-fóssil, objetivando reduzir os impactos ambientais.

Na rota HEFA, óleos, ácidos graxos e óleos de microalgas são comumente usados como matéria prima, reagindo com hidrogênio para formar os produtos desejados. Com relação ao processo, existem basicamente quatro etapas para se obter o bioquerosene com boas propriedades: a saturação da cadeia, a fim de remover insaturações presentes na matéria prima, a remoção de heteroátomos, geralmente retirados na forma de CO, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, dependendo da quantidade de hidrogênio inserido (Choi et al., 2015), o craqueamento, para quebrar as moléculas no tamanho desejado para o combustível de aviação (C<sub>8</sub> – C<sub>16</sub>), e a isomerização, de forma a obter cadeias ramificadas, reduzindo o ponto de congelamento (Gary et al., 2007) e melhorando as propriedades do bioquerosene final. Também é de interesse ter-se cadeias aromáticas no combustível, porém abaixo do limite máximo proposto pelas especificações da ASTM.

A fim de obter-se alta conversão e rendimento a menores custos, diferentes catalisadores com uso de variados metais e suportes estão sendo estudados. Sabe-se que o uso de metais ativos (Mo, Ni, Co, Pd, Pt) são de grande importância para a reação, uma vez que tais compostos contribuem na etapa de hidrogenação, tornando as cadeias mais suscetíveis ao craqueamento e remoção do heteroátomo. O suporte, por sua vez, atua no craqueamento e isomerização, uma vez que tais reações ocorrem em ambiente ácido, como óxidos amorfos ( $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou zeólitas (Bezergianni, 2013).

## 2.4 OTIMIZAÇÕES DA ROTA HEFA

Verificando estudos envolvendo diferentes catalisadores com maior detalhamento, observa-se que há distintas vantagens e desvantagens para cada um deles. Um exemplo de catalisador com bons resultados para a obtenção de bioquerosene foi desenvolvido por Liu et al. (2015). Neste trabalho, os autores testaram o uso de Ni/MCM-41-APTES-USY e outros catalisadores para converter óleo de mamona no combustível de aviação. As condições da reação foram 30 bar, 300-340 °C e fluxo de hidrogênio de 160 mL/min. Foi verificado neste estudo que o uso de (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) no catalisador Ni/MCM-41-USY auxilia na mistura homogênea do MCM-41 e USY, o que contribuiu na obtenção de um maior número de hidrocarbonetos na faixa entre  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{16}$ . Através da utilização deste catalisador, obteve-se um rendimento de 80,3% com uma razão entre cadeias ramificadas e lineares ( $i/n$ ) de 4,4.

O uso do catalisador ZSM-5 foi testado por Zhao et al. (2015) sem uso de hidrogênio e com óleo de girassol em um processo de craqueamento a temperaturas entre 450-550 °C e 1,4 bar, porém obtendo baixos rendimentos para hidrocarbonetos (30,1%) e alto teor de oxigenados. Uma possível razão para tal rendimento poderia estar associado à ausência do próprio hidrogênio ou mesmo de metais ativos no suporte, uma vez que Verma et al. (2011) apresentou bons rendimentos com uso do catalisador sulfetado Ni-Mo/ZSM-5 (77% com uso de óleo de algas e 40% com uso de óleo de pinhão-mansão) e elevadas razões  $i/n$  (2,5-13,5) com testes a temperaturas entre 380-410 °C e pressões entre 50 e 80 bar.

Outro trabalho com importância relevante em que foi utilizado o catalisador Pd/zeólita beta (Choi et al., 2015) apresentou elevadas conversões (~100%) para o

ácido esteárico testado e também para o óleo de soja residual e o ácido graxo de palma destilado. Porém, os testes com os óleos apresentaram elevada formação de compostos aromáticos, muito acima do permitido pelas especificações. Um possível motivo para tal resultado seria o tempo de reação estabelecido no estudo (6 h), uma vez que foi discutido no próprio trabalho que elevados tempos de reação resultaram em uma maior obtenção de compostos aromáticos utilizando o catalisador proposto. As condições variadas para a reação com ácido esteárico (matéria prima base do estudo) foram; proporção de catalisador, tempo de reação (1-3 h) e temperatura (270-330 °C). Apesar da proporção não equilibrada entre a quantidade de aromáticos e hidrocarbonetos restantes da reação, houve uma significativa desoxigenação (95%) da matéria prima mesmo sem o uso de hidrogênio. Outro fator crucial, mas que foi pouco abordado no estudo está relacionado às insaturações, uma vez que não houve uma discussão ou análise quantitativa sobre a presença deles ao final da reação, sendo informado apenas que estes contribuíram para a desativação do catalisador. Portanto, este estudo mostra que com razoáveis adaptações, possui grande potencial para obtenção de biocombustível de aviação através de um processo single-step sem uso de hidrogênio.

O uso de um catalisador menos comum como o NbOPO<sub>4</sub> também foi objeto de estudo por Scaldaferrì e Pasa (2019). Neste trabalho, foram variados o tempo de reação (3 e 5 h), temperatura (300 e 350 °C) e proporção de catalisador (0-25%). Foram testados outros quatro catalisadores e, comparando os dois mais promissores (Pd/C e NbOPO<sub>4</sub>), observou-se que o Pd/C apresentou um rendimento de biocombustível de aviação superior (62%) em relação ao NbOPO<sub>4</sub> (50%), porém este último apresentou uma quantidade de aromáticos mais próximo da especificação. Outro aspecto observado no estudo foi que as proporções de compostos aromáticos nos produtos permanecem semelhantes independentemente da presença de hidrogênio na reação. No entanto, a adição de H<sub>2</sub> promove um aumento no teor de cadeias lineares nos produtos finais.

Existem estudos de processos sem a adição externa de hidrogênio, mas um dos grandes desafios está relacionado à baixa saturação dos compostos. Por este motivo, o uso de uma segunda matéria prima como fonte doadora de hidrogênio através de sua aromatização foi tópico de estudos, fornecendo resultados promissores (Zhang e Zhao, 2015). Na abordagem realizada neste trabalho, foram utilizadas duas matérias primas; a primeira servindo como fonte de hidrogênio através da

aromatização de suas moléculas (limoneno), e a segunda atuando como receptora para sua saturação e desoxigenação (óleo de palma). Foram testados diferentes catalisadores, sendo o PdNi/HZSM-5 um dos que apresentou maior estabilidade no sistema testado. Ainda que a ideia seja válida, foi utilizada uma grande quantidade de limoneno na reação para a realização da hidrogenação, gerando também elevadas quantidades de compostos aromáticos.

Portanto, através destes estudos, é possível observar que se pode obter diferentes resultados com distintas vantagens e desvantagens envolvendo o uso de variados catalisadores. Além disso, de forma a tentar-se reduzir custos com processos e reagentes, diversas alternativas foram propostas, como uso de processo single-step, reações na ausência de hidrogênio ou com o uso reduzido deste e a adoção de uma grande variabilidade de matérias primas.

Independentemente do catalisador escolhido, grande parte dos trabalhos envolvem a análise de diferentes condições reacionais a fim de se poder encontrar um ponto ótimo para a operação. Em geral são variadas temperatura, pressão, quantidade de catalisador, tempo de reação e fluxo de H<sub>2</sub>.

## 2.5 ESQUEMA DE HIDROGENAÇÃO PELA ROTA HEFA

Diferentes estudos visando a obtenção de bioquerosene através da rota HEFA utilizando matérias primas distintas apresentaram semelhanças com relação a algumas condições de reação para obter o biocombustível desejado. A temperatura utilizada é geralmente elevada, variando entre 250 e 500 °C, sendo mais usual uma faixa entre 300 e 360 °C. A pressão, por sua vez, tem uma maior variação, partindo de testes realizados à pressão ambiente até 300 bar, sendo mais comum encontrar estudos entre 10 e 40 bar. Por fim, os tempos de reação também possuem ligeira diferença entre os trabalhos presentes na literatura, variando geralmente entre 1 e 6 h, sendo mais comum tempos de reação entre 3 e 6 h (Scaldeferri e Pasa, 2019; Shahinuzzaman et al., 2017).

### 2.5.1 Saturação de cadeia carbônica

Na saturação das cadeias carbônicas do ácido graxo presente, há inicialmente a adsorção do hidrogênio no sítio ativo do metal na forma de hidreto. Com a

aproximação do ácido graxo, há uma interação entre os carbonos da dupla ligação com o sítio ativo, permitindo que cada hidreto se ligue ao carbono da dupla ligação, saturando o composto olefínico. Uma representação do esquema de reação na superfície catalítica do metal está representada na Figura 8. A saturação é obtida em geral à baixas temperaturas (100 a 180 °C) quando um catalisador que auxilie na hidrogenação das cadeias carbônicas é utilizado, razão pela qual esta tende a preceder as reações de desoxigenação e craqueamento.

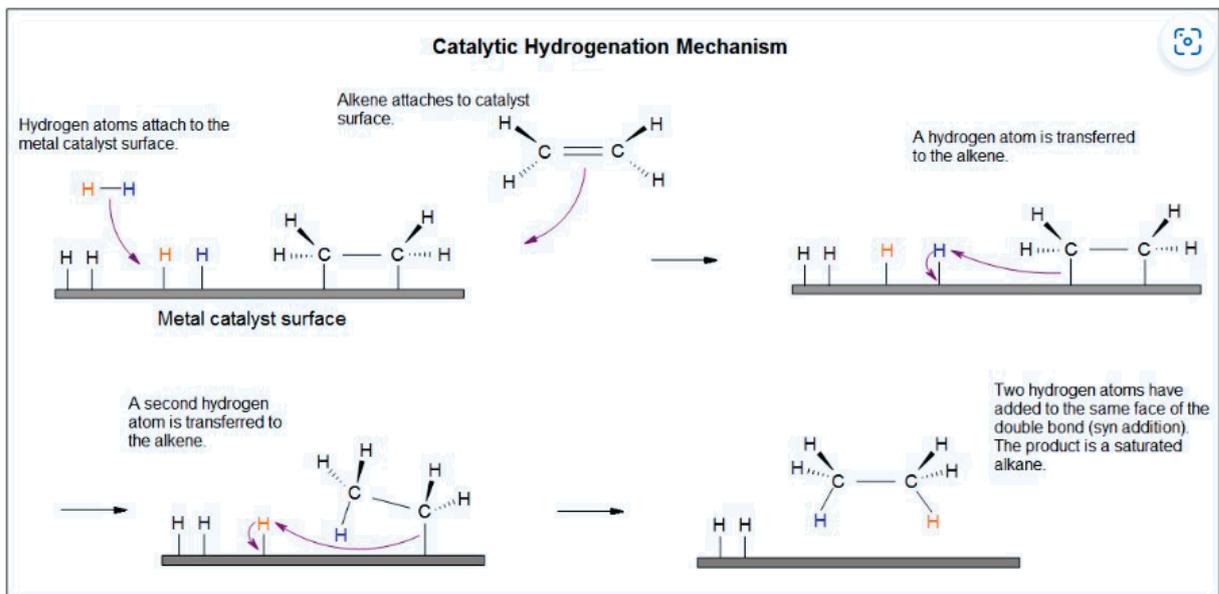


Figura 8 – Esquema de hidrogenação para saturação de cadeia carbônica (LibreTexts, 2015)

### 2.5.2 Remoção do heteroátomo

Além da saturação de cadeias, o hidrogênio adicionado no meio também contribuirá para a quebra dos triacilgliceróis (no caso de óleos) e na remoção do heteroátomo, como mostra a Figura 9.

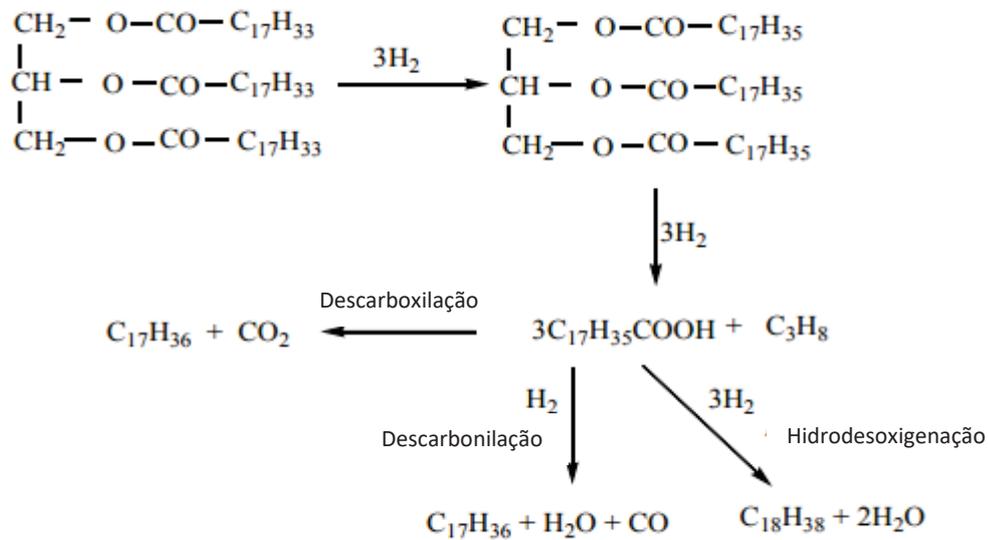


Figura 9 – Reações de hidrogenação para quebra dos triacilgliceróis e remoção do heteroátomo.

Adaptado de: Sotelo-Boyas et al. (2012)

Para a remoção do oxigênio presente no ácido carboxílico, a molécula de hidrogênio tem uma importante participação. Como é possível observar na Figura 9, existem três maneiras possíveis de se remover os oxigênios presentes nas cadeias de ácido graxo dependendo da concentração de hidrogênio no meio, podendo ocorrer através da descarboxilação (formando  $\text{CO}_2$ ), descarbonilação (formando  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) ou hidrodesoxigenação (formando duas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Neste processo, é comum o uso de temperaturas entre 300 e 450 °C e pressões de hidrogênio acima de 3 MPa (Sotelo-Boyas et al., 2012). Além da considerável influência da concentração de hidrogênio no meio reacional, estudos demonstraram que tanto o catalisador quanto a temperatura podem favorecer seletivamente uma reação específica. Com relação a estas propriedades, Kubička et al. (2009) demonstrou que ao variar a temperatura, o catalisador utilizado e a pressão de hidrogênio, tem-se também diferentes razões de  $\text{C}_{18}/\text{C}_{17}$ .

Na reação de descarboxilação, como pode ser observado na Figura 10, não há a participação direta de hidrogênio externo. Neste esquema, há inicialmente a interação entre o metal ativo, o hidreto e o grupo carboxila. Em seguida há o desprendimento do hidreto, o qual se ligará ao carbono vizinho à carboxila. Com a quebra da ligação entre o carbono da carboxila e o segundo carbono, há a liberação de uma molécula de  $\text{CO}_2$  e o hidrocarboneto.

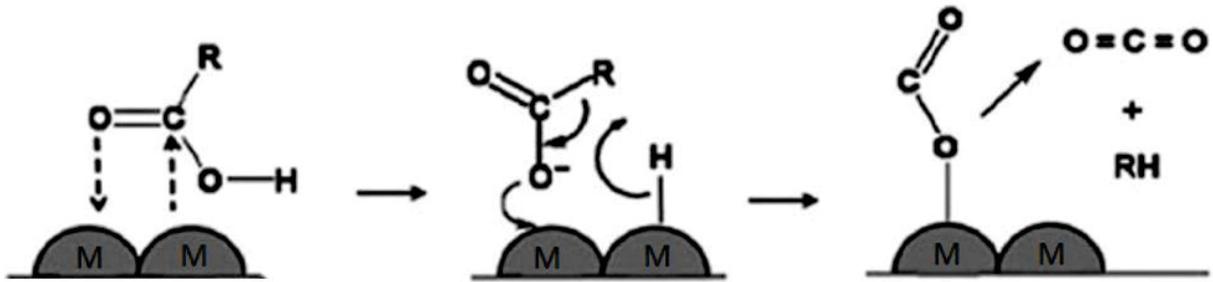


Figura 10 – Esquema de reação de descarboxilação. Adaptado de: Oi et al. (2016)

Na reação de descarboxilação o caminho mais favorável seria o sugerido por Lu et al. (2015), onde há inicialmente a ligação do hidrogênio nos sítios ativos metálicos e a interação do grupo carboxila também com o sítio. Há então a remoção da hidroxila na forma de água, após se ligar a um dos hidretos adsorvidos. Por fim, há a quebra da ligação da ligação C-C=O com a migração do segundo hidreto para o carbono ligado à carbonila e a liberação de monóxido de carbono.

Para a reação de hidredesoxigenação, um dos esquemas possíveis foi proposto por Duan et al. (2017), em que há a interação do hidrogênio e da carboxila com o metal, seguida da liberação de uma molécula de água a partir da ligação de um hidreto com a hidroxila, formando um aldeído. Em seguida, outra molécula de hidrogênio adsorvida na superfície reage com o aldeído formando um álcool, o qual ao sofrer desidratação, libera uma molécula de água e a olefina formada. Por fim, há a hidrogenação da cadeia carbônica com molécula de hidrogênio, resultado portanto, no hidrocarboneto saturado.

Como foi mostrado anteriormente, a concentração de hidrogênio é um fator crucial nesta etapa, pois será ela um dos principais fatores que conduzirá o caminho reacional na desoxigenação.

### 2.5.3 Isomerização e craqueamento

Para esta reação, há uma grande variedade de condições testadas de forma a otimizar as propriedades do combustível final, porém, estas condições variam de acordo com a intensidade da reação desejada, ou seja, qual o grau de craqueamento necessário. A isomerização contribui para diminuir o ponto de congelamento do combustível e esta ocorre antes ou de forma concorrente com o craqueamento (Wang et al., 2016), razão pela qual se deve atentar para as condições escolhidas nesta etapa.

Tepelus et al. (2022) utilizaram a temperatura de 280 °C e 30 bar para realizar a isomerização do óleo de açafrão com Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador, obtendo um bioquerosene com baixo ponto de congelamento. Chen et al. (2020), por sua vez, identificaram a temperatura de 380 °C e 40 bar como ideal para o craqueamento e isomerização do óleo de fritura com NiAg/SAPO-11 como catalisador. Os autores também observaram que a temperaturas elevadas e baixas pressões, o produto passa a ser constituído por uma maior quantidade de vapores, condição que foi balanceada com a adoção de maiores pressões. Um estudo realizado por Gong et al. (2012) também demonstrou que as reações de isomerização e craqueamento não dependem unicamente das condições de temperatura e pressão, mas também da acidez do suporte do catalisador, razão pela qual observa-se uma grande variedade de condições presentes na literatura com o uso de diferentes tipos de suporte e composições desse suporte, de forma a otimizar tais reações.

Os esquemas propostos para as reações de isomerização e craqueamento compartilham algumas semelhanças. Para o craqueamento das cadeias, um possível esquema foi proposto por Khowatimy et al. (2014). Nele, considera-se que a reação de hidrocraqueamento ocorre por meio do mecanismo do ciclopropano protonado, onde há a formação inicialmente de um ion carbênio, resultando posteriormente no composto de transição do ciclopropano, denominado dialquilciclopropano. Em seguida, há a formação de um ion carbênio e o craqueamento da ligação C-C, formando um alceno ramificado e uma cadeia contendo o carbocátion. O primeiro pode passar por uma reação de hidrogenação para saturar a cadeia, enquanto o segundo poderá se ligar ao hidreto ligado ao catalisador ácido formando um alceno.

Com a reação de craqueamento e hidrogenação, formam-se dois compostos com cadeias carbônicas menores, visando obter produtos com um tamanho de cadeia dentro da faixa para o bioquerosene. Uma proposta para o possível esquema de hidrocraqueamento de um composto aleatório está apresentado na Figura 11.

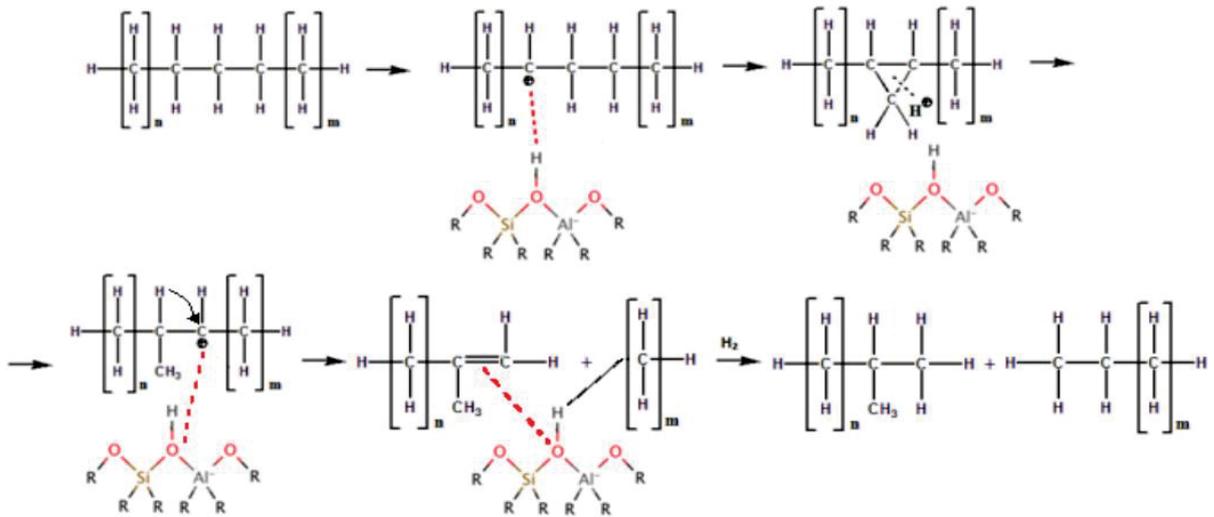


Figura 11 – Esquema proposto para reação de craqueamento. Adaptado de: Khowatimy et al. (2014)

Com relação ao processo de isomerização, este compartilha de algumas semelhanças com a etapa de hidrocraqueamento, com a formação do carbocátion, seguida do dialquilciclopropano e do ion carbênio. A partir deste ponto, a reação se torna um pouco diferente da reação de hidrocraqueamento, não havendo a quebra de ligações C-C, ao invés disto, o hidrogênio presente no sítio ácido é novamente introduzido na molécula, como mostra o esquema presente na Figura 12.

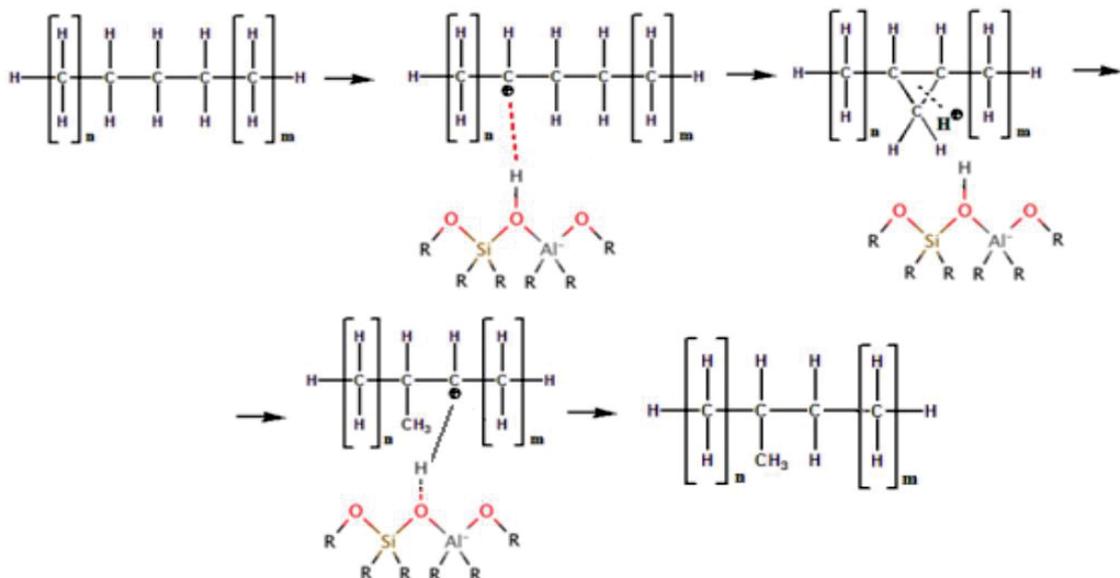


Figura 12 – Esquema proposto para reação de isomerização. Adaptado de: Dhar et al. (2016)

Como pode ser observado através das mecânicas mostradas, o uso de catalisadores contendo suporte ácido e metal ativo (catalisador bifuncional) é de

grande importância para a obtenção do bioquerosene a partir de compostos oleosos, de forma que o metal ativo contribui fortemente nas etapas de saturação e remoção de heteroátomo, enquanto o suporte ácido contribui para as reações de craqueamento e isomerização.

## 2.6 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um componente crucial em diversas indústrias. Ele desempenha um papel essencial em várias reações, incluindo saturação de moléculas, remoção de átomos, quebra de cadeias e alteração de grupos funcionais orgânicos. Na indústria de biocombustíveis, o hidrogênio é igualmente essencial. No entanto, o hidrogênio utilizado nos processos industriais é tipicamente derivado de recursos não renováveis, o que compromete os benefícios ambientais dos biocombustíveis renováveis, criando uma contradição com o objetivo de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Essa discrepância surge do fato de que o hidrogênio é frequentemente obtido de combustíveis fósseis, como o metano (Hasnan et al., 2020) ou através da reforma do gás natural (Idriss et al., 2015).

Diversas estratégias alternativas foram propostas para reduzir a dependência de combustíveis fósseis na produção de hidrogênio, incluindo reforma de biogás (Bençova et al., 2021), gaseificação de biomassa (Granados-Fernández et al., 2020), eletrólise e fermentação (Shin e Park, 2006).

Normalmente, indústrias com alta demanda por hidrogênio estão localizadas próximas a refinarias ou devem alocar espaço para o armazenamento de hidrogênio. A proximidade com refinarias limita as opções de localização e aumenta os custos de transporte, enquanto o armazenamento exige investimentos significativos, despesas operacionais e maior segurança. Além disso, o custo médio do hidrogênio cinza, produzido a partir da reforma do gás natural, varia de 1 a 3 dólares, enquanto o hidrogênio azul, produzido a partir da reforma a vapor do gás natural combinado com a captura e o armazenamento de carbono, custa entre 1,5 e 4 dólares, e o hidrogênio verde, produzido a partir da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis, varia de 2,5 a 6,5 dólares (Schelling, 2023). Dado esses valores e a crescente demanda por processos mais sustentáveis e ecológicos, há um interesse crescente na produção de hidrogênio limpo a custos menores.

Nesse contexto, o uso de fontes mais limpas e disponíveis para a geração de hidrogênio pode não apenas aumentar a segurança do armazenamento e do transporte de materiais, mas também evitar essa elevada dependência de fontes fósseis.

### 2.6.1 Uso de Zinco Metálico para Geração de Hidrogênio

Além dos processos tradicionais para a obtenção de hidrogênio, este também pode ser produzido a partir de metais zero-valentes, onde um metal com um potencial de redução inferior ao do hidrogênio é oxidado em água para gerar uma molécula de hidrogênio. Redutores fortes, como Ferro (Fe), Zinco (Zn), Alumínio (Al) e Magnésio (Mg), podem ser empregados para obter hidrogênio (Liu et al., 2012) por meio da reação de oxidação-redução (redox) representada na Eq. (1).



Em que M representa o metal correspondente, e x e y podem ter valores diferentes devido à carga do metal oxidado. Além disso, para o caso do zinco, um possível esquema para a sua oxidação em meio aquoso pode ser observado na Figura 13.

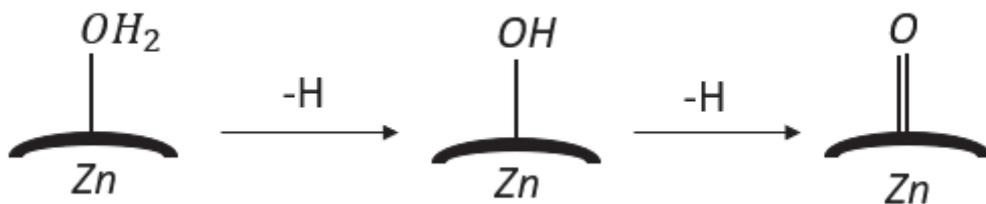


Figura 13 – Esquema de reação de oxidação do zinco em meio aquoso para geração de hidrogênio.

Adaptado de: Seo et al. (2017)

Desta forma, uso da oxidação de metais zero-valentes combina simplicidade no processo com sustentabilidade, pois não produz dióxido de carbono nem monóxido de carbono e requer apenas água, um solvente limpo, para gerar hidrogênio. Estudos focados na redução de compostos orgânicos por meio da oxidação de metais zero-valentes estão disponíveis na literatura, especialmente envolvendo bio-óleos e seus

compostos modelo. Um exemplo de estudo (Cheng et al., 2018) concentrou-se na melhoria do bio-óleo de serragem de pinho utilizando um catalisador Pd/C e empregando a oxidação de zinco metálico para produzir hidrogênio, resultando em um conteúdo de 24% de hidrocarbonetos.

No caso do uso de zinco metálico, é importante ressaltar que o seu óxido correspondente é um material não tóxico e ambientalmente amigável (Kumar et al., 2020), que pode ser reciclado de volta para zinco metálico (Hsu et al., 2005) mesmo na ausência de hidrogênio (Hsu et al., 2004). Além disso, o óxido de zinco possui aplicações valiosas, incluindo seu uso como fotocatalisador (Aziz et al., 2023; Mahdizadeh et al., 2015), adsorvente (Amidi e Salehi, 2023) e para armazenamento de energia (Kumar et al., 2020). Portanto, sua versatilidade o torna significativo para diversas indústrias.

Seu amplo uso em diversas indústrias gera grandes expectativas de crescimento para a demanda por óxido de zinco nos próximos anos. Outro fator relevante é o valor comercial do óxido de zinco (ISE, 2018) em comparação com o zinco metálico (Focus Economics, 2017), sendo que o primeiro tende a ter um valor de mercado cerca de 10% superior ao do segundo, o que contribui para a estabilidade econômica desse setor.

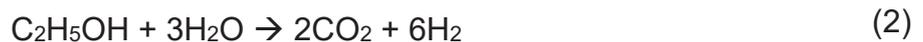
### 2.6.2 Uso de Etanol Supercrítico para Geração de Hidrogênio

O uso de etanol para a geração de hidrogênio também se mostra uma alternativa importante para a redução do uso de hidrogênio fóssil, uma vez que este pode ser obtido de fontes limpas e renováveis, pode atuar como doador de hidrogênio em reações de hidrogenação, sua temperatura e pressão críticas (243 °C e 63 bar) são normalmente mais baixas que as condições para reações de hidroprocessamento de materiais graxos, além de poder reagir diretamente com o material ácido para gerar ésteres que poderão atuar como outro biocombustível, o biodiesel (Huang e Yuan, 2015).

O uso de etanol como doador de hidrogênio destaca a relevância ambiental e econômica do Brasil, devido à sua significativa produção deste componente. Nesse contexto, o uso de etanol também reforça a importância da análise do ciclo de vida, uma vez que pode ser produzido tanto a partir de biomassa açucarada ou amilácea

(Gilberto et al., 2009), quanto de materiais lignocelulósicos de baixo custo (Araújo et al., 2013), ampliando sua garantia de disponibilidade e sustentabilidade.

Embora a geração de hidrogênio a partir de etanol possa ter diferentes mecanismos e produtos em função das condições reacionais e uso de catalisadores, a reação mais retratada na ausência de oxigênio é a da reforma a vapor do etanol, representada na Eq. (2).



O processo da reforma a vapor é o que apresenta maior formação de hidrogênio por molécula de etanol, em uma proporção de 6 para 1, porém, esta reação é altamente endotérmica e necessita de altas temperaturas para ocorrer (Mattos et al., 2012). Também vale ressaltar que além da reforma a vapor, outras reações podem ocorrer simultaneamente com a produção de hidrogênio a partir do etanol, representadas pelas equações (3)-(5).

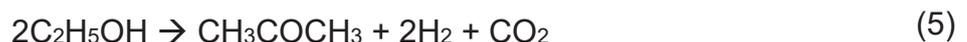
Decomposição do etanol:



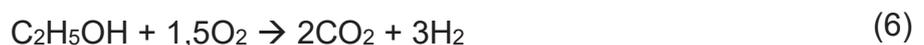
Desidrogenação do etanol a acetaldeído:

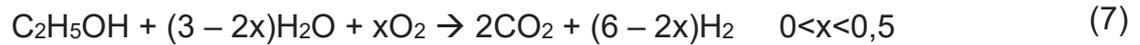


Formação de acetona via condensação aldólica seguida de desidrogenação:



Além dessas reações paralelas, há também as reações de oxidação parcial e da reforma oxidativa a vapor do etanol (Mattos et al., 2012), as quais requerem a presença de oxigênio no meio, representadas pelas equações (6) e (7).





Embora diversas rotas para a doação de hidrogênio a partir do etanol possam ocorrer, a proposta apresentada por Cong et al. (1997) e Mattos et al. (2012), ilustrada na Figura 14, descreve de forma detalhada a decomposição do etanol via desidrogenação a acetaldeído em metais nobres como paládio e ródio. Apesar de o esquema ter sido originalmente proposto para metais nobres, é plausível que uma rota semelhante também ocorra em metais redutores como o níquel.

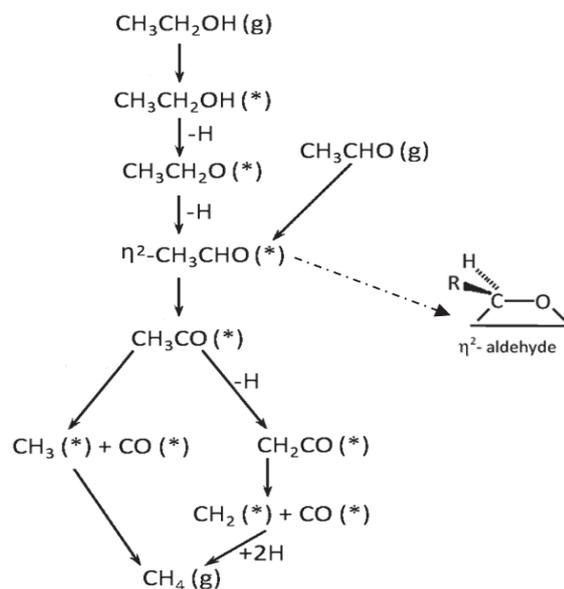


Figura 14 – Esquema de decomposição do etanol e seus intermediários na superfície de metais para geração de hidrogênio. Adaptado de: Cong et al. (1997) e Mattos et al. (2012)

Portanto, como pôde ser observado por meio das reações e esquemas de reação, a utilização de etanol é vantajosa para a geração de hidrogênio não-fóssil. Essa abordagem também possibilita um processo de hidrogenação in situ, trazendo benefícios ambientais e econômicos.

## 2.7 BORRA DE SOJA

A borra de soja é o principal subproduto da indústria de refino do óleo de soja (MFRURAL, 2021). Ela é formada durante a etapa de neutralização e muitas vezes é considerada um resíduo de baixo valor agregado.

A indústria de processamento do óleo bruto de soja possui quatro principais etapas para o refino do óleo, a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, conforme mostrado na Figura 15. Na etapa da degomagem, os fosfatídeos, as proteínas e as substâncias coloidais (gomos) são removidas do óleo bruto. Dentre as técnicas de processamento mais utilizadas na indústria, destacam-se a degomagem aquosa, a degomagem química e a degomagem enzimática (List, 2009).

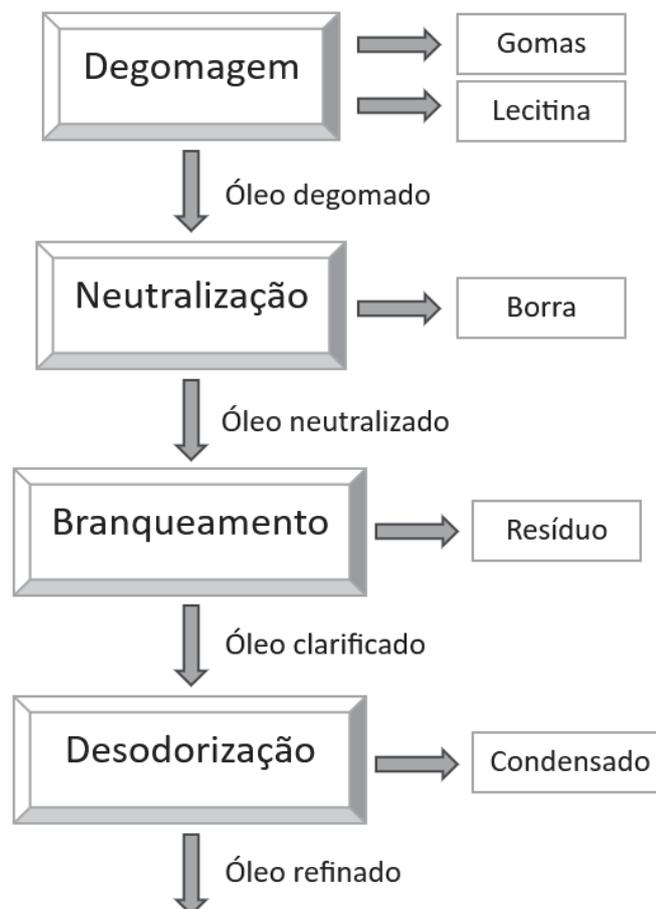


Figura 15 – Diagrama de blocos do processo de refino de óleo e obtenção da borra

A etapa de neutralização consiste na adição de álcalis aquosos (como o NaOH) de forma a remover os ácidos graxos livres e demais impurezas que possam estar presentes no óleo, como ácidos graxos oxidados e produtos da decomposição de glicerídeos (Mandarino e Roessing, 2001). É na etapa de neutralização que ocorre a produção da borra de soja, a qual, em razão do processamento, possui altos teores de materiais saponificáveis, água e ácidos graxos.

As etapas de branqueamento e desodorização consistem na remoção de compostos coloridos remanescentes e de sabores e odores indesejáveis. Na etapa de branqueamento pode-se utilizar terras diatomáceas e/ou carvão ativado, além de condições de temperatura e pressão adequadas ao processo. Na desodorização, são aplicadas elevadas temperaturas e vácuo com insuflação de vapor direto para a remoção de substâncias odoríferas com pressão de vapor superior às dos demais constituintes do óleo refinado (Moretto e Fett, 2018).

A borra de soja, ainda que seja considerada um resíduo para a indústria de soja, possui grande interesse comercial, podendo ser usada para fabricação de sabão em pó, ou em especial, na obtenção de biodiesel, onde os materiais saponificados podem ser novamente acidificados à ácidos graxos e esterificados para produzir o biocombustível.

No processo de acidificação da borra de soja, normalmente é adicionado ácido sulfúrico e posteriormente há a separação do material graxo da fase aquosa por meio de centrifugação ou decantação (Moretto e Fett, 2018).

## 2.8 CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROJETO E ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE

O estudo de diferentes tecnologias para a produção de bioquerosene está contribuindo de forma significativa para os avanços para uso de SAF em aeronaves. Dentre as rotas mais estudadas, encontram-se a HEFA, FT e ATJ, além de diversas outras rotas que estão em constante desenvolvimento e aperfeiçoamento. Atualmente, a rota HEFA se encontra em estágio tecnológico mais avançado. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos através de diferentes metodologias para a obtenção de bioquerosene através da rota HEFA.

Tabela 1 – Resumo de diferentes trabalhos envolvendo a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do bioquerosene a partir de fontes oleosas

<b>Matéria-prima</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Condições</b>	<b>Rendimento</b>	<b>Referência</b>
Óleo de mamona	25%Ni/ZSM-5 (Si/Al:100)	300 °C, 30 bar, 2 h <sup>-1</sup> , 160 mL/min H <sub>2</sub>	25,3%	(Liu et al., 2015)
Óleo de soja	NiMo/ZSM-5	380-420 °C, 30 bar, 400 mL/min H <sub>2</sub>	42,8%	(Chen et al., 2017)
Ácido palmítico	Co-Mo/CNT	350 °C, 30 bar H <sub>2</sub> , 6h, 2:1 óleo/catalisador (mássico), 1:75 óleo/dodecano (mássico)	70,9%	(Ferreira et al., 2024)
Óleo de palma	10%Ni/ZSM-5.SAPO-11 (Si/Al:50)	350 °C, 27 bar H <sub>2</sub> (60 bar a 350 °C), 2h, 9:2 óleo/catalisador (mássico), 1:11 óleo/heptano (mássico)	51%	(Khan et al., 2024)
Bio-óleo esterificado produzido por pirólise rápida de resíduos de borra de café	MgNi/Mo/ Carvão ativado	375 °C, 2h, 2:1 óleo/catalisador (mássico), 4:1 etanol/óleo (mássico)	49,3%	(Kazmi et al., 2023)
Ácido oleico	Ni/ZrO <sub>2</sub> -CP	370 °C, 5h, 5:1 óleo/metanol (mássico), 10:3 óleo/catalisador (mássico)	42,2%	(Cronmiller et al., 2023)
Ácido oleico	Ni/zeólita beta	350 °C, 4h, 5% em massa de catalisador em relação ao óleo, 4:1 etanol/óleo (mássico)	43,3%	Presente estudo

O fato de a rota HEFA se encontrar atualmente em um estágio tecnológico mais avançado contribui para uma maior disponibilidade de informações. No entanto, ainda existem diversas possibilidades de aperfeiçoamento, especialmente no que diz respeito à redução de custos, à melhoria da sustentabilidade ambiental do processo e ao uso de matérias-primas residuais adaptadas às características regionais. Com isso em vista, é natural que as pesquisas atuais se concentrem nesses três aspectos fundamentais: regional, ambiental e econômico.

Para atender aos dois primeiros critérios (regional e ambiental), buscou-se utilizar uma matéria-prima altamente utilizada no Brasil; a soja. Porém, de forma a buscar o uso de matérias-primas que não sejam usadas para fins alimentícios e

potencializar o ciclo de vida de tal material, optou-se por realizar testes com a borra de soja, material residual das indústrias de processamento de soja. É comum encontrar na literatura o uso da borra de soja para obtenção de biodiesel, mas o número de estudos com sua aplicação na produção de bioquerosene de aviação ainda é limitada, o que já representa um diferencial relevante deste trabalho.

Nas reações envolvendo a hidrogenação, foi testado o uso de um metal zero-valente (Zn) e etanol supercrítico, de forma a produzir-se hidrogênio in situ para saturação e desoxigenação das cadeias. Através desta produção de hidrogênio, poder-se-ia reduzir o uso de hidrogênio externo, o qual, na maioria das vezes, provém de fontes fósseis. O uso de tais compostos geradores de hidrogênio poderão, portanto, reduzir a dependência de um material provindo de fontes não renováveis. Com relação ao uso de metais zero-valente, há vários estudos envolvendo sua utilização para a geração de hidrogênio e hidrogenação, porém estes são geralmente utilizados com bio-óleo, os quais normalmente contém baixo teor de ácido graxo. Portanto, há uma escassez de estudos sobre o uso desses metais com óleos ricos em ácidos graxos de cadeia longa, sendo uma área ainda pouco explorada.

De forma a atender ao terceiro critério (econômico), optou-se por trabalhar com um catalisador bifuncional. O suporte escolhido foi a zeólita beta com a impregnação de níquel como metal ativo. A zeólita beta foi escolhida por sua área superficial elevada e de forma a contribuir para o craqueamento do material graxo. O metal ativo foi escolhido com base em seus resultados satisfatórios presentes na literatura e também em seu baixo custo. Este irá contribuir principalmente na etapa de hidrogenação das moléculas do óleo, auxiliando na saturação e desoxigenação das mesmas. Portanto, o uso de um metal ativo impregnado na zeólita beta poderá contribuir também no aspecto econômico, reduzindo o número de processos, uma vez que poderá tanto hidrogenar como também isomerizar e craquear as moléculas de óleo.

Apesar das reações utilizando catalisadores sulfetados apresentarem maior atividade, estes contribuem negativamente para o meio ambiente (Shahinuzzaman et al., 2017) e, atualmente, diversos estudos com o uso de catalisadores não-sulfetados demonstraram que estes também possuem elevada atividade. Por este motivo, para a obtenção de um produto com alto rendimento e com menores impactos ambientais, utiliza-se neste trabalho um catalisador multifuncional não-sulfetado.

Testes com o uso de hidrogênio serão realizados variando condições como temperatura, tempo de reação, agitação, quantidade de catalisador e fonte de geração do hidrogênio. Por meio destes testes, serão verificados quais parâmetros têm maior impacto na reação para uma operação otimizada, levando em consideração a futura inserção de dados em um software de simulação.

Ainda de forma a atender ao critério econômico, um conjunto de modificações em relação ao processo tradicional foi proposto. Primeiramente, como já informado, o uso de um material residual irá contribuir para um menor custo com matéria prima. Em segundo lugar, o uso de um catalisador multifuncional auxiliará na redução do número de processos, contribuindo para um menor custo operacional e de equipamento.

Este trabalho, portanto, contempla a síntese do catalisador utilizado nas reações de hidroprocessamento, a análise da geração de hidrogênio não-fóssil, bem como a avaliação das condições reacionais e de simulação envolvidas para obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis visando o bioquerosene de aviação. A principal inovação desta pesquisa reside na combinação inédita entre o uso da borra de soja como matéria-prima e a aplicação de um sistema catalítico bifuncional não-sulfetado, com geração in situ de hidrogênio via etanol supercrítico e metal zero-valente (Zn). Essa estratégia visa simultaneamente a valorização de resíduos agroindustriais, a redução do uso de hidrogênio fóssil e a simplificação do processo de hidroprocessamento, promovendo maior sustentabilidade técnica, ambiental e econômica. Até o presente momento, não há uma quantidade significativa de estudos na literatura com essa abordagem integrada, especialmente com óleos ricos em ácidos graxos de cadeia longa, o que confere caráter pioneiro ao estudo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Como reagentes para as reações e análises realizadas, foram utilizados; carvão ativado em pó marca Dinâmica (PA), hidróxido de sódio em micropérolas marca Dinâmica e Vetec (PA), zinco metálico em pó marca ACS Científica (>94% de pureza, PA, Lote 202202546, Sumaré, Brasil), solução 40% de hidróxido de tetraetilamônio em água da marca Sigma-Aldrich, aluminato de sódio técnico e anidro da marca Sigma-Aldrich, dióxido de silício coloidal (Aerosil-200) da marca Êxodo Científica, ácido oleico grau reagente da marca ACS Científica (80% de pureza, Lote 202110787, Sumaré, Brasil), nitrato de níquel hexahidratado da marca ACS (PA), BF<sub>3</sub>-metanol 10% da Sigma-Aldrich, cloreto de sódio da Neon (PA), heptano grau cromatográfico da marca Honeywell, metanol da Neon (PA), etanol da Sigma-Aldrich (>99,5% de pureza, Lote SHBM3314, St. Louis, EUA), sulfato de sódio anidro da Dinâmica (PA-ACS), óleo refinado de soja da marca Coamo e a borra de soja cedida pela empresa IMCOPA (Araucária-Paraná). Todos os reagentes foram usados como recebidos com a exceção da borra de soja, a qual foi primeiramente convertida em óleo ácido para posteriores reações de hidroprocessamento, como será explicado à frente neste estudo.

Os principais equipamentos utilizados para as reações em laboratório foram; balança analítica ATX224 da Shimadzu, agitador magnético da Centauro, ultrassom da marca Ecosonics, estufa com recirculação de ar da marca Labstore e reator de aço inoxidável da marca Parr de 50mL (modelo 4597) e 100mL (modelo 4598) com controle (PID), aquecimento por meio de camisa elétrica e agitação mecânica.

#### 3.2 METODOLOGIA

##### 3.2.1 Síntese do catalisador

###### 3.2.1.1 Suporte

A síntese da zeólita beta foi realizada utilizando dois procedimentos diferentes e seus resultados serão comparados para verificar a influência da metodologia de

preparo. No primeiro preparo, os líquidos foram todos misturados em um béquer de vidro, seguida pela adição da fonte de alumínio. A mistura foi agitada com bastão de vidro até que todo o sólido fosse visualmente diluído. Em seguida, a mistura líquida foi adicionada à fonte de sílica, com agitação também realizada com um bastão de vidro até que a mistura ficasse com aparente homogeneidade. Por fim, a mistura foi transferida para uma autoclave de teflon e submetida a tratamento térmico em estufa à temperatura previamente estabelecida. O tempo de reação foi contado a partir de uma 1 h após a entrada da autoclave na estufa e a estabilização da temperatura, para que esta estivesse estável quando se iniciasse a contagem do tempo.

No segundo preparo, seguindo o método de síntese de Liu et al. (2018), os líquidos foram inicialmente misturados em um Béquer de vidro e a mistura foi agitada com o auxílio de um agitador magnético por 15 min. A fonte de alumínio foi então lentamente adicionada e a mistura foi agitada por mais 30 min. Em seguida, a fonte de sílica foi adicionada aos poucos à mistura, deixando agitar por mais 1 h. Todo o tempo de agitação foi realizado em temperatura ambiente e o béquer foi tampado para evitar perdas por evaporação. Ao final do tempo de agitação, a solução, visualmente homogênea, foi transferida para uma autoclave de teflon e em seguida, para a estufa, iniciando o tempo de reação 1 h após a estabilização da temperatura na estufa. Vale ressaltar que em ambos os preparos, espera-se o desenvolvimento de uma pressão autógena no sistema com o aumento da temperatura. A Figura 16 mostra: (a) duas das autoclaves utilizadas nos testes e (b) a aparência do produto obtido pós-reação.

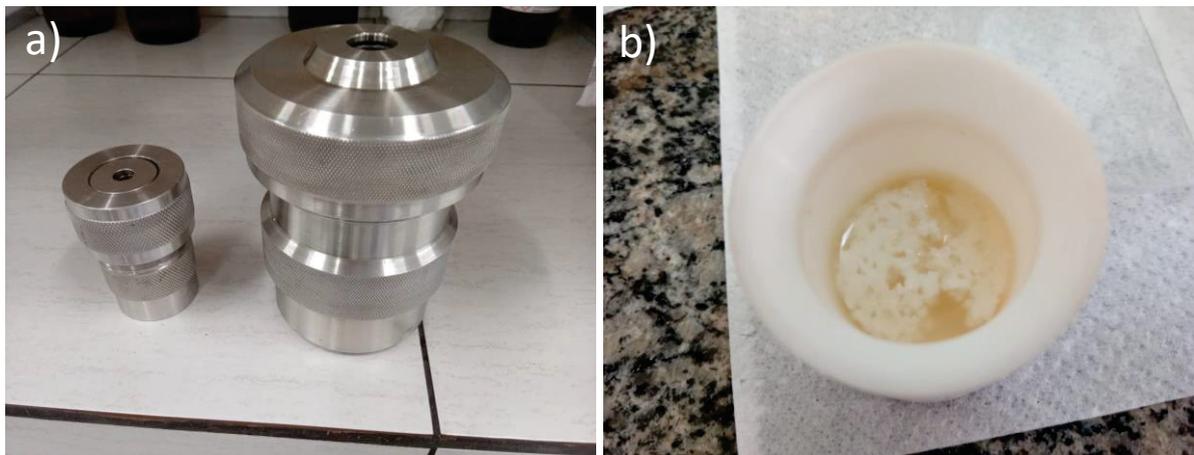


Figura 16 – Autoclaves utilizadas para síntese das zeólitas (a) e produto da reação de síntese (b)

Após o tempo de reação desejado, a autoclave foi retirada da estufa e imediatamente colocada em um recipiente com gelo de forma a parar a reação o mais rapidamente possível. Após atingir uma temperatura adequada para manuseio, a autoclave foi aberta e os produtos foram pesados. Em seguida, a solução foi lavada com água deionizada até que a água da lavagem apresentasse aspecto translúcido, de forma a ter-se a zeólita pura sem ocorrer lixiviação excessiva do material. Finalmente, a zeólita foi colocada na estufa a 60 °C de 1 a 2 dias para secagem e, enfim, armazenada. Um esquema simplificado destes procedimentos pode ser observado na Figura 17.

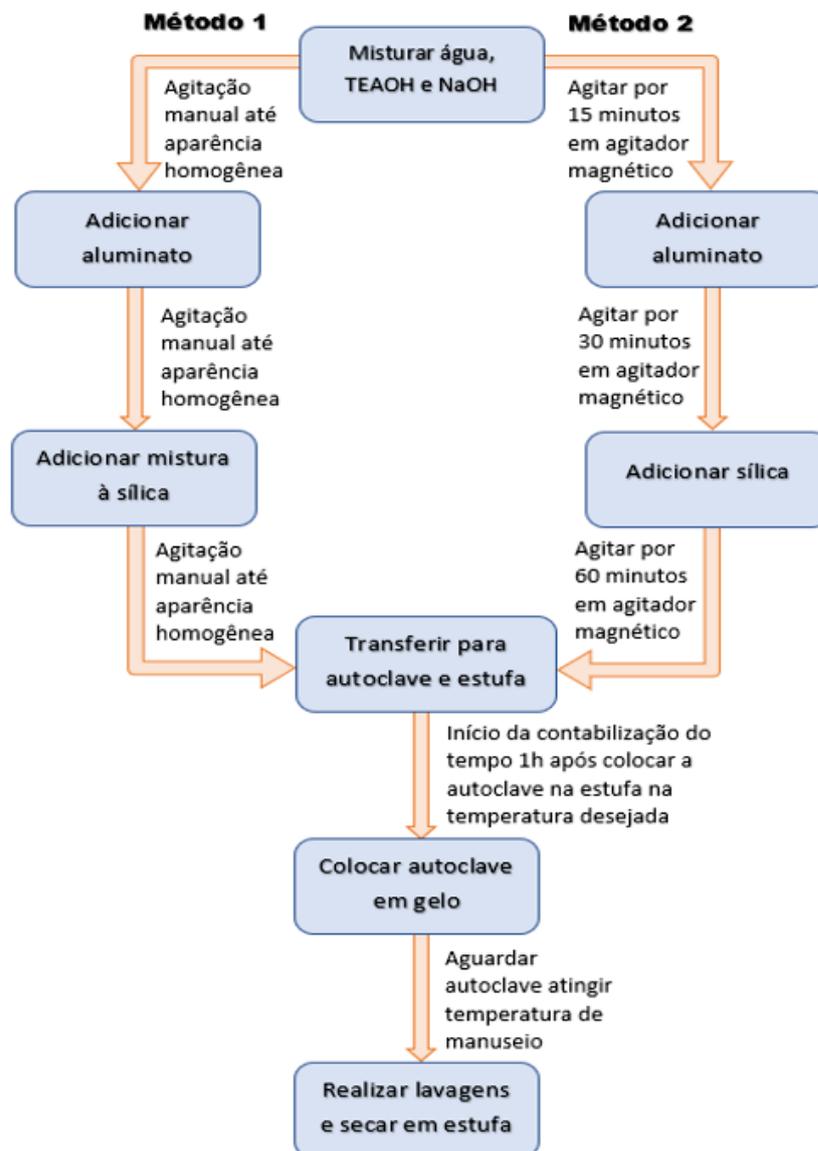


Figura 17 – Esquema de preparação das zeólitas

As condições de reação foram testadas em três variáveis distintas para ambas as formas de preparo: tempo de reação na estufa, temperatura e razão silício/alumínio (Si/Al). Com isso, é possível analisar a influência destes parâmetros no produto final e se há interferência dos mesmos quando a forma de preparo varia.

A mistura necessária para o suporte consiste na adição de Na<sub>2</sub>O, TEAOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e água nas proporções molares de 1,2: 20: 1: x: 500, sendo que x está relacionado à proporção SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> testada, a qual variou entre 24 e 48. Tais proporções estão na faixa sugerida por Wadlinger et al. (1964) e também usada por Huang et al. (2017).

Os tempos de reação foram variados entre 1 e 5 dias para o primeiro preparo e entre 2 e 5 dias para o segundo.

As temperaturas testadas foram entre 140 °C e 180 °C para o primeiro preparo e 120 °C e 160 °C para o segundo e com pressão autógena para ambos.

Por fim, a faixa de razões Si/Al testada, como já informado anteriormente, foi entre 12 e 24. Esta faixa foi escolhida pois é uma faixa normalmente empregada em diferentes trabalhos (Bala e Chidambaram, 2016; Liu et al., 2018; Zhao et al., 2015), ou seja, seria uma boa estimativa inicial para testes, e também porque se deseja trabalhar com catalisadores com acidez média, de forma que o suporte auxilie pouco no craqueamento, uma vez que a faixa de tamanho de cadeia carbônica da matéria prima utilizada já se encontra, em sua maior parte, próximo do desejado para o bioquerosene de aviação.

### 3.2.1.2 Impregnação com metal e calcinação

A impregnação com metal foi inicialmente realizada utilizando sal de níquel e carvão ativado, seguida pela impregnação com zeólita beta como suporte, através do método de impregnação por umidade incipiente. O carvão ativado foi escolhido como material de referência para a avaliação da metodologia devido à maior disponibilidade desse produto no laboratório. A quantidade de sal de níquel adicionada foi calculada de forma a garantir que, ao final, o catalisador apresentasse uma composição de 10% de níquel em massa.

No procedimento de impregnação, foi utilizada uma combinação do método tradicional com o sugerido por Zhang et al. (2014), utilizando ultrassom. Segundo os autores, o uso de ultrassom promove e melhora a dispersão do metal no suporte, o

que auxilia na performance catalítica. Portanto, os procedimentos para a impregnação inicial consistiram na mistura da solução com o sal e o suporte, com agitação até homogeneização, seguida pelo uso do ultrassom por 15 min, agitando novamente por cerca de 6 h. Por fim, a solução foi deixada em repouso em temperatura ambiente por 24 h. Ao final do repouso, a solução foi seca em estufa a 60 °C por 48 h.

Os processos de calcinação utilizando o carvão ativado foram realizados após o processo de impregnação, porém, para a zeólita beta, este processo foi realizado tanto antes da impregnação, de forma a remover o direcionador orgânico, como após a impregnação, para obtenção do óxido metálico. Para verificação da influência da calcinação na estrutura da zeólita, também foram feitas as análises de DRX e BET para uma mesma amostra com e sem calcinação. As condições de calcinação para cada suporte foram ligeiramente diferentes e escolhidas com base nos resultados obtidos na análise termogravimétrica e no que consta na literatura.

Para o caso do carvão ativo como suporte, a temperatura de calcinação foi de 300 °C por um período de 4 h, condições geralmente observadas em artigos e que permite um baixo risco de formação de gases de combustão (Zazo et al., 2009; G. Zhang et al., 2014). Vale ressaltar que a rampa de aquecimento foi de 2 h e o tempo de calcinação foi iniciado após o fim da rampa de aquecimento.

Para a zeólita beta testada, a temperatura escolhida foi de 550 °C por um período de 4 h, faixa de temperatura e tempo normalmente adotados em outros estudos na literatura (Choi et al., 2015; Nascimento et al., 2017) e, como será mostrado na análise TGA realizada, a temperatura escolhida é suficiente e adequada para remoção do direcionador utilizado durante a síntese. A rampa de aquecimento para atingir esta temperatura foi de 3 h e, da mesma forma que foi feito para o carvão ativo, o tempo de calcinação foi iniciado após o término da rampa de aquecimento.

Os catalisadores impregnados foram analisados por difratometria de raios X para verificação da presença do óxido metálico na estrutura e estes futuramente serão reduzidos para a realização das reações de hidrogenação.

### 3.2.1.3 Redução do catalisador impregnado

Para se obter o metal ativo necessário para a hidrogenação dos compostos ácidos, o catalisador impregnado e calcinado, que contém partículas de NiO impregnadas em sua estrutura, precisa passar por um processo de redução para

converter o NiO em níquel metálico (Ni). Para atender a essa necessidade, o catalisador foi inicialmente peletizado com uma solução de 2% de estearato de magnésio e calcinado a 400 °C por 30 min. Em seguida, o material foi granulado utilizando peneiras de 212 e 710 µm, com o objetivo de reduzir as perdas durante o processo de redução. O material granulado foi, então, reduzido em atmosfera de hidrogênio, promovendo a conversão do óxido de níquel para sua forma metálica ativa.

O procedimento de redução foi iniciado com a passagem de nitrogênio por 30 min, com o objetivo de remover o oxigênio da linha. Em seguida, o aquecimento foi acionado, elevando a temperatura até 550 °C a uma taxa de 15 °C/min, enquanto o hidrogênio foi mantido em fluxo contínuo a uma vazão de aproximadamente 45 mL/min durante 4 h. Ao término desse período de redução, foi utilizado nitrogênio para remover qualquer possível presença de hidrogênio residual (trapeado) e para inertizar a linha, garantindo maior segurança no processo de remoção do material. Por fim, o reator foi resfriado, e o catalisador reduzido foi cuidadosamente coletado e armazenado para uso posterior.

### 3.2.2 Pré-processamento da borra de soja

Devido ao alto teor de ácido saponificado na amostra de borra, um processo de acidificação é necessário antes de sua utilização para as reações de hidroprocessamento, de forma a preservar a integridade do equipamento e evitar reações paralelas indesejáveis. A acidificação da borra foi realizada de forma semelhante ao proposto por Araújo et al. (2016), onde uma mistura de uma solução composta por 100 g de água e 20 g de ácido sulfúrico foram gradualmente adicionadas a 70 g de borra. A mistura foi então aquecida em chapa magnética com agitador, sob refluxo, por aproximadamente 2,5 h, à temperatura de 95 °C.

Ao final do período, a solução foi deixada em repouso até temperatura de manuseio e transferida a um funil de separação. A solução foi então deixada em repouso em capela por 24 h para decantação. Ao final do período, a solução foi coletada e enxaguada 4 vezes com água aquecida (60 °C). Foram coletadas três fases ao todo, a fase mais pesada contendo água com ácido inorgânico e sais diluídos, uma emulsão oleosa intermediária e uma camada mais leve contendo a borra acidulada. A fase mais pesada e a intermediária foram neutralizadas e descartadas, enquanto a borra acidulada foi seca em estufa a 60 °C por 72 h para remoção de umidade residual

e da fase intermediária remanescente, e em seguida submetida ao processo de hidrólise para a quebra dos glicerídeos.

De forma a otimizar a reação de hidroprocessamento, o glicerol presente na borra acidificada deve ser retirado, uma vez que sua presença pode impactar negativamente a reação de hidrogenação consumindo o hidrogênio para a formação de propano.

Para a remoção do glicerol ligado aos ácidos graxos, a reação de hidrólise foi proposta. Inicialmente o procedimento foi testado utilizando o óleo refinado, por estar em maior quantidade disponível no laboratório. Após confirmada a efetividade da reação nas condições propostas, o procedimento foi realizado com a borra de soja. O processo foi conduzido em um reator Parr de 100 mL por 1 h, com agitação a 300 rpm e uma proporção mássica borra/água de 1:5, semelhante ao realizado por Almeida (2016). A temperatura de hidrólise foi testada em 270 °C e 240 °C. Após as análises, concluiu-se que a temperatura de 240 °C era suficiente para a hidrólise, sendo essa a condição adotada para as reações subsequentes do mesmo tipo. Ao final do processo, a borra acidulada e hidrolisada foi filtrada em um funil de separação e deixada para secar por 24 – 48 h em estufa a 60 °C.

### 3.2.3 Reações de hidrogenação

Os procedimentos para as reações de hidrogenação podem ser divididos em duas etapas; uma etapa com testes para verificar a possibilidade de formação de hidrogênio in situ através da oxidação do zinco metálico; e outra utilizando etanol supercrítico como doador de hidrogênio. Os testes iniciais utilizando zinco metálico foram realizados em reator Parr de 50 mL, migrando para o reator Parr de 100 mL para as reações seguintes utilizando o zinco metálico e também o etanol supercrítico. Vale destacar que o tempo de reação mencionado ao longo deste trabalho refere-se ao período contado a partir do momento em que a temperatura no interior do reator alcança o valor especificado para cada condição reacional.

#### 3.2.3.1 Uso de metal zero-valente para geração de hidrogênio in situ

Nesta etapa, foram feitos testes utilizando o metal zero-valente escolhido, no caso o zinco, uma vez que outros estudos demonstraram resultados mais favoráveis

para este metal em comparação com alumínio, ferro e magnésio (Liu et al., 2012). O zinco zero-valente é um metal em seu estado fundamental, ou seja, com carga nula, o qual é utilizado para reduzir espécies devido à sua oxidação a  $Zn^{2+}$ .

Inicialmente foram realizados testes apenas com o zinco metálico e água, de forma a verificar as condições para a geração de hidrogênio. A temperatura utilizada foi de 220 °C, razão molar zinco/água de 1:35 e 1:70 e tempo de reação de 2 e 5 h, respectivamente. Após verificada a formação de hidrogênio nas condições testadas, as reações seguintes foram conduzidas com ácido oleico, água e zinco metálico. Vale ressaltar que em todos os testes envolvendo a utilização de zinco, os produtos da reação foram secos após a reação em estufa à 60 °C por 48 – 72 h antes da realização das análises, de forma a remover a umidade residual.

O primeiro teste foi realizado em temperatura e pressão ambiente para verificação do comportamento da reação à baixas temperaturas, sendo estas condições semelhantes às testadas por Cheng et al. (2017). As condições do processo foram intensificadas de forma gradual, à medida que se constatou a ausência de impactos adversos ao equipamento e a possibilidade de melhoria no desempenho da reação sob condições mais severas. Vale ainda ressaltar que o sistema não foi pressurizado externamente em nenhum dos testes realizados, portanto todo e qualquer aumento de pressão observado será referente às condições reacionais utilizadas ou à formação de hidrogênio (verificado ao resfriar o sistema novamente à temperatura ambiente).

De forma a preservar a segurança e integridade do equipamento utilizado, os testes seguintes foram realizados com um aumento gradual de temperatura. Resultados mais expressivos foram observados apenas em temperaturas acima de 180 °C, razão pela qual a maioria dos experimentos seguintes foram conduzidos em temperaturas superiores. Testes em temperaturas de 220 °C foram realizados com diferentes proporções de zinco metálico em relação ao ácido oleico (entre 1:2 e 1:9 molar) e água (desde a ausência desta até uma razão molar zinco/água de 1:54 (Cheng et al., 2017)). Na reação com a ausência de água, o objetivo foi investigar a afinidade do zinco com o ácido, visando promover a formação de oleato de zinco em vez do óxido, sob condições anidras.

Através dos testes realizados variando a temperatura e as concentrações de zinco em relação ao ácido oleico e à água, foi observada a formação de uma estrutura rígida sólida, composta essencialmente pelo zinco metálico e óxido de zinco. Devido

a este fator, novos experimentos foram propostos utilizando o etanol como solvente, na proporção molar 4:1 etanol/zinco, de forma a reduzir a tensão superficial e melhorar o contato entre o óleo e a água, objetivando uma maior contribuição na redução da aglomeração das partículas sólidas.

Nos testes seguintes foram utilizados ácido oleico, água, etanol e zinco metálico nas proporções ácido oleico/zinco de 1:1,5 molar, de forma a se ter um pequeno excesso de hidrogênio quando todo o zinco fosse oxidado, e água/zinco de 10:1 molar em temperaturas variando entre 180 e 260 °C por 4 h. Por questões que serão posteriormente discutidas, foi testada uma reação na presença e na ausência de etanol na temperatura de 260 °C. Para algumas condições, também foram testadas reações contendo o catalisador Ni/zeólita beta, para avaliar se a sua presença impactaria positivamente nas reações de hidrogenação.

Uma vez obtendo-se as condições que mais favoreceram as reações de geração de hidrogênio e hidrogenação, e de maneira semelhante ao que foi realizado nos experimentos iniciais, foi realizada também uma reação na ausência de água, de forma a avaliar o comportamento da reação para uma quantidade limitada de água (esta estando presente apenas devido à reação de esterificação do ácido com o etanol).

Ressalta-se ainda que a conversão, em todos os experimentos conduzidos, foi determinada por meio da Equação (8). Considerando que os experimentos desta etapa foram conduzidos utilizando o ácido oleico como composto modelo, os valores de conversão apresentados referem-se a esse ácido, juntamente com o ácido linoleico, presente em menor proporção no reagente utilizado.

$$\text{Conversão} = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (8)$$

Em que  $n_{i0}$  representa o número de mols inicial do componente  $i$  e  $n_i$  o número de mols final do mesmo componente.

### 3.2.3.2 Uso de etanol supercrítico para geração de hidrogênio in situ

Por meio dos testes realizados com a oxidação de zinco para a geração de hidrogênio e o uso de etanol em condições subcríticas para a otimização do contato

óleo/água, a avaliação da utilização do etanol em condições supercríticas como doador de hidrogênio também foi considerada. É importante ressaltar que, de maneira semelhante aos experimentos realizados com zinco metálico, os produtos das reações desses ensaios foram secos em estufa a 60 °C por um período de 24 a 48 h, com o objetivo de evaporar o excesso de etanol e a umidade residual.

Testes iniciais envolveram a adição de ácido oleico, água, etanol e zinco metálico. Nos testes iniciais exploratórios (contendo zinco), as razões molares dos componentes foram de 4,3:1 zinco/ácido oleico, 1:1 zinco/água e 0,2:1 zinco/etanol. Nessa fase, o catalisador reduzido foi adicionado em uma proporção de 5% em massa em relação ao ácido oleico, valor comumente utilizado em outros estudos com catalisadores semelhantes (Zhang et al., 2014; Zhao et al., 2013). Os testes foram realizados sob agitação de 500 rpm e 300 °C. Após a verificação da viabilidade técnica em se utilizar o etanol como potencial doador de hidrogênio, um teste sem a adição de etanol e outro na ausência de zinco metálico e água foram realizados para avaliar a contribuição do etanol como doador de hidrogênio e compará-lo ao uso do zinco para a mesma finalidade.

Por motivos que serão transcorridos posteriormente, os testes seguintes foram realizados aumentando gradualmente a temperatura de 300 a 360 °C com a adição de ácido oleico, etanol e o catalisador em proporção molar de aproximadamente 23:1 etanol/ácido e 5% em massa de catalisador em relação ao óleo. O tempo de reação foi de 4 h e com agitação de 300 rpm.

Após avaliadas as temperaturas com maior conversão de ácido oleico e rendimento em hidrocarbonetos, um planejamento de experimentos foi proposto de modo a avaliar a influência da concentração de catalisador (2, 5 e 8%) e o tempo de reação (2, 4 e 6 h) em diferentes temperaturas (340, 350 e 360 °C), resultando em um planejamento fatorial  $2^3$  para as variáveis citadas, totalizando 11 experimentos (8 experimentos base e 3 de ponto central). Embora não tenha sido incluída no planejamento fatorial, também foi realizada uma avaliação da influência do grau de agitação, variando-se a velocidade em  $\pm 100$  rpm.

Por fim, dois experimentos utilizando a borra foram realizados à 360 °C, 300 rpm, 8% em massa de catalisador em relação à massa de óleo e razão mássica etanol/borra de 4:1 e 1,5:1, respectivamente. Esses testes tiveram como objetivo avaliar o comportamento do sistema com o uso de óleo residual, bem como o impacto

da variação da proporção de etanol, visando analisar a viabilidade de redução do teor alcoólico no processo.

De maneira análoga aos experimentos conduzidos com zinco metálico, a conversão do ácido oleico e dos demais ácidos insaturados presentes na matéria-prima utilizada nesta batelada foi determinada por meio da Equação (8).

### 3.2.4 Análise de Variância (ANOVA) e Método dos Mínimos Quadrados

De forma a verificar o comportamento das reações do planejamento fatorial em função das variáveis significativas testadas, os cálculos para a análise de variância (ANOVA) dos pontos experimentais testados foi realizada com base em Montgomery (2013). Inicialmente foi calculada a média de todos os resultados e em seguida a soma total dos quadrados ( $SQ_{total}$ ) pela Equação (9).

$$SQ_{total} = \sum(Y_i - \bar{Y})^2 \quad (9)$$

Sendo  $Y_i$  a resposta observada e  $\bar{Y}$  a média das respostas.

Posteriormente, os efeitos dos fatores testados (temperatura, catalisador e tempo de reação) foram calculados pela Equação (10).

$$E_i = \frac{\bar{Y}_{i+} - \bar{Y}_{i-}}{4} \quad (10)$$

Sendo  $E_i$  o efeito do fator  $i$ ,  $\bar{Y}_{i+}$  a média das respostas para o fator quando em nível alto (+1) e  $\bar{Y}_{i-}$  a média das respostas para o fator quando em nível baixo (-1).

A soma dos quadrados de cada fator é então calculada utilizando a Equação (11).

$$SQ_i = \frac{(4 * E_i)^2}{8} \quad (11)$$

O quadrado médio de cada fator é então calculado dividindo o valor da soma dos quadrados de cada fator pelo seu respectivo grau de liberdade (gl), o qual é o valor unitário para todos os fatores.

Em seguida, para o cálculo dos parâmetros relacionados ao erro, primeiramente é calculada a média das respostas referentes ao ponto central. A soma dos quadrados dos erros é então calculada de maneira semelhante à soma dos quadrados totais, porém considerando apenas os valores do ponto central. Por fim, para o cálculo do quadrado médio do erro, o valor é dividido pelo grau de liberdade.

Dividindo os valores dos quadrados médios de cada fator pelo quadrado médio do erro, têm-se os valores F de cada fator. Com o grau de liberdade de cada fator (valor unitário) e do erro (correspondente a 2), tem-se que  $F_{\text{crítico}}(1,2) = 18,5$ .

Para verificar se o modelo linear proposto é suficiente, o cálculo da curvatura também foi realizado através da Equação (12).

$$SQ_i = n_c * (\bar{Y}_{PC} - \bar{Y}_F)^2 \quad (12)$$

Sendo  $n_c$  o número de pontos centrais,  $\bar{Y}_{PC}$  a média das respostas dos pontos centrais e  $\bar{Y}_F$  a média das respostas excetuando-se os pontos centrais.

A equação do modelo linear e quadrático para os fatores avaliados foi calculada utilizando o método dos mínimos quadrados, como mostra a Equação (13).

$$\beta = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (13)$$

Sendo X a matriz dos fatores e Y a dos resultados experimentais.

O cálculo foi realizado para o sistema linear e também com um fator quadrático, de forma a avaliar a influência da curvatura observada através da ANOVA. O erro padrão de cada coeficiente também foi calculado pela Equação (14) (Montgomery, 2013).

$$\text{Erro}(\beta_j) = \sqrt{QM_{\text{erro}} [(X^T X)^{-1}]_{jj}} \quad (14)$$

Onde o erro associado ao termo  $\beta_j$  está associado ao quadrado médio do erro ( $QM_{\text{erro}}$ ), bem como ao elemento da diagonal correspondente ao coeficiente  $\beta_j$  ( $[(X^T X)^{-1}]_{jj}$ ).

### 3.2.5 Simulação

A simulação do processo, bem como as análises energética e econômica, foram realizadas no software Aspen Plus® V10. Os dados de custo dos reagentes e produtos foram obtidos da literatura, enquanto os valores das utilidades corresponderam aos padrões (*default*) fornecidos pelo próprio software.

Considerando que o foco deste trabalho é a geração *in situ* de hidrogênio por meio de duas metodologias distintas, avaliou-se, por meio de simulação de processo, a hipótese de aplicação de duas reações consecutivas: a primeira voltada à formação de hidrogênio e a segunda à sua utilização na etapa de hidrogenação.

Os dados cinéticos das reações de formação de hidrogênio e de hidrogenação foram obtidos da literatura. Para a etapa de geração de hidrogênio, foi adotada a cinética proposta por Ma e Zachariah (2010), a qual foi validada para as novas condições experimentais testadas neste estudo. As condições utilizadas foram referentes ao primeiro teste realizado com apenas o zinco metálico e água, como será detalhado futuramente nesse estudo. Para a etapa de hidrogenação, foram utilizadas as condições propostas por Zhang et al. (2014), com temperatura de 375 °C, 90 bar de pressão e catalisador CoMoS não suportado.

### 3.2.6 Caracterizações

#### 3.2.6.1 Difractometria de Raios X

A análise de difratometria de raios X foi utilizada nas amostras de zeólitas sintetizadas, de forma a verificar se a fase beta foi formada, e nos produtos sólidos das reações de hidrogenação realizadas. O equipamento utilizado foi da Shimadzu 7000, com varredura  $2\theta$  com tubo de Cobre e comprimento de onda  $\lambda$  de 1,54056 Å no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação na UFPR. A tensão utilizada foi de 40 kV e a corrente de 20 mA. A faixa de ângulo testada para as zeólitas variou entre 5° e 35°, adequada para a avaliação da formação da zeólita beta, enquanto para os produtos de reação utilizou-se a faixa de 5° a 80°, visando abranger o maior número possível de sinais presentes. Foram utilizados os equipamentos presentes no departamento de Física da UFPR (todas as amostras) e também no LAMIR na UFPR (2 amostras). As amostras foram preparadas inicialmente realizando

um processo de maceração e então inseridas no porta-amostra para análise no equipamento.

A equação de Scherrer (Equação (15)) também foi utilizada em conjunto com os resultados observados através da análise de DRX de forma a realizar uma estimativa do tamanho médio das partículas impregnadas no catalisador.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (15)$$

Em que:

$d$  = diâmetro médio das partículas;

$k$  = constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética (0,154 nm)

$\beta$  = largura da metade da altura do pico de difração (em radianos)

$\theta$  = ângulo de difração

### 3.2.6.2 Karl Fischer

O método Karl Fischer foi utilizada para verificar o teor de umidade das matérias primas usadas nas reações. O equipamento utilizado foi um V30 *Volumetric KF Titrator* da marca Mettler Toledo da Central Analítica Multiusuário da Usinas Piloto da UFPR.

Saber a umidade da matéria-prima utilizada é importante visto que a água reduz a eficiência da reação na etapa de hidroprocessamento e aumenta custos de produção devido à necessidade de tratamento para sua remoção. Para a análise da borra de soja, devido à sua alta umidade, foi necessário diluir uma amostra do material em metanol seco (aproximadamente 3% de borra em massa).

### 3.2.6.3 Termogravimetria

A análise de termogravimetria permitiu uma visualização do comportamento da zeólita com a variação da temperatura. Foi utilizado o equipamento Analisador Térmico Shimadzu, modelo TGA-50, utilizando argônio como gás inerte e fluxo de 50 mL/min presente na UTFPR (Campus Apucarana). A mesma análise também foi

realizada na Central Analítica Multiusuário das Usinas Piloto da UFPR para algumas das amostras da zeólita e também para o teste com zinco metálico, como será posteriormente detalhado.

#### 3.2.6.4 Análise de FTIR

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Espectrômetro FTIR – Alpha II da marca Bruker presente no LAMIV, no Departamento de Química da UFPR. A faixa utilizada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para análise, as amostras foram secas em estufa de 1 a 2 dias (zeólita, borra de soja e produtos da hidrólise testada) a 60 °C e o KBr utilizado foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. Para o óleo refinado, não houve o procedimento de secagem em estufa devido à baixa umidade do produto. Na preparação do pellet, o KBr foi macerado juntamente com uma pequena quantidade de amostra (zeólita), sendo submetida à prensagem, formado uma pastilha translúcida. Esta pastilha foi então levada ao equipamento para análise.

Para as amostras pastosas ou líquidas (borra de soja, óleo refinado e produtos da hidrólise), a pastilha apenas com KBr foi inicialmente formada, pincelando posteriormente uma pequena quantidade da amostra a ser analisada na pastilha antes de realizar a análise.

#### 3.2.6.5 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

A análise de Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) foi realizada no LACAUT na UFPR para verificar o conteúdo principal do líquido de lavagem de 4 amostras do suporte sintetizado e analisar como a concentração dos mesmos se alterava a cada lavagem. Com base nessas informações, pôde-se atestar se o procedimento de lavagem dos suportes foi suficiente e adequado, de forma a garantir a remoção de impurezas sem a lixiviação excessiva do material. Antes da injeção no equipamento, um ICP Varian modelo 720-ES, foi realizada a digestão das amostras com ácido nítrico, seguida da filtragem da parte líquida. Os comprimentos de onda usados foram; 251,611 nm para o silício, 589,592 nm para o sódio e 396,152 nm para o alumínio.

### 3.2.6.6 Análise BET

No método BET, as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K utilizando o aparelho da Quantachrome do Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR e no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis também na UFPR, com tempo de análise de 400 min. Anteriormente à análise, as amostras foram pré-tratadas a 100 °C para remoção de umidade.

A análise foi realizada para as zeólitas sintetizadas e para uma amostra de zeólita não calcinada, de forma a verificar se este procedimento poderia variar consideravelmente as propriedades do material.

### 3.2.6.7 Análises MEV, TEM e EDS

A caracterização morfológica do catalisador e das zeólitas sintetizadas foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As imagens da análise MEV foram obtidas no equipamento FEI Quanta 450 FEG, enquanto a análise TEM foi realizada utilizando o microscópio JEOL JEM 1200EX-II. As análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram conduzidas com sistema Oxford, utilizando detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup> e *software* AZ Tech (versão *Advanced*). As amostras foram preparadas em porta-amostras de alumínio, fixadas com fita dupla face condutora de cobre e submetidas a recobrimento com ouro, visando à adequada condução elétrica e qualidade de imagem sob feixe eletrônico.

### 3.2.6.8 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

A análise da Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD-amônia) foi realizada utilizando o sistema *Micromeritics Autochem II 2920* no Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel na Universidade Estadual de Maringá. No procedimento para a análise, uma amostra de aproximadamente 0,14 g do catalisador Ni/zeólita beta foi pré-tratada em Hélio (50 mL/min) a 300 °C por 60 min. O passo da dessorção foi realizado de 100 °C a 750 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise de TPD-amônia foi realizada com a finalidade de verificar as propriedades ácidas do material.

### 3.2.6.9 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram realizadas no Laboratório de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em espectrômetro Avance III 400 NMR operando a 9,4 Tesla e observando o núcleo de hidrogênio a 400 MHz. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) contendo TMS, ou clorofórmio deuterado com gotas de metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) para completa solubilização. A análise de RMN foi realizada para a borra de soja para verificação da presença de compostos fosfatados, mono, di e triacilgliceróis, além de uma estimativa para a composição dos ácidos graxos saturados e insaturados presentes. Esta também foi utilizada para análise do ácido oleico comercial, para o óleo refinado e para os produtos da reação de hidrólise e hidrogenação com uso de zinco metálico.

A técnica de RMN também foi validada utilizando 4 padrões analíticos de ésteres metílicos, representando os ácidos graxos presentes nas amostras: metil linolenato, linoleato, oleato e laurato (representando os ácidos saturados). O cálculo do desvio global foi realizado através da Equação (16). O termo  $u$  está relacionado ao desvio,  $d_{i,s}$  denota a diferença entre a proporção do componente  $i$  da amostra  $s$  e a proporção obtida por meio da análise, e  $NS$  é o número de componentes na amostra.

$$u = \sqrt{\frac{\sum_{s=1}^{NS} [d_{i,s}]^2}{NS}} \quad (16)$$

### 3.2.6.10 Cromatografia Gasosa (CG)

A análise de cromatografia gasosa foi realizada para a amostra de ácido oleico, para o óleo refinado, para os produtos da hidrólise efetuada e para os produtos das reações realizadas. O perfil de ácidos graxos foi analisado usando um cromatógrafo Shimadzu (GC 2010 Plus), uma coluna capilar (SH-Rtx-Wax (Shimadzu): 30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ), um detector por ionização de chama (FID) e modo de injeção split (1:10) no Departamento de Química da UFPR. As análises do planejamento foram realizadas em um cromatógrafo Agilent (7890B7C890B), com coluna Agilent J&W HP-5MS UI (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ), um espectrômetro de massas com

eletromultiplicadora e modo de injeção splitless no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) na UFPR e também em um GCMS-TQ8040 (Shimadzu), com coluna SLB-5ms (SUPELCO 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e modo de injeção split (1:20) no Departamento de Química da UFPR.

Para a análise do perfil de ácidos graxos, as temperaturas do injetor e detector foram de 240 °C e 250 °C, respectivamente. A temperatura do forno foi programada para iniciar a 100 °C durante 5 min, seguido de aquecimento até 240 °C a uma taxa de 4 °C/min e mantida nesta temperatura por 5 min. O gás de arraste foi o hélio a uma vazão de 1,68 mL/min. Para as análises do planejamento feita no cromatógrafo da Agilent, as temperaturas do injetor e detector foram de 230 °C e 260 °C, respectivamente. A temperatura do forno foi programada para iniciar a 120 °C, seguido de aquecimento até 230 °C a uma taxa de 8 °C/min, sendo mantida nesta temperatura por 10 min, havendo em seguida um novo aquecimento de 25 °C/min até 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 5 min. O gás de arraste foi o hélio a uma vazão de 1,2 mL/min. Por fim, para as análises do planejamento feita no cromatógrafo da Shimadzu, a temperatura do injetor foi de 250 °C, a temperatura do forno foi programada para iniciar a 80 °C durante 5 min, seguido de aquecimento até 280 °C a uma taxa de 5 °C/min, sendo mantida nesta temperatura por 4 min. O gás de arraste foi o hélio a uma vazão de 1 mL/min.

As amostras foram preparadas de acordo com o método oficial (Ce 2-66) da *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 1997) para converter as amostras de triacilgliceróis e ácidos graxos à ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES). Os FAMES foram identificados pela comparação do tempo de retenção com uma mistura padrão de FAMES, enquanto os hidrocarbonetos foram identificados pela comparação com os respectivos padrões analíticos (pentadecano, hexadecano, heptadecano e octadecano). A quantificação dos ácidos graxos e produtos foi conduzida pelo procedimento de normalização de área. Os resultados foram expressos como porcentagem de cada componente individual presente na amostra.

### 3.3 METODOLOGIA E CONDUÇÃO DE EXPERIMENTAÇÃO

Com o objetivo de conduzir de forma otimizada as etapas do trabalho proposto, foi elaborado um fluxograma, apresentado na Figura 18. Inicialmente, realizou-se uma revisão da literatura, com o intuito de identificar lacunas e oportunidades relevantes

para investigação. Uma das principais lacunas observadas foi a escassez de estudos voltados à produção de hidrocarbonetos renováveis por hidrogenação sem o uso de hidrogênio comercial.

A etapa seguinte envolveu a preparação da matéria-prima e do catalisador, bem como a condução de experimentos preliminares para avaliar a viabilidade da geração de hidrogênio in situ. Após essas etapas, foram realizadas as análises e caracterizações necessárias para dar continuidade aos testes de hidroprocessamento. Inicialmente, considerou-se o uso de zinco metálico como fonte de hidrogênio. No entanto, os resultados obtidos indicaram maior potencial na aplicação de etanol em condições supercríticas, levando à obtenção de resultados mais promissores, conforme será discutido no tópico seguinte.

Dessa forma, a Figura 18 resume e esquematiza as etapas desenvolvidas ao longo deste estudo, desde o levantamento teórico até a obtenção dos resultados experimentais das reações de hidroprocessamento.

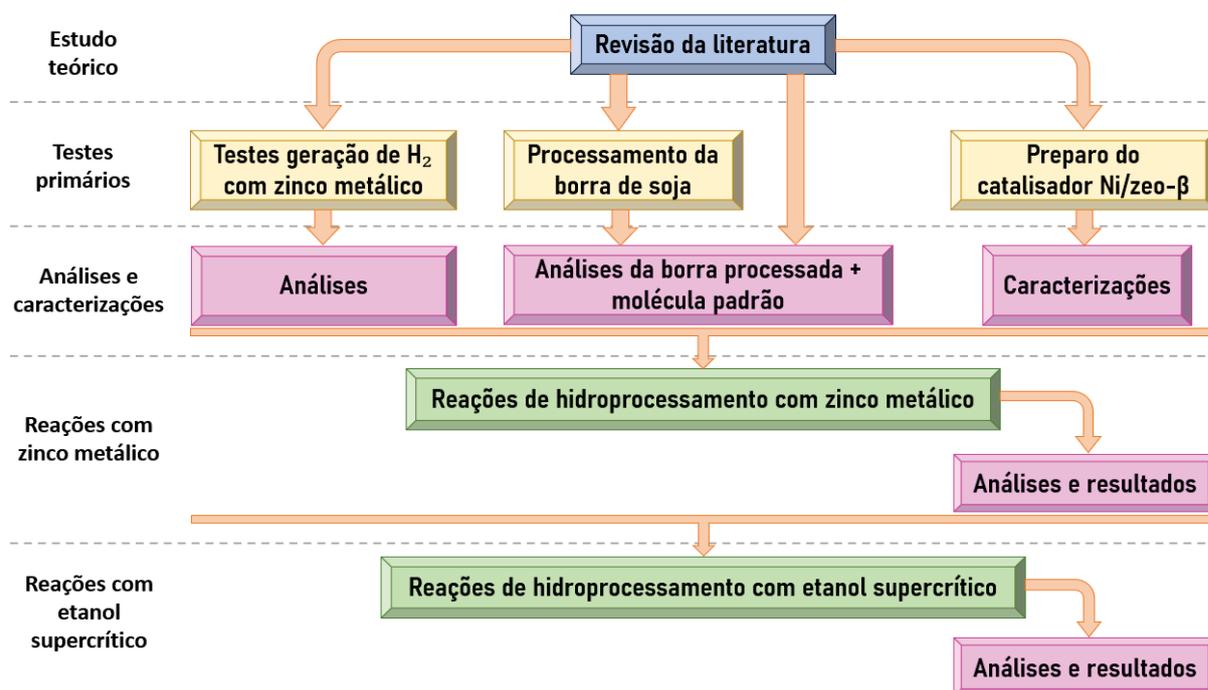


Figura 18 – Fluxograma das etapas do trabalho proposto.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DO CATALISADOR

Para verificação do sucesso na obtenção do catalisador esperado e para verificar propriedades essenciais do mesmo nas reações, diferentes caracterizações dos catalisadores sintetizados foram realizadas: DRX, BET, BJH, TGA, TPD-amônia, FTIR, MEV, TEM e EDS para o produto sólido, e também a técnica de ICP OES para análise do produto de lavagem.

#### 4.1.1 Difratometria de Raios X

##### 4.1.1.1 Síntese do suporte zeólita beta

As primeiras análises de difratometria de raios X foram realizadas a fim de verificar a síntese do suporte com base nas diferentes condições testadas. Através desta análise, foi possível observar as condições possíveis de serem trabalhadas e o impacto das mesmas na formação da zeólita beta. A primeira análise considerou a variação de temperatura, em que para um tempo de reação de 2 dias e razão Si/Al de 16, a zeólita beta foi obtida nas temperaturas entre 140 e 160 °C para o primeiro método de preparação e de 130 e 150 °C para o segundo método. Para o primeiro método de preparação, o aumento da temperatura para 170 °C e 180 °C ocasionou a formação de outras estruturas ao invés da beta. O mesmo ocorreu no segundo método de preparação, em que o aumento da temperatura para 160 °C alterou a estrutura final do material. Os resultados da análise de DRX para as condições discutidas estão presentes na Figura 19.

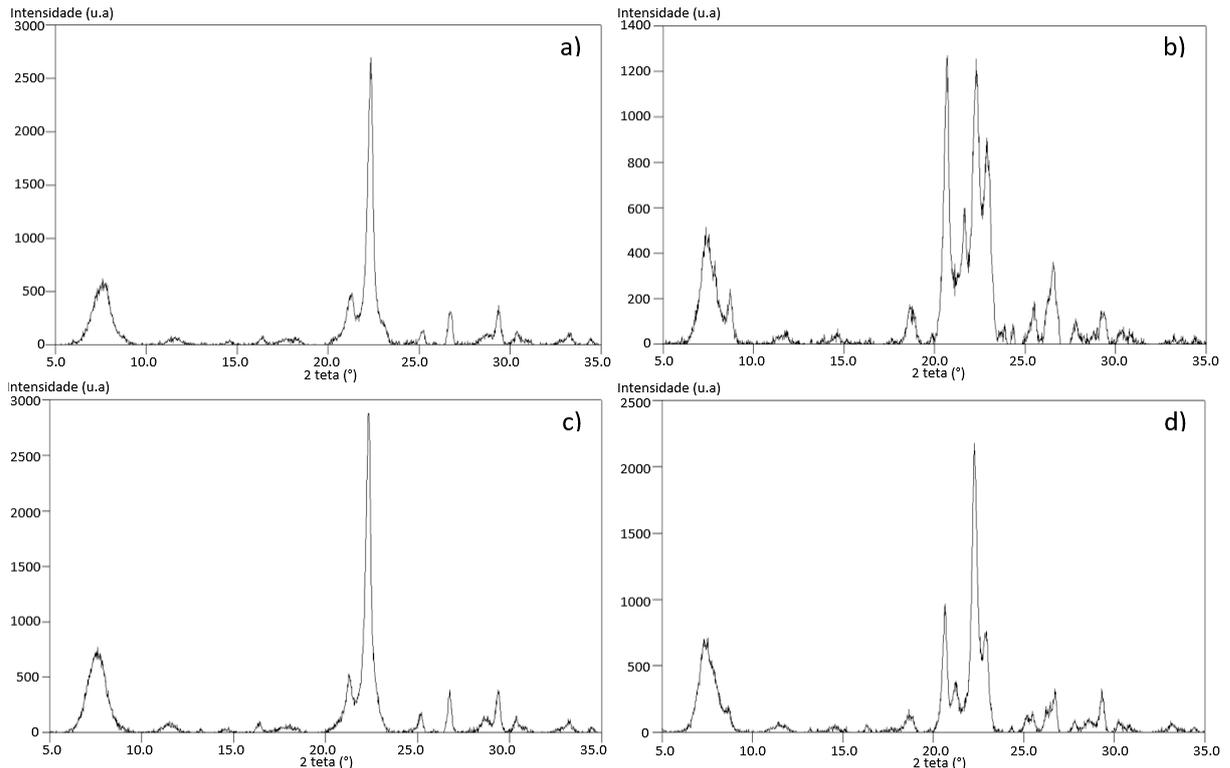


Figura 19 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório em diferentes temperaturas com razão Si/Al=16 e tempo de reação de 2 dias. Síntese através do primeiro método em a) 160 °C e b) 170 °C; síntese através do segundo método em c) 150 °C e d) 160 °C

Pelas imagens observa-se que os principais picos relativos à zeólita beta (7,6°, 21,2° e 22,4°) (JCPDS 48-0074) estão presentes e expressivos em a) e c), porém, em b) e d) observa-se a formação de outra fase, a qual acredita-se ser a ZSM-12, uma vez que os picos característicos desta fase se localizam em  $2\theta = 7,4^\circ, 8,8^\circ, 20,8^\circ$  e  $23,1^\circ$  (JCPDS 86-2364). No entanto, em d) pode-se observar a presença do pico satélite no ponto 21,2°, o que indica uma possível migração da fase beta para a ZSM-12 quando submetida a temperaturas mais elevadas.

Vale ressaltar ainda que na síntese utilizando 160 °C pela primeira metodologia, em apenas um dos experimentos foi observada a formação de picos expressivamente característicos da zeólita beta, enquanto para os demais experimentos na mesma condição, houve uma pequena irregularidade no pico satélite, com uma aparente divisão em dois picos muito próximos e uma redução na intensidade do pico mais expressivo da fase beta ( $2\theta = 22,4^\circ$ ), reduzindo de forma discreta a cristalinidade do material. Isso pode indicar que tal temperatura se encontra em uma região muito próxima da transição da fase beta para a formação de outra fase, como ocorreu para as temperaturas superiores a 160 °C.

As variações observadas no sistema com relação à mudança da metodologia de síntese realizada não foram percebidas de forma expressiva para as condições em que se obteve a fase beta, porém, pelo fato da temperatura máxima de obtenção da beta ter sido diferente para ambos os métodos, conclui-se que a variação do procedimento possui alguma influência na formação da zeólita.

Outro fator com resultados interessantes para os materiais sintetizados é com relação ao tempo de reação. Foi observada a formação da zeólita beta a 160 °C apenas com tempo de reação de 2 e 3 dias para o primeiro método de síntese. Para tempos de reação inferiores (1 dia), a intensidade dos picos obtidos pela análise sofreu um grande decréscimo e não houve a formação da fase beta. Para um tempo de reação de 4 dias, também não houve a formação da fase desejada. Para o segundo método de síntese, a 150 °C, houve a formação da fase beta para 2 e 3 dias de reação. A 140 °C, houve a formação da fase beta em até 5 dias de reação em ambas as metodologias, que foi o período máximo testado. A Figura 20 mostra o comportamento do produto para diferentes tempos de reação.

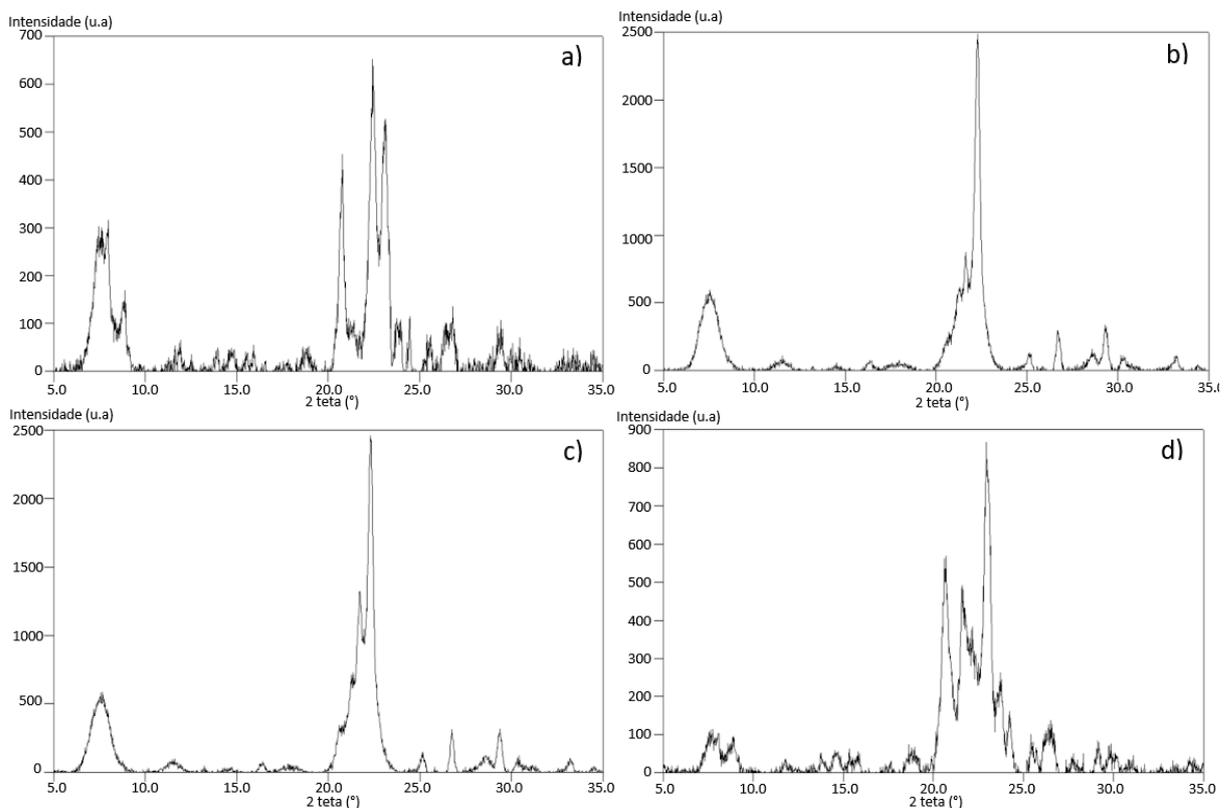


Figura 20 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório pela primeira metodologia em diferentes tempos de reação a 160 °C e razão Si/Al=16. a) 1 dia; b) 2 dias; c) 3 dias; d) 4 dias

Variações na proporção Si/Al mostraram uma ligeira variação nos resultados na faixa testada (razão de 12 a 24). Em todas as razões houve a formação da zeólita beta de forma expressiva, porém, na menor razão testada, percebeu-se a presença de picos adicionais na análise, podendo indicar uma discreta formação de outra estrutura cristalina juntamente com a beta. A Figura 21 mostra o resultado da análise para as razões Si/Al de 16 e 12, as razões maiores não foram incluídas pois estas apresentaram resultados semelhantes à razão de 16.

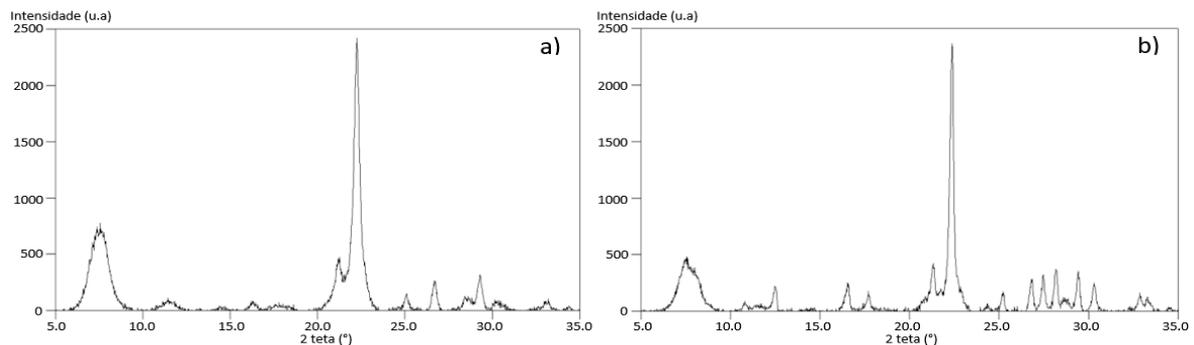


Figura 21 – DRX das zeólitas sintetizadas em laboratório pela segunda metodologia com tempo de reação de 2 dias a 140 °C em proporções Si/Al de a) 16 e b) 12

A influência da calcinação também foi verificada através da análise de DRX, como mostra a Figura 22. Nesta análise, verificou-se que o processo de calcinação manteve essencialmente a estrutura da zeólita, porém reduzindo a intensidade dos picos, o que pode indicar também a redução da cristalinidade. Ainda assim, a maior diferença foi observada na análise BET, especialmente com relação à área superficial do material, característica de grande relevância para os processos em que serão utilizados estes materiais. Os resultados referentes à essa análise estão presentes nos tópicos seguintes.

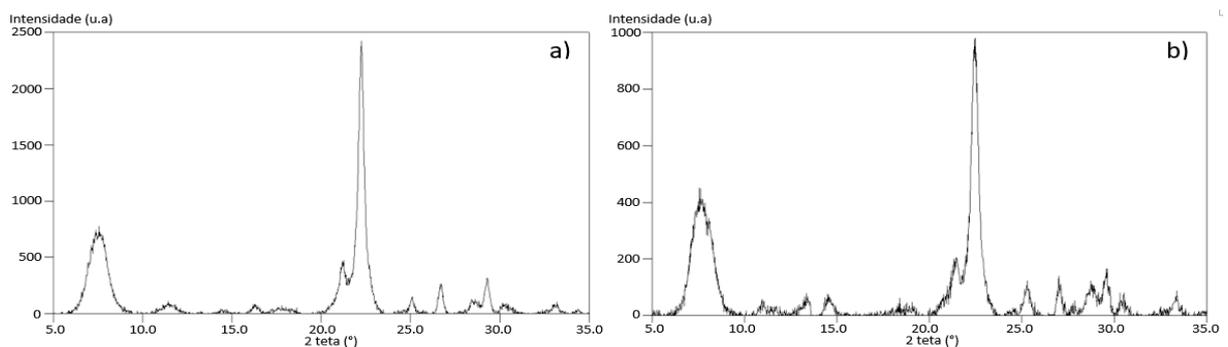


Figura 22 – DRX da zeólita a) não calcinada e b) calcinada à 550 °C

Adicionalmente, testes realizados em autoclaves de volumes diferentes (a maior sendo 5 vezes superior em volume em relação à menor) mostraram que esta variação não influencia no material final obtido de forma significativa, o que indica um potencial para scale-up do processo, sem que haja perturbações perceptíveis no sistema em função da variação de volume.

Por fim, com base nos resultados obtidos quanto à formação da fase beta, por meio de DRX, e nos dados de área superficial do suporte, obtidos por BET, verificou-se que as melhores condições de síntese foram: temperatura entre 130 °C e 150 °C, tempo de reação superior a dois dias e razão Si/Al entre 16 e 20.

#### 4.1.1.1 Impregnação com metal ativo

Análises de DRX também foram feitas para o carvão ativado comercial e após impregnação deste com o sal de níquel e posterior calcinação. A Figura 23 mostra os difratogramas obtidos antes e após a impregnação. Como é possível visualizar, os picos referentes ao óxido metálico ( $37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  e  $62,9^\circ$ ) estão presentes na estrutura do carvão ativo e, conforme será melhor apresentado na análise TEM, as partículas encontram-se bem dispersas na estrutura, concluindo-se que a metodologia adotada foi adequada para a impregnação do metal no suporte. Portanto, as impregnações seguintes foram realizadas na própria zeólita beta sintetizada.

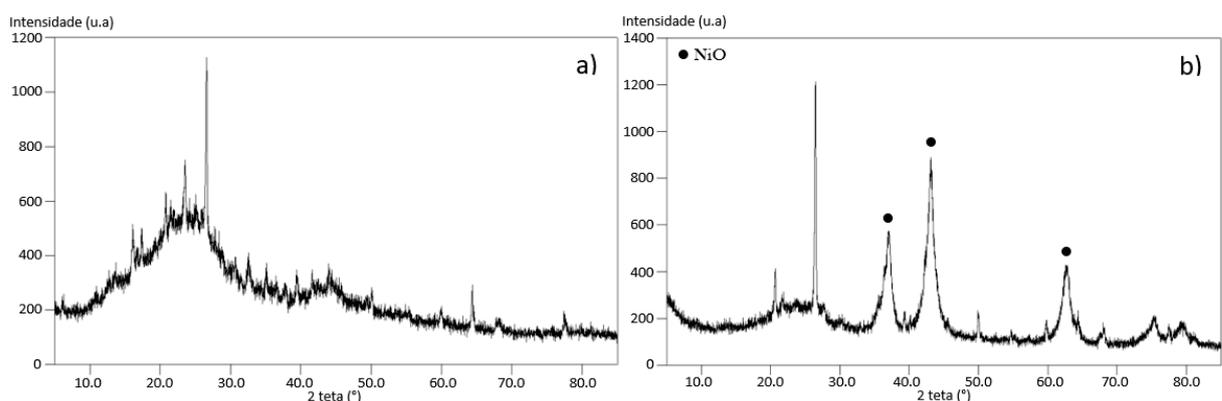


Figura 23 – DRX do a) carvão ativado e b) após impregnação com óxido de níquel

Com base na análise de DRX realizada, e utilizando os picos nos pontos  $37,3^\circ$ ,  $43,3^\circ$  e  $62,9^\circ$  (picos característicos do óxido de zinco com referência ao programa Search-Match), realizou-se uma estimativa do tamanho médio das partículas do metal

oxidado através da equação de Scherrer (Equação (15)). Com isso, estimou-se que as partículas de NiO aderidas ao carvão ativo possuem diâmetro médio de cerca de 9,4 nm, valor posteriormente comparado ao obtido através da análise TEM, discutida mais a frente neste trabalho.

A impregnação da zeólita beta com níquel foi realizada de forma similar ao processo utilizado para o carvão ativo. Após a impregnação, a amostra foi submetida à calcinação nas mesmas condições aplicadas ao suporte, visando garantir a estabilidade do conjunto. Posteriormente, a amostra foi reduzida a níquel metálico em atmosfera redutora com hidrogênio. A Figura 24 apresenta os resultados da análise de DRX realizada antes e após o procedimento de redução. Antes da redução, observou-se a presença de óxido de níquel (NiO), enquanto após o processo de redução, os picos característicos indicam a presença de níquel metálico (44,5°, 51,9° e 76,4°), confirmando a eficácia da redução.

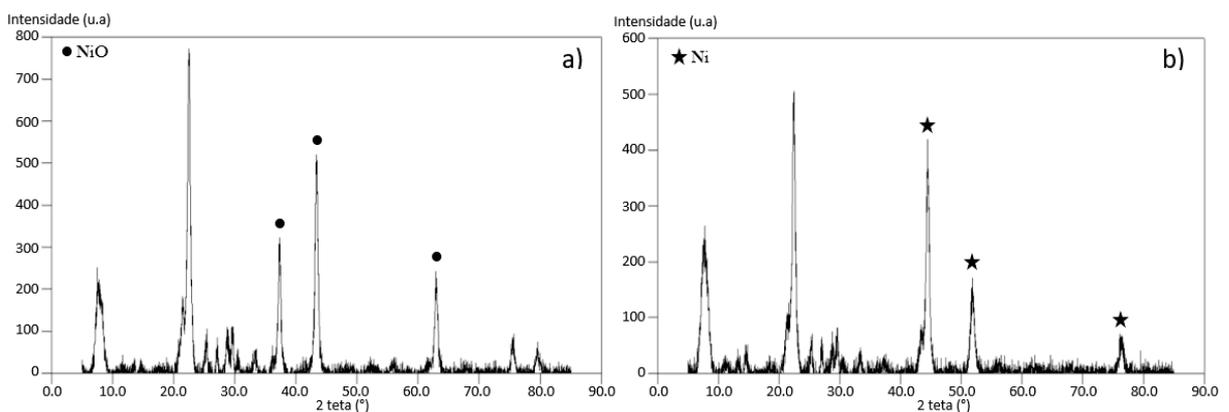


Figura 24 - DRX da zeólita beta impregnada com níquel a) antes da redução e b) após redução

#### 4.1.2 Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada de modo a avaliar os pontos de perda de massa, a fim de comparar os resultados com os observados na literatura para o mesmo composto e também avaliar a adequabilidade da condição de calcinação proposta. A Figura 25 mostra o comportamento para duas das zeólitas beta sintetizadas. Um comportamento semelhante às mostradas também foi obtido para as demais zeólitas beta sintetizadas.

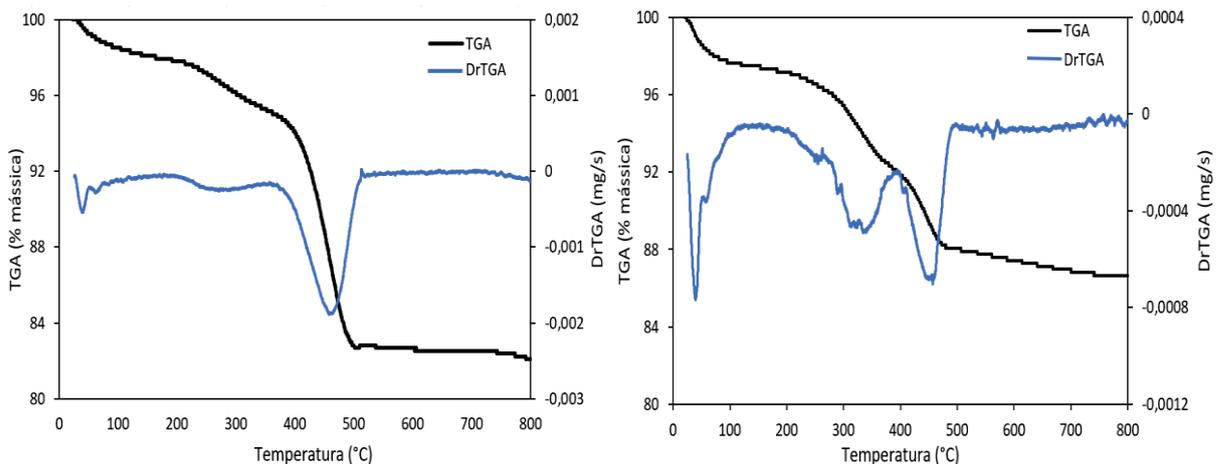


Figura 25 – Análises de TGA das zeólitas beta sintetizadas em razões Si/Al de 16 a 150 °C (esquerda) e 24 a 160 °C (direita) por dois dias: a linha preta corresponde à porcentagem da perda de massa da amostra; a linha azul corresponde à primeira derivada da perda de massa.

Observa-se que a massa perdida entre o início da corrida até aproximadamente 200 °C corresponde à redução da umidade na amostra, enquanto a degradação do direcionador utilizado ocorre entre 200 até 500 °C. O restante do material orgânico é removido na faixa de 500 °C, o que justifica a temperatura escolhida para calcinação das zeólitas (550 °C), permitindo remoção do direcionador sem risco de degradação do material. Tais resultados estão de acordo com o documentado por Huang et al. (2009) para a zeólita beta.

Para as zeólitas não beta, foram obtidos comportamentos semelhantes ao mostrado na Figura 25, porém, houve um leve deslocamento dos pontos com perdas de massa para temperaturas mais elevadas. Ainda assim, mesmo com a variação observada, a temperatura escolhida de 550 °C ainda seria adequada para a remoção do direcionador.

#### 4.1.3 Análise de FTIR

De forma a se obter uma segunda análise para verificação da formação da zeólita beta e verificar a composição de sua estrutura, a espectroscopia FTIR foi utilizada para uma amostra do suporte não calcinado. A Figura 26 mostra o resultado da referida amostra.

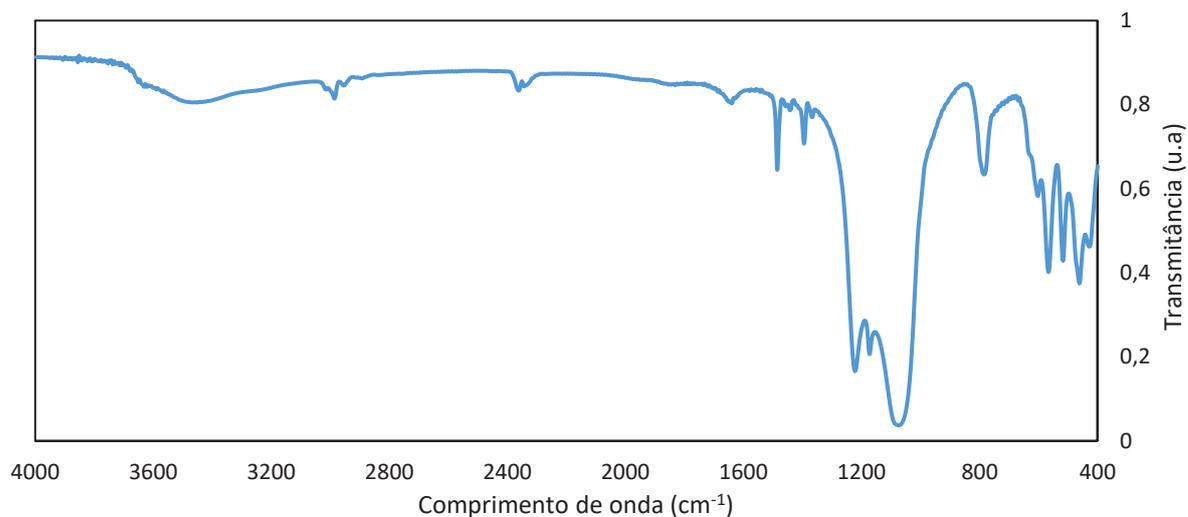


Figura 26 – Análise FTIR para uma amostra de zeólita beta sintetizada

A vibração na faixa próxima aos  $3500\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao grupo hidroxila, enquanto as bandas na faixa entre  $2990$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos estiramentos simétrico a assimétrico das ligações C-H e  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ . A faixa compreendida entre  $1250$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às ligações C-N para aminas alifáticas, referente ao direcionador utilizado durante a síntese. Por fim, as bandas de absorção na região entre  $515$  e  $570$  indicam a presença de uma estrutura de anel com cinco membros conectados na forma T-O-T (T=Si, Al), característico da zeólita beta (Nascimento et al., 2017; Sá, 2017).

Por meio dessa técnica, foi possível observar a presença do direcionador TEAOH utilizado, bem como a estrutura característica da zeólita. As análises FTIR e DRX confirmaram, portanto, a formação da estrutura de suporte desejada. Com base nessas informações, foi então necessário verificar as demais propriedades físicas e químicas das zeólitas, o que foi realizado por meio das análises descritas adiante neste estudo.

#### 4.1.4 Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

As lavagens dos produtos das sínteses realizadas foram feitas até que o líquido apresentasse aspecto límpido, característica que já era atingida muitas vezes na 3ª ou 4ª lavagens para o reator maior e 1ª ou 2ª lavagens para o reator menor, de forma a remover excesso de componentes, mas sem ocorrer perda significativa dos constituintes do catalisador.

Em todas as amostras, observou-se uma redução considerável da concentração dos três elementos verificados (Al, Na, Si), especialmente da primeira para a segunda lavagem. Nas amostras realizadas em reatores maiores, observou-se que havia ainda a remoção de sódio e silício nas 3ª e 4ª lavagens, mas em proporções cada vez menores. O alumínio, por sua vez, que se apresentou em menor quantidade nos líquidos de lavagem, muitas vezes atingiu o limite inferior da medição já na segunda lavagem. A premissa de cessar a lavagem quando o líquido apresentasse aspecto translúcido foi considerada, portanto, adequada para a remoção suficiente dos compostos não ligados ao catalisador, mas sem a lixiviação excessiva do mesmo.

#### 4.1.5 Análise BET

A análise de BET foi realizada para todas as amostras de suporte sintetizadas e para o catalisador impregnado com níquel já reduzido. Para as amostras em que a zeólita beta foi obtida, houve pouca variação nas principais propriedades avaliadas; área superficial, volume do poro e diâmetro do poro. As amostras em que a zeólita beta não foi obtida, no entanto, resultaram em estruturas com áreas superficiais inferiores e diâmetro de poro ligeiramente maiores. Como o foco deste estudo se encontra na utilização da zeólita beta como suporte, os resultados referentes às amostras que não formaram essa estrutura não serão detalhados.

Primeiramente, as isotermas de adsorção foram geradas para a identificação de algumas características do material. A Figura 27 mostra o comportamento da isoterma de adsorção para uma das zeólitas sintetizadas, sob as condições de 160 °C, Si/Al=16, tempo de reação de 3 dias e calcinação. Vale ressaltar que o comportamento da isoterma para a zeólita não calcinada foi semelhante ao da calcinada, embora apresentasse variações nos valores globais, como volume adsorvido, área superficial, entre outros, os quais serão discutidos posteriormente.

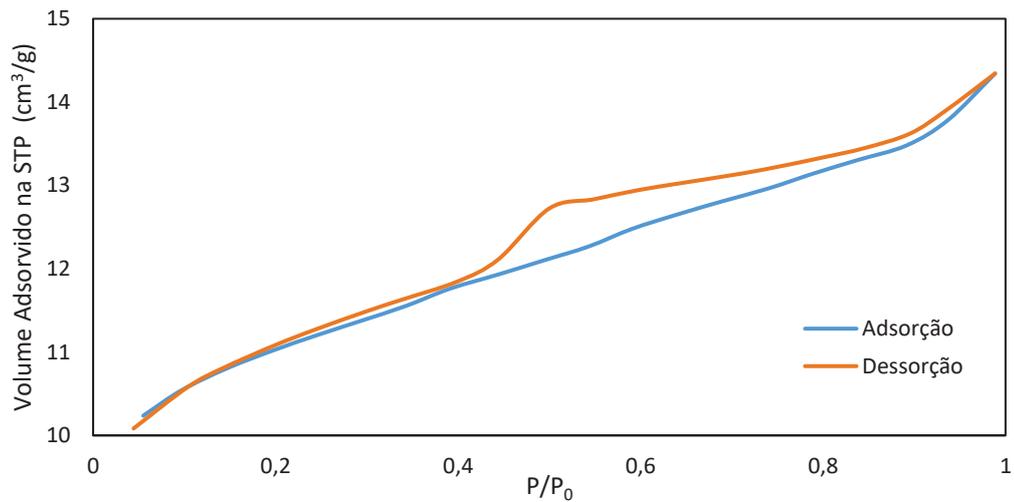


Figura 27 – Isoterma de adsorção de  $N_2$  da zeólita calcinada

Por meio desta análise, é possível identificar o tipo de isoterma pela IUPAC e também o formato da histerese, informações que auxiliarão na determinação dos tipos de poros presentes na estrutura. A Figura 28 mostra os tipos de isotermas classificadas pela IUPAC.

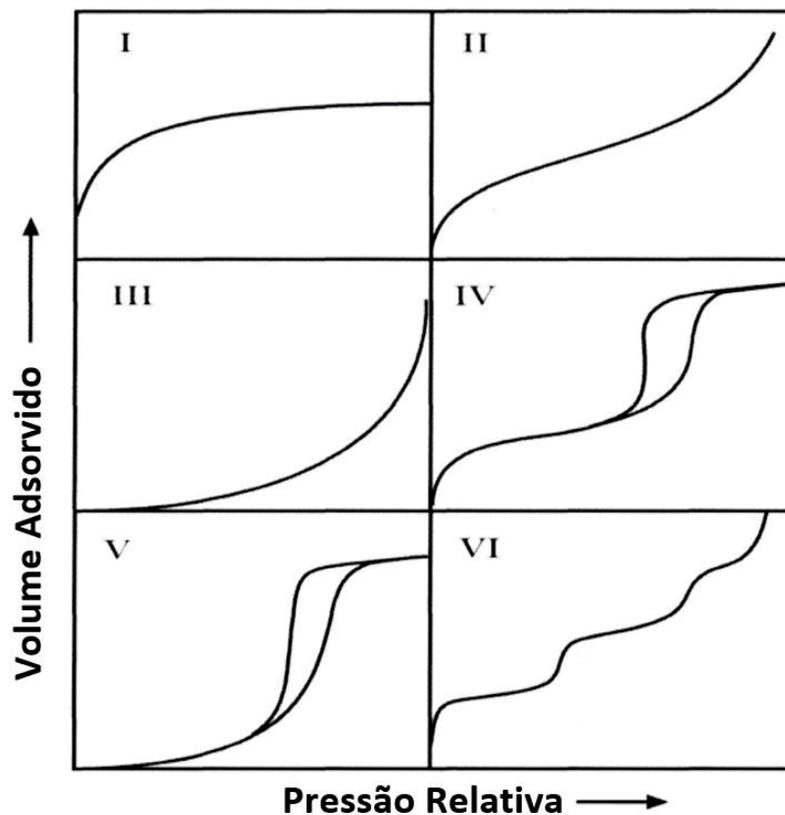


Figura 28 – Tipos de isotermas classificadas pela IUPAC

Através da comparação visual das isotermas presentes na Figura 28 com a obtida, pode-se classificar o suporte sintetizado como tipo IV, característico de materiais mesoporosos (Zhao et al., 1996), ou seja, com diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm, valor confirmado com o resultado do tamanho de poro também obtido no relatório. Esta característica observada na isoterma e as conclusões a respeito dela estão de acordo com o que é normalmente visto na literatura para a zeólita beta (Liu et al., 2018).

Complementarmente ao que foi discutido, visualiza-se também o fenômeno da histerese na isoterma, onde as curvas de adsorção e dessorção não são coincidentes devido ao fenômeno de condensação capilar. Através da análise do formato desta histerese, é possível identificar o tipo de poro da estrutura. Para a identificação do tipo de histerese, esta foi comparada com a Figura 29.

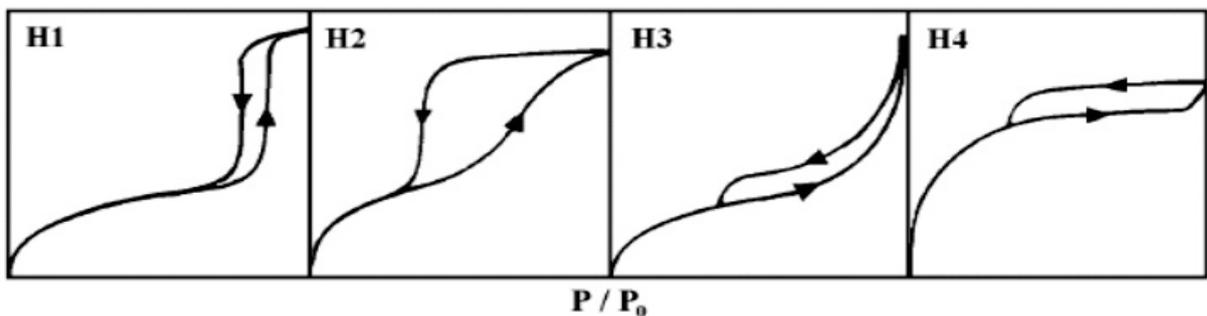


Figura 29 – Formato de diferentes histereses classificadas pela IUPAC

Devido à semelhança da histerese obtida com a de tipo H3, conclui-se que o material é composto por agregados ou aglomerados de partículas com poros em forma de fendas e com tamanho e estrutura não uniformes (Hostert, 2013), característica também observadas em outros trabalhos (Liu et al., 2018).

Como foi citado anteriormente, a análise foi realizada para todas as amostras sintetizadas. Os resultados demonstraram variações pequenas em função das variações nas condições realizadas durante a síntese da zeólita beta. Devido a este fator, decidiu-se reportar os resultados referentes às características da zeólita como uma média de todas as amostras que resultaram na beta, como pode ser observado na Tabela 2. Além da média, foi incluída a informação referente a uma amostra de zeólita beta não calcinada e outra com a impregnação e redução do níquel com o intuito de avaliar os efeitos desses tratamentos nas características do material.

Tabela 2 – Propriedades da zeólita e catalisador sintetizados

<b>Material</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm)</b>
<b>Zeólita não calcinada</b>	61,1	0,062	4,03
<b>Média zeólita beta calcinada</b>	418,1	0,257	2,47
<b>Ni/zeólita beta</b>	367,7	0,237	2,58

Através destes resultados, observa-se que a calcinação exerce uma importante influência no material, aumentando consideravelmente sua área superficial e volume total de poros, variáveis de grande interesse para seu uso. Além disso, a calcinação auxiliou na diminuição do diâmetro de poro sem mudar a classificação mesoporosa da mesma.

Vale ressaltar que a análise BET teve papel fundamental tanto na síntese do suporte quanto do catalisador, uma vez que seus resultados foram utilizados para direcionar a obtenção de materiais com elevado volume de poros e alta área superficial. Esta última é especialmente importante para as reações subsequentes de hidrogenação, pois áreas superficiais elevadas favorecem o maior contato do catalisador com o meio reacional, otimizando sua atividade catalítica.

Em relação ao catalisador reduzido, observou-se uma redução de 12% na área superficial, atribuída aos tratamentos de impregnação e redução, tal valor está próximo ao obtido por Choi et al. (2015) ao realizar a impregnação da zeólita beta com paládio (5% em massa). Também houve uma pequena variação no volume de poros (8%) e no diâmetro dos poros (5%), mantendo, no entanto, sua classificação como material mesoporoso.

#### 4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia e tamanho de partícula foram estudados através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras da zeólita beta e também para as demais estruturas obtidas. Os resultados referentes a algumas dessas zeólitas sintetizadas podem ser visualizadas na Figura 30. Através dessa análise, observou-se pouca diferença entre as zeólitas beta sintetizadas em diferentes

temperaturas, tempos de reação e metodologia, apresentando estruturas agregadas (como foi discutido na análise de BET), formato esférico ou elipsoidal com diâmetros de partícula na faixa entre 0,3 e 1,5  $\mu\text{m}$ . Além disso, as imagens (b), (c) e (d) também mostram outras formas estruturais distintas da zeólita beta, a presença dessas outras estruturas sugere uma possível mistura de fases, como foi mostrado anteriormente através da análise de DRX para condições de síntese não favoráveis à formação da fase beta. A presença de outras fases prováveis indica uma estrutura tridimensional cristalina distinta da beta, o que pode comprometer as propriedades catalíticas do catalisador, razão pela qual a formação exclusiva da fase beta é desejada.

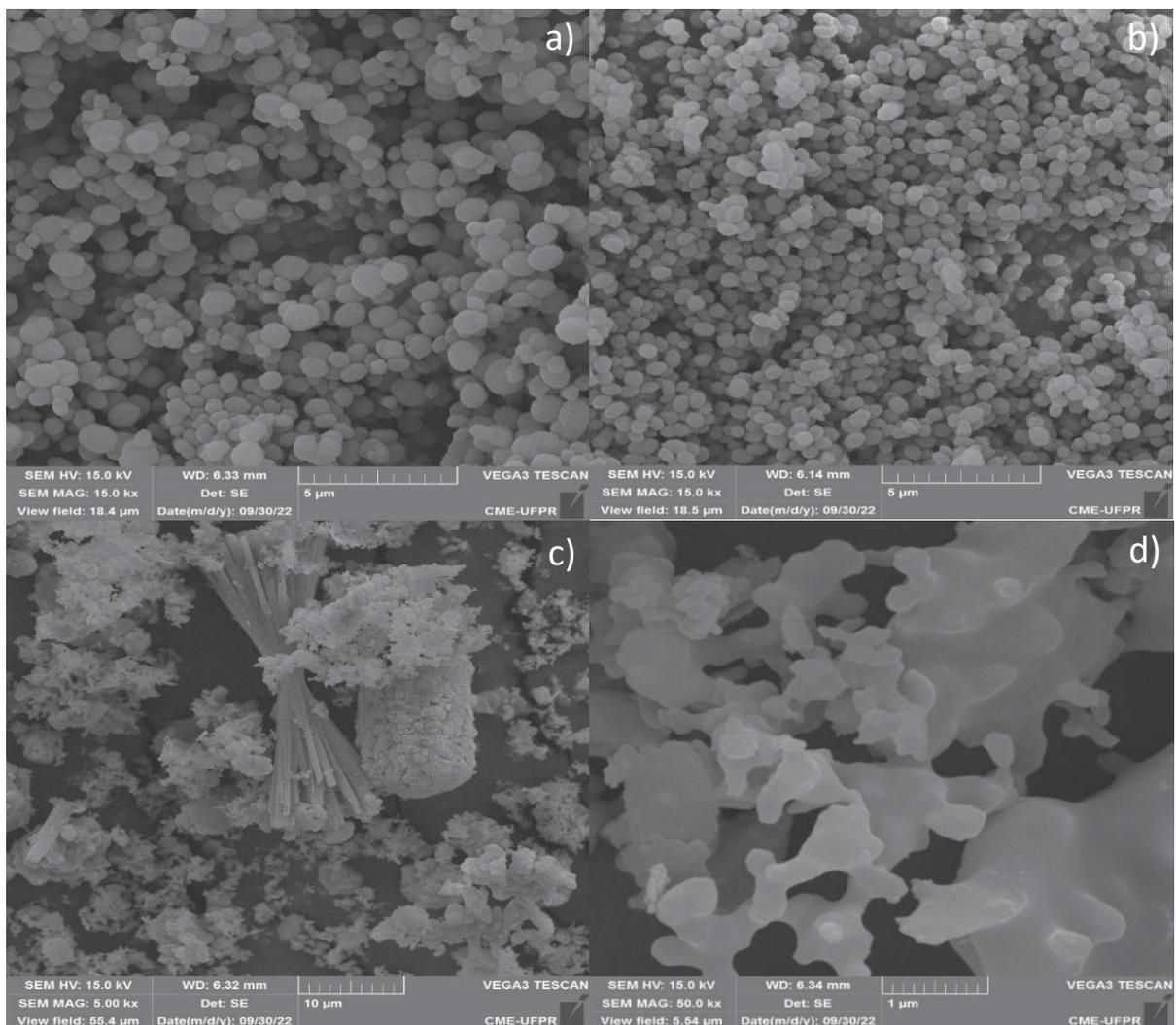


Figura 30 – Imagens MEV das zeólitas sintetizadas com ampliação de 15 kX da (a) zeólita beta e (b) provável ZSM-12, de 5kX da (c) provável ZSM-5, e com ampliação de 50 kX da (d) provável ZSM-5

Como pôde ser visto na Figura 30, as partículas de zeólita beta apresentaram tamanho e morfologias uniformes, semelhante ao verificado por Huang et al. (2009).

Já as amostras em que se obtiveram fases identificadas como possíveis ZSM-12 e ZSM-5 nas sínteses, tiveram uma morfologia distinta da fase beta, em especial em temperaturas maiores. No caso da ZSM-12, esta apresentou características (formato e tamanho de partícula) um pouco mais próximas fase beta. A zeólita identificada como ZSM-5, por sua vez, apresentou formas variáveis e não-homogêneas, o que reforça os resultados obtidos para altas temperaturas, em que não houve a formação da fase desejada. A Figura 31 mostra ambas as estruturas visualizadas nas sínteses em temperaturas maiores (170 e 180 °C).

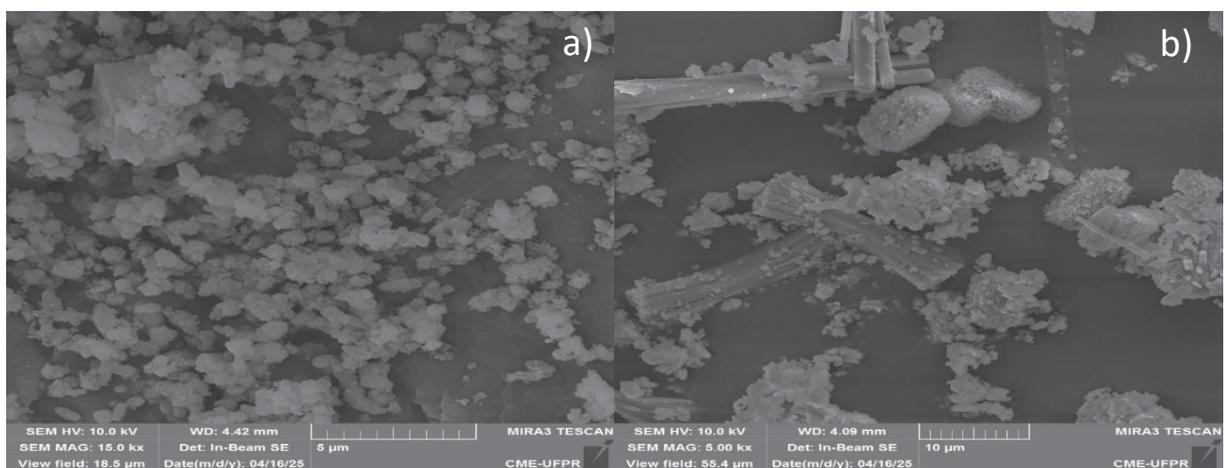


Figura 31 – Imagens MEV das zeólitas sintetizadas com ampliação de 15 kX da (a) provável ZSM-12 sintetizada à 170 °C, e com ampliação de 5 kX da (b) provável ZSM-5 sintetizada à 180 °C

Observou-se através da Figura 31 que a morfologia das partículas obtidas difere significativamente daquela típica da zeólita beta, corroborando para a conclusão de que temperaturas inferiores a 160 °C, preferencialmente abaixo de 150 °C, são essenciais para a formação da fase beta.

Foi verificado também, por meio dessa análise, que os experimentos realizados sob as mesmas condições de temperatura, metodologia e tempo de reação, mas com diferentes proporções Si/Al, resultaram em tamanhos de partículas distintos, como mostrado na Figura 32. Da mesma forma que foi observada uma ligeira variação na cristalinidade do material por meio da análise de DRX, a análise MEV da amostra com a menor razão Si/Al indicou que as partículas apresentaram características físicas diferentes das zeólitas sintetizadas com proporções maiores de Si/Al.

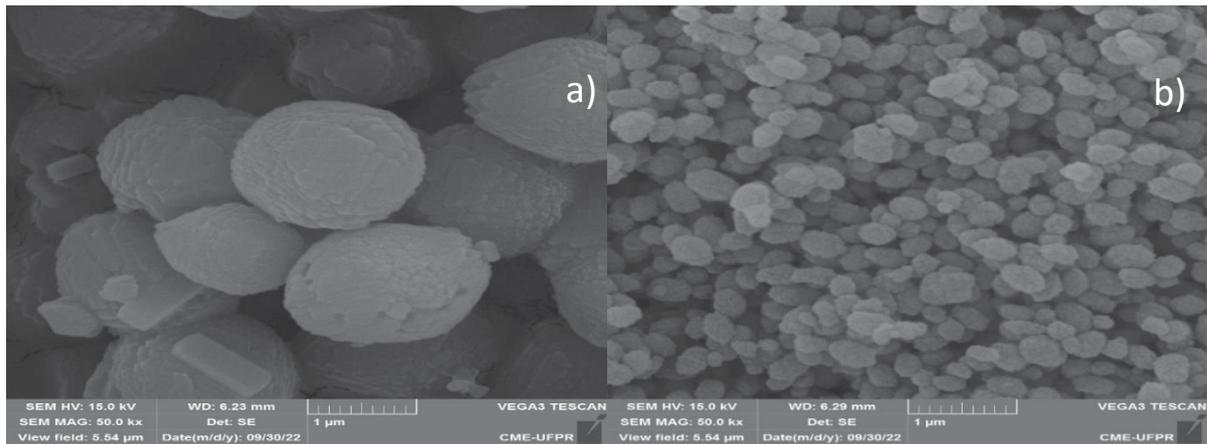


Figura 32 – Imagem MEV retratando os diferentes tamanhos de partículas de duas zeólitas sintetizadas com proporção Si/Al (a) 12 e (b) 20

Com a análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), pôde-se verificar melhor a estrutura das partículas sintetizadas, analisar visualmente o diâmetro dos poros do material e também o tamanho e distribuição das partículas impregnadas no material (para o caso do carvão impregnado com NiO). A Figura 33 mostra as imagens TEM da zeólita beta e do carvão ativado analisados.

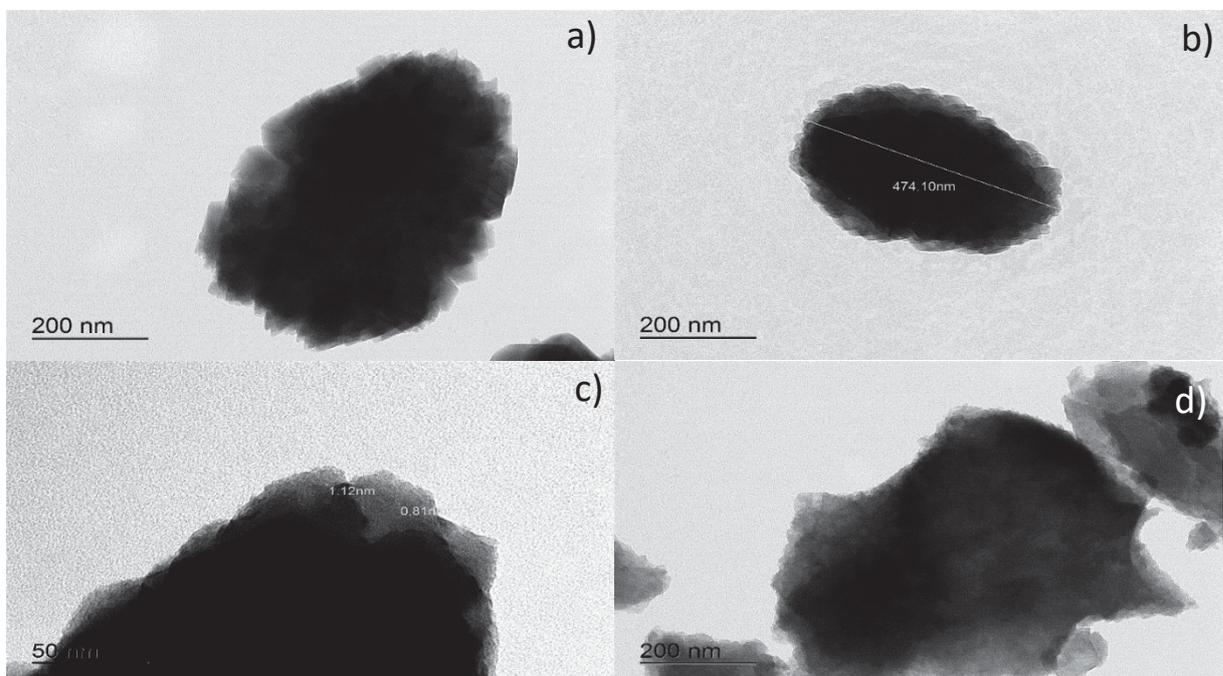


Figura 33 – Imagens TEM de uma partícula da zeólita beta com ampliação (a) 25 kX, (b) 25 kX com o diâmetro da partícula, (c) 100 kX com o diâmetro de poro e (d) carvão ativo não impregnado ampliada 25 kX

O tamanho de partícula para zeólita beta está condizente ao observado pela análise MEV e foi verificado visualmente que a partícula é porosa (áreas acinzentadas), o que justifica a área superficial elevada encontrada na análise de BET. Dois dos poros encontrados na imagem foram medidos e comparados com o obtido através do BET, sendo estes valores próximos, porém um pouco menores que o medido através do outro método. Ainda assim, deve-se lembrar que o valor obtido pelo BET é um valor médio dos poros presentes no material, onde há uma distribuição de poros com diferentes tamanhos.

A amostra de carvão também foi analisada e verificou-se que esta possui um formato mais irregular que a zeólita beta sintetizada e com diâmetro de poros próximo a 0,9 nm, resultado também inferior ao obtido através da análise de BET (1,2 nm).

Por fim, foi verificada a impregnação realizada no carvão ativado com óxido de níquel. Foram obtidas imagens de campo claro e campo escuro para melhor identificar as fases presentes, além da medição do tamanho de partícula impregnada no suporte. A Figura 34 mostra as imagens obtidas para o carvão impregnado.

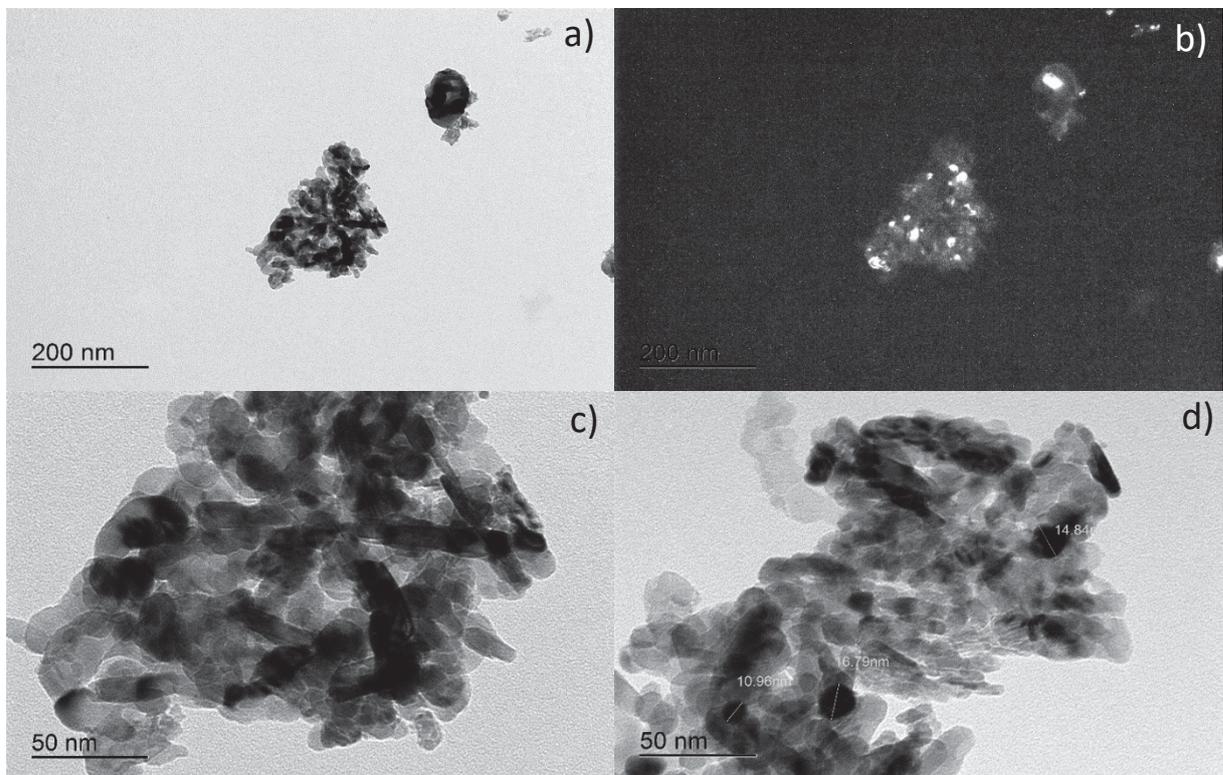


Figura 34 – Imagem TEM da amostra de carvão ativado com ampliação (a) 25 kX (campo claro), (b) 25 kX (campo escuro), (c) 100 kX e (d) 100 kX com a medição do diâmetro das partículas impregnadas no material

Portanto, é possível observar que o óxido de níquel impregnado está distribuído de forma razoavelmente uniforme e com partículas um pouco maiores que as calculadas pela equação de Scherrer (9,4 nm).

Por fim, a morfologia do catalisador Ni/zeólita beta foi caracterizada por meio de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 35 apresenta as micrografias obtidas, evidenciando a distribuição e o formato das partículas do catalisador.

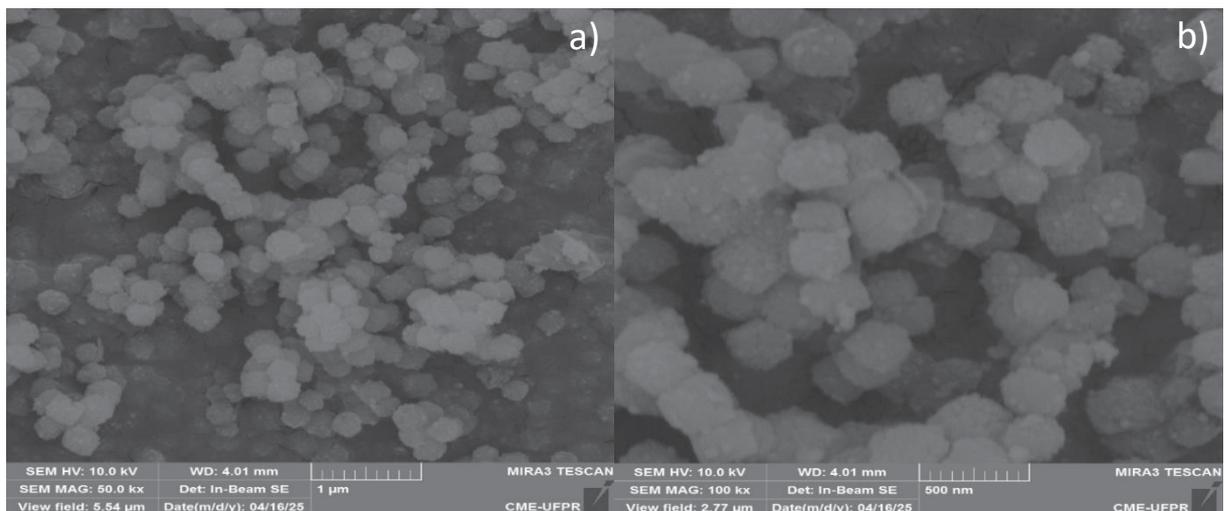


Figura 35 – Imagem MEV do catalisador impregnado com níquel com ampliação de (a) 50 kX e (b) 100 kX

Observa-se que os procedimentos de impregnação e redução não promoveram alterações significativas na estrutura da zeólita, preservando o formato e o tamanho das partículas em comparação à zeólita pura. Na ampliação de 100 kX, também foram identificadas pequenas estruturas esféricas dispersas na superfície, atribuídas à presença de partículas de níquel metálico depositadas sobre o suporte.

#### 4.1.7 Espectroscopia de Dispersão de Energia

A análise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foi empregada para avaliar a eficácia da impregnação, verificando a fixação do níquel sobre o suporte. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3 e ilustrados na Figura 36, indicam a proporção mássica entre os elementos presentes no material, permitindo inferir a distribuição e o teor de níquel incorporado ao catalisador.

Tabela 3 – Resultado da porcentagem mássica para os diferentes elementos presentes no catalisador

Elemento	Peso (%)
C	6,93
O	40,44
Na	1,17
Al	4,74
Si	34,48
Ni	12,24

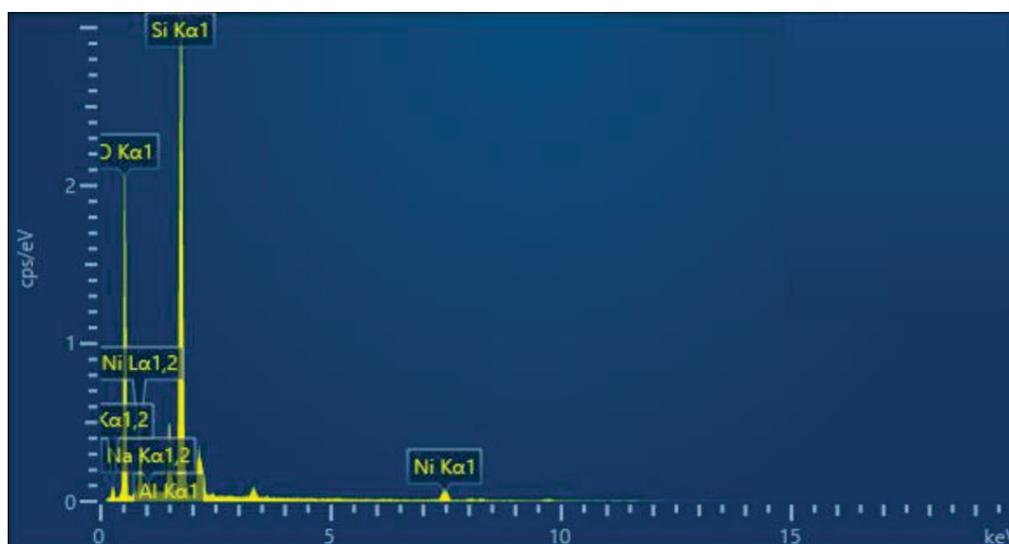


Figura 36 – Resultado da análise por espectroscopia de dispersão de energia do catalisador

Observa-se que a fração mássica de níquel determinada por EDS é próxima àquela prevista (10%) com base na quantidade utilizada durante a impregnação. Pequenas variações nas proporções podem ser atribuídas à heterogeneidade local da amostra, em função da área analisada. Esses resultados indicam que o processo de impregnação foi bem-sucedido, promovendo a fixação do níquel na superfície do suporte, sem perdas significativas do metal durante a etapa de síntese e redução do material.

#### 4.1.8 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

A Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD de amônia) foi realizada para verificar a estrutura ácida do catalisador sintetizado (Ni/zeólita beta). A

proporção de sítios fracos foi determinada a partir da integral da curva até 200 °C, para acidez média, considerou-se a faixa entre 200 °C e 400 °C, e para acidez forte, temperaturas superiores a 400 °C (Liu et al., 2015). A Figura 37 mostra o resultado da análise para o catalisador sintetizado.

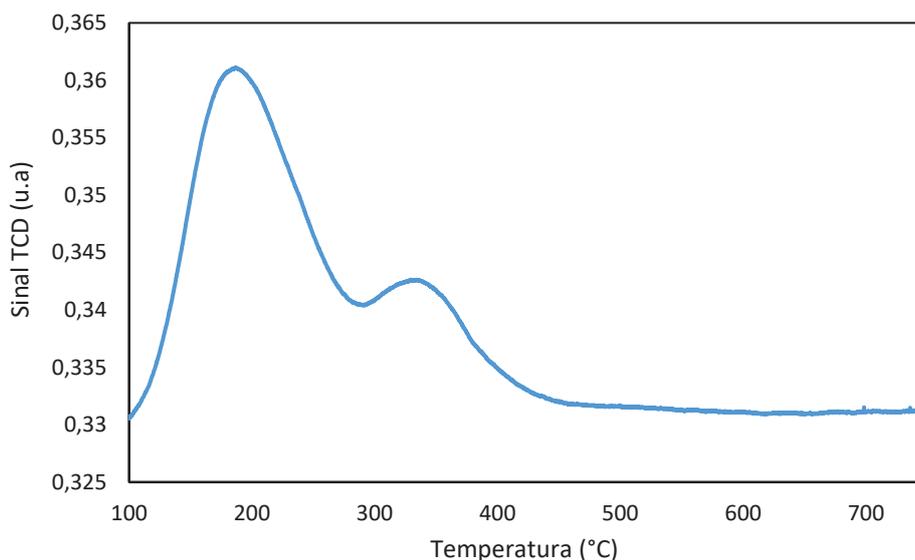


Figura 37 – Análise de TPD-amônia do catalisador Ni/zeólita beta

É possível observar, na Figura 37, uma predominância de sítios de acidez média (aproximadamente 56%), comprovada por meio do cálculo da integral dos respectivos picos desconsiderando-se a área abaixo de 0,33 e utilizando a regra dos trapézios como técnica de integração numérica. A proporção de sítios de fraca acidez (aproximadamente 37%) pode ser atribuída à adsorção fraca de  $\text{NH}_3$  a grupos Si-OH. Os sítios de forte acidez (aproximadamente 7%) podem ser atribuídos à adsorção forte de  $\text{NH}_3$  a grupos Al-OH e Al-OH-Si (Weng et al., 2015). A acidez pode ser controlada, portanto, através da proporção Si/Al, de forma a adequar o material para a finalidade desejada.

A presença de sítios ácidos fortes é desejável, uma vez que estes podem auxiliar no craqueamento de moléculas de óleo, porém, como foi mencionado anteriormente, o tamanho da cadeia de ácidos graxos presentes nos reagentes utilizados está bem próxima da necessária para a obtenção do bioquerosene, portanto não há a necessidade de uma proporção elevada de sítios ácidos fortes, além de que um craqueamento excessivo das moléculas do ácido pode aumentar a formação de gases nos produtos. Como será explicado com mais detalhes posteriormente, outro

fator impactado pela acidez do catalisador é a conversão do etanol, o qual foi utilizado em uma das propostas de reação como doador de hidrogênio. No caso do etanol, a presença de sítios ácidos fortes favorece a oligomerização do álcool, formando cadeias de hidrocarbonetos maiores (Autthanit et al., 2025), o que reduz sua eficiência como doador de hidrogênio. Portanto, para a finalidade deste estudo, um catalisador contendo uma proporção maior de sítios de média acidez é de interesse, de modo a facilitar o craqueamento sem a quebra excessiva do óleo, bem como promover a geração de hidrogênio a partir do etanol sem induzir sua oligomerização.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS REAGENTES DAS REAÇÕES

Para verificar os resultados das reações testadas, foram feitas diferentes caracterizações dos reagentes e produtos das reações, entre elas: Karl Fischer, DRX, RMN, FTIR e cromatografia gasosa (GC).

### 4.2.1 Karl Fischer

A Tabela 4 mostra os teores de umidade das matérias-primas utilizadas nos testes de hidroprocessamento. A análise foi feita em triplicata para a borra de soja e óleo refinado, em quadruplicata para o ácido oleico (que continha menor umidade, tornando mais sensível à análise realizada) e duplicata para duas amostras de borra de soja processada (acidificada e hidrolisada).

Tabela 4 – Teores de umidade para as matérias-primas utilizadas nas reações de HDO

<b>Material</b>	<b>Umidade Média (%)</b>
<b>Ácido oleico</b>	0,38 ± 0,03
<b>Óleo refinado</b>	0,48 ± 0,01
<b>Borra de soja</b>	57,51 ± 1,00
<b>Borra de soja processada</b>	0,39 ± 0,01

Como esperado, a umidade presente na amostra de ácido oleico, óleo refinado e borra processada foi baixa, ao passo que a água presente na borra de soja representa mais da metade de sua massa. Esse valor era esperado tanto pela informação por parte da empresa que forneceu o material, como também devido a

própria etapa de processamento do óleo para a formação da borra, na qual é esperada a presença de água em quantidades elevadas. Embora a presença de água seja indesejável em reações de hidroprocessamento, para o caso da geração de hidrogênio utilizando o zinco metálico, a presença de água pode ser um fator benéfico, uma vez que esse componente é essencial para a oxidação do metal e formação simultânea de hidrogênio.

Ainda assim, em processos tradicionais de hidrogenação de óleos para a obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis, o material precisa ser adequadamente processado e seco antes de ser submetido ao hidroprocessamento. Nessa questão, o processamento realizado para a borra mostrou-se adequado, não apenas promovendo a conversão dos sais de ácidos graxos e triacilgliceróis em ácidos graxos livres, mas também reduzindo significativamente o teor de água inicialmente presente na borra de soja.

#### 4.2.2 Difratomia de Raios X

Como o zinco metálico foi utilizado em testes para geração de hidrogênio e hidrogenação de compostos oleosos, ele foi analisado pela técnica de DRX para verificar a estrutura do material e garantir sua pureza antes de ser introduzido na reação. A Figura 38 apresenta o difratograma de uma amostra de zinco metálico comercial, que foi utilizado posteriormente nas reações de hidroprocessamento.

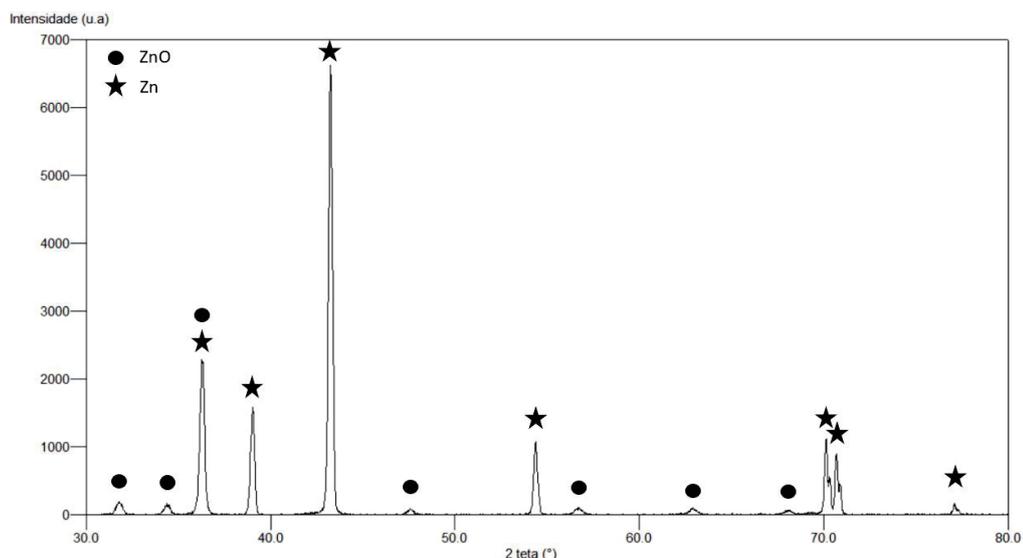


Figura 38 – DRX do zinco metálico comercial

Observa-se que a amostra analisada é composta quase exclusivamente por zinco metálico, com uma pequena contaminação por óxido de zinco.

#### 4.2.3 Ressonância Magnética Nuclear

Anteriormente à utilização da análise de RMN para a determinação da composição dos reagentes e produtos das reações, o método foi validado utilizando 4 padrões analíticos de ésteres metílicos, como detalhado anteriormente (página 69). O cálculo do desvio global realizado através da Equação (16) resultou em um desvio de 2,27. O valor calculado foi considerado aceitável e já esperado para a análise de ressonância. Com esses resultados, os reagentes utilizados para as reações foram verificados através da técnica para a determinação de suas composições.

A amostra de ácido oleico comercial utilizada nas reações foi analisada por RMN (Figura 39) e quantificada através da integral dos picos da mesma forma que foi proposto por Barison et al. (2010). Pela comparação das integrais dos sinais em 2,74, 2,02 e 2,28 ppm (representando os ácidos linoleico, oleico e saturados (de maneira genérica), respectivamente) e considerando o número de hidrogênios associados a cada sinal, é possível estimar as proporções relativas a esses ácidos graxos na amostra. A análise resultou na presença de 83,9% de ácido oleico na amostra, 8,7% de linoleico e 7,4% de ácidos graxos saturados (principalmente palmítico e esteárico, já conhecidos por meio da análise cromatográfica).

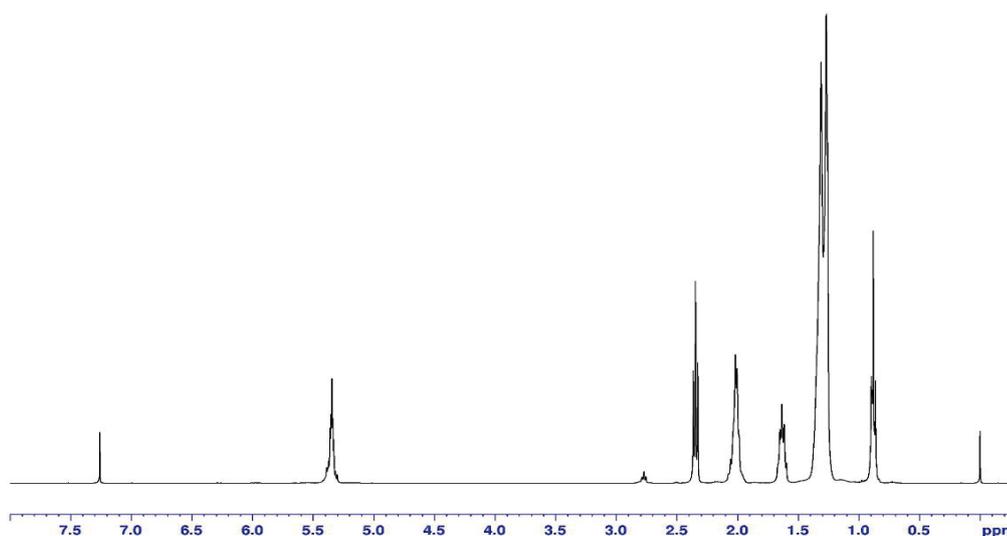


Figura 39 – Espectro de RMN para o ácido oleico

Para a análise da borra de soja, o espectro obtido pode ser observado na Figura 40. Vale ressaltar que a faixa analisada foi entre 0 e 14 ppm, porém, como não foi observada nenhuma perturbação após 7,5 ppm, o espectro foi cortado na imagem para melhor visualização.

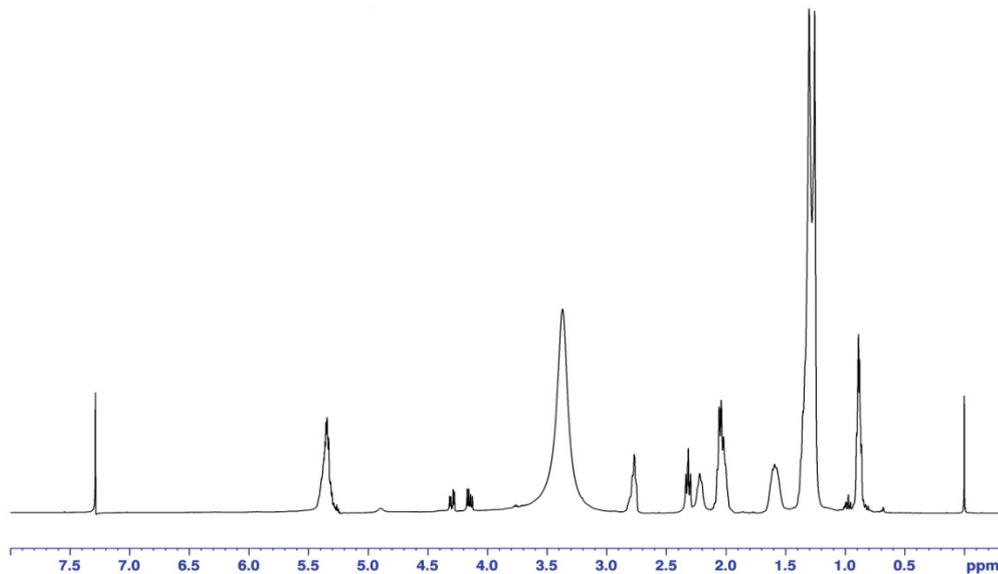


Figura 40 – Espectro de RMN para a borra de soja

Como pode ser observado na imagem, existem picos relativos a diferentes ligações presentes na borra analisada. Em particular, na faixa entre 4,1 e 4,4, tem-se a presença de pequenos duplo dupletos, característicos da presença de triacilgliceróis (Barison et al., 2010). Porém, na faixa entre 3,6 e 4, região em que visualiza-se a presença de MAG e DAG, não há a presença perceptível de picos, o que indica que a amostra de borra de soja analisada não possui quantidade significativa de tais componentes (Guillén et al., 2015). Também foi realizada a análise da presença de fósforo na amostra por meio de  $^{31}\text{P}$  RMN; no entanto, nenhum pico relacionado a compostos fosforados foi detectado, o que indica uma concentração muito abaixo do limite de detecção ou até mesmo a sua ausência.

Após o processamento da borra, incluindo a acidulação e hidrólise, foi realizada uma nova análise de ressonância magnética para verificar a presença dos acilgliceróis. O resultado é mostrado na Figura 41. A conversão dos sais de ácidos carboxílicos a ácidos graxos foi verificada através da análise de FTIR. Porém, para a verificação da hidrólise, foram realizadas tanto a análise de FTIR como de RMN, sendo esta segunda de mais fácil visualização das mudanças ocorridas.

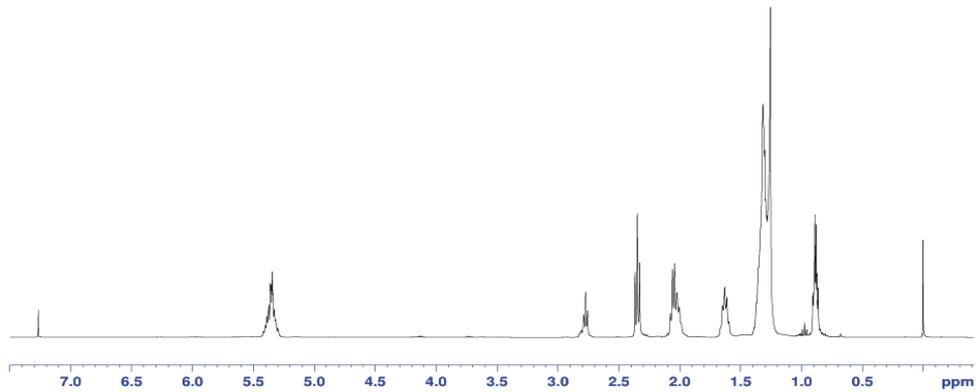


Figura 41 - Espectro de RMN para a borra de soja acidulada e hidrolisada

Como mostra a Figura 41, os sinais de triacilgliceróis anteriormente presentes na amostra não são mais perceptíveis na borra processada, concluindo-se que o processo de hidrólise foi suficiente para a conversão da maior parte dos TAGs, o que contribuirá para o posterior hidrocessamento.

#### 4.2.4 Análise de FTIR

A análise de FTIR foi realizada primeiramente para a amostra de borra de soja para identificar os tipos de ligações presentes. A Figura 42 mostra o espectro obtido para a borra de soja analisada.

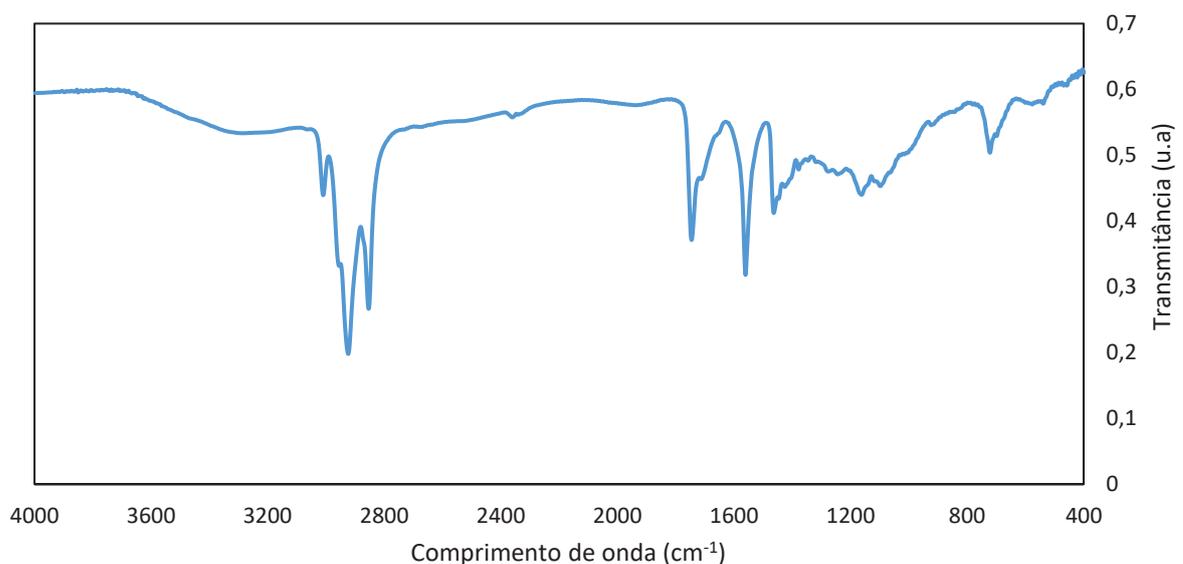


Figura 42 – Análise FTIR da amostra de borra de soja

Observa-se que há uma banda larga, porém pouco expressiva, na faixa entre 3500 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à ligação O-H, indicando que há tais grupos funcionais na estrutura, o que pode sugerir a presença de glicerol no meio, porém em pequena quantidade. A banda em 3008  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de ligação =C-H, enquanto as bandas 2954, 2923 e 2853  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento -C-H ( $\text{CH}_3$ ) e -C-H ( $\text{CH}_2$ ). A banda em 1743  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença do grupo orgânico -C=O de ácidos carboxílicos ou ésteres alifáticos, ambos constituintes esperados para o material em análise (de Souza et al., 2020). O pico em 1714  $\text{cm}^{-1}$ , o qual no espectro se assemelha à um ombro da banda em 1743  $\text{cm}^{-1}$ , também é um indicativo de ácidos graxos ou ésteres insaturados (Portal IFSC, 2010). A banda presente em 1560  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de sais de ácidos carboxílicos (Mercantili et al., 2014), compostos já esperados em função da etapa de neutralização para obtenção da borra durante o refino do óleo. Por fim, as bandas em 1463, 1162 e 720  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos -C-H( $\text{CH}_2$ ), C-O e  $-(\text{CH}_2)_n-$ , respectivamente, reforçando a presença de compostos orgânicos já citados anteriormente (Portal IFSC, 2010).

De forma a avaliar a acidificação da borra, a análise de FTIR desse material processado foi realizada e está presente na Figura 43. Como a intenção do processo de acidulação é a de converter os sais de ácidos graxos à ácidos novamente, espera-se uma redução expressiva da banda em 1560  $\text{cm}^{-1}$ , de forma a atestar-se a eficácia do procedimento.

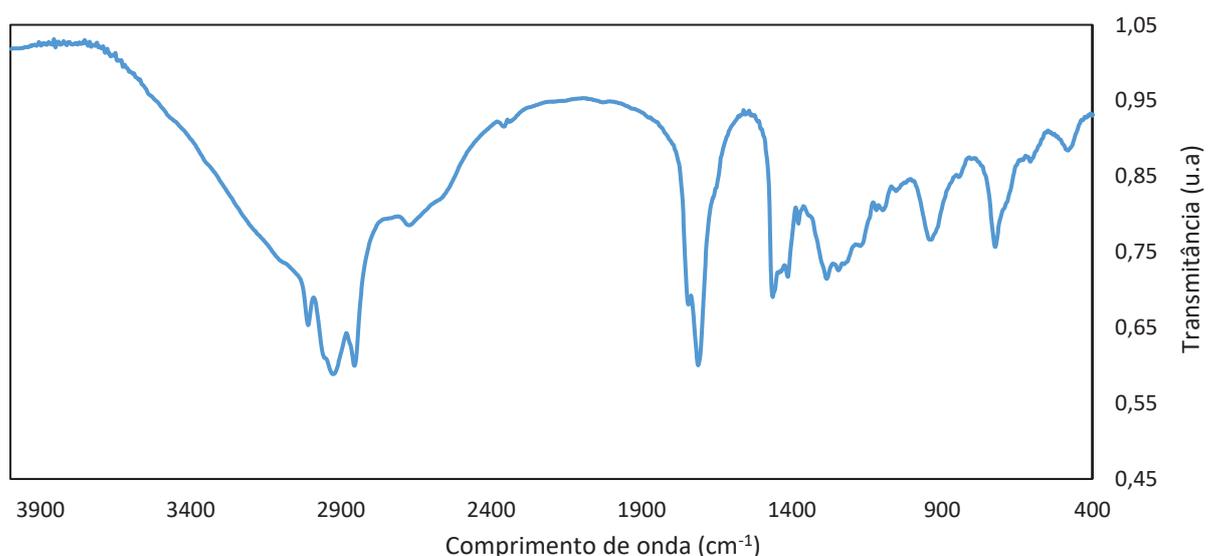


Figura 43 – Análise FTIR da amostra de borra de soja acidificada

De forma semelhante à borra de soja, a maior parte das bandas presentes se manteve inalterada, as principais variações observadas foram com relação a banda presente em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , referente ao sal de ácido, o qual não se encontra mais presente na borra acidificada e com relação ao surgimento do pico em  $936\text{ cm}^{-1}$ , o qual está associado ao estiramento O-H de ácidos carboxílicos. O desaparecimento da banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento da banda em  $936\text{ cm}^{-1}$  corroboram para a mesma conclusão de que o processo de acidificação do material foi realizado com êxito, convertendo os sais em ácidos orgânicos correspondentes.

Por fim, também foi realizada a análise para a borra hidrolisada, porém, como os espectros para a borra acidulada e hidrolisada foram semelhantes, a técnica de RMN foi utilizada para uma visualização mais clara do fenômeno da hidrólise, como foi explicado anteriormente.

#### 4.2.5 Cromatografia Gasosa (GC)

A Figura 44 mostra o cromatograma para o ácido oleico comercial adquirido para realização das reações. As amostras foram preparadas em triplicata e através do resultado, pôde-se determinar que o ácido analisado continha cerca de 80% de ácido oleico, 9% de ácido linoleico, 5,2% de ácido palmítico, 2,7% de ácido palmitoleico e 1,7% de ácido esteárico (por normalização de área). É importante também ressaltar que os resultados obtidos através desta técnica estão condizentes com os encontrados pela análise de RMN.

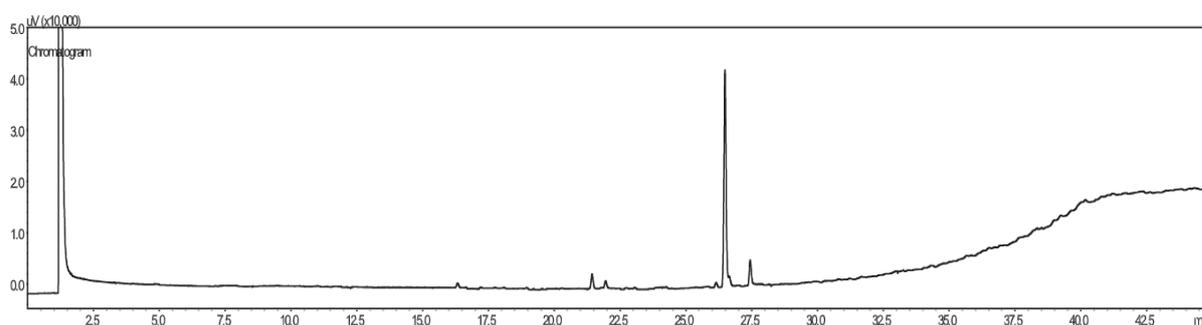


Figura 44 – Análise cromatográfica do ácido oleico comercial

Com relação à análise feita para o óleo refinado de soja, obteve-se um perfil de ácidos graxos semelhante ao encontrado na *AOCS - Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes* (AOCS, 2013), valores também compatíveis

aos obtidos através da análise de RMN. Os valores tabelados pela AOCS e os valores referentes aos encontrados na amostra de óleo refinado se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição de ácidos graxos em óleo de soja (AOCS, 2013)

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>ESTRUTURA</b>	<b>VALORES ENCONTRADOS NA AMOSTRA (%)</b>	<b>VALORES DE REFERÊNCIA (%)</b>
<b>Ácido Láurico</b>	C12:0	N/D	≤ 0,1
<b>Ácido Mirístico</b>	C14:0	N/D	≤ 0,2
<b>Ácido Palmítico</b>	C16:0	11,0	9,7 - 13,3
<b>Ácido Palmitoleico</b>	C16:1	N/D	≤ 0,2
<b>Ácido Esteárico</b>	C18:0	4,9	3,0 - 5,4
<b>Ácido Oleico (Ômega 9)</b>	C18:1	28,5	17,7 - 28,5
<b>Ácido Linoleico (Ômega 6)</b>	C18:2	50,4	49,8 - 57,1
<b>Ácido Linolênico (Ômega 3)</b>	C18:3	5,2	5,5 - 9,5
<b>Ácido Eicosanóico</b>	C20:0	N/D	0,1 - 0,6
<b>Ácido Eicosenoico</b>	C20:1	N/D	≤ 0,3
<b>Ácido Eicosadienoico</b>	C20:2	N/D	≤ 0,1
<b>Ácido Behênico</b>	C22:0	N/D	0,3 - 0,7
<b>Ácido Erúcico</b>	C22:1	N/D	≤ 0,3
<b>Ácido Lignocérico</b>	C24:0	N/D	≤ 0,4

A análise cromatográfica da borra de soja acidificada e hidrolisada revelou a presença dos ácidos linoleico (18:2), oleico (18:1), esteárico (18:0) e palmítico (16:0) nas proporções 50%, 35%, 3% e 12%, respectivamente (cálculo por normalização de área), composição esperada em virtude da fonte do óleo bruto.

A análise cromatográfica da borra de soja não tratada não foi realizada devido à presença de sais, os quais poderiam danificar a coluna. Porém, como os tratamentos não envolvem modificações nas estruturas dos ácidos, supõe-se que a composição dos ácidos graxos correspondentes sejam a mesma que a obtida para a borra processada.

#### 4.3 RESULTADOS DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO COM METAL ZERO-VALENTE E RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES

(Conteúdo da seção publicado em artigo na revista *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* com o trabalho sob título: “Hydrogenation of acid oils with in situ hydrogen generation for biofuel production” (2025))

De forma a avaliar inicialmente a geração de hidrogênio através desta técnica, uma amostra de zinco foi reagida com água conforme explicado nas páginas 59 e 60. Ao final da reação, observou-se um aumento considerável da pressão após resfriar o sistema à temperatura ambiente, além da posterior análise de DRX identificar exclusivamente a presença de ZnO no produto sólido da reação. Portanto, com esses resultados, pode-se afirmar que houve a formação de hidrogênio gasoso através da oxidação do zinco metálico em água nas condições propostas (220 °C e pressão autógena).

De forma a também avaliar o procedimento de secagem do sólido (48h em estufa a 60 °C), uma amostra de zinco foi deixada em estufa a 60 °C por uma semana e outra amostra foi submetida à análise de TGA em ar sintético. A primeira amostra foi analisada por difratometria de raios X, apresentando um padrão idêntico ao da amostra de zinco comercial. Isso demonstra que a oxidação do zinco observada ocorreu devido à reação com a água durante os experimentos, e que as condições de secagem adotadas não provocaram oxidação perceptível. Os resultados para a segunda amostra, submetida à análise termogravimétrica podem ser observados na Figura 45.

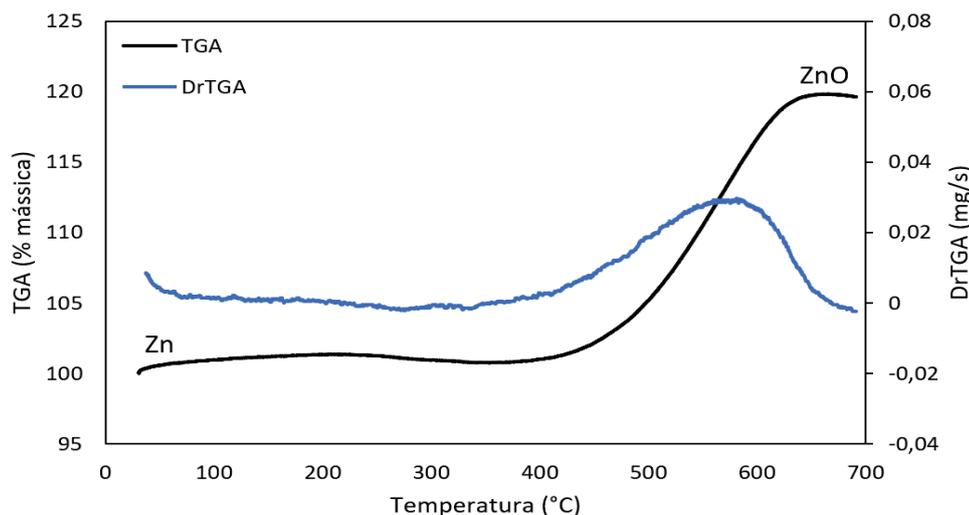


Figura 45 – Análise de TGA do zinco metálico em atmosfera de ar sintético

A análise termogravimétrica indica que o zinco apresenta um discreto início de oxidação próximo a 200 °C, com um aumento de massa de aproximadamente 2%. No entanto, observa-se um ganho de massa mais expressivo somente a partir de 400 °C, atingindo cerca de 20% até os 650 °C, o que corresponde a uma conversão de aproximadamente 96% de zinco metálico em óxido.

Através das análises realizadas, constatou-se que o procedimento de secagem da amostra foi adequado de modo a remover a umidade residual dos produtos sem o risco da oxidação do zinco não reagido anteriormente. Além disso, os resultados evidenciaram o potencial positivo do zinco quanto à segurança em processos com alto consumo de hidrogênio, destacando-se como uma alternativa mais segura para armazenamento e transporte. Isso se deve ao fato de o zinco ser menos reativo e perigoso que o hidrogênio, além de apresentar baixo risco de oxidação sob condições razoáveis de armazenamento. Por fim, com os dados obtidos, foi possível prosseguir com as reações envolvendo o uso do ácido graxo para os testes de hidrogenação.

Após os testes especulativos iniciais do sistema utilizando o ácido graxo, verificou-se que o zinco tende a formar estruturas rígidas compostas por zinco metálico e/ou óxido de zinco quando em contato com o óleo, o que dificultou a penetração de moléculas de água na parte interna da estrutura, prejudicando a oxidação do metal e a geração de hidrogênio. Verificou-se também que a presença apenas do ácido não favorece a formação de oleato de zinco para a geração de

hidrogênio, portanto qualquer hidrogênio formado no sistema se deve à oxidação do zinco a óxido a partir de sua reação com a água.

Dentre as condições testadas utilizando o sistema contendo ácido oleico, água e zinco, o melhor resultado obtido foi na temperatura de 220 °C, com uma conversão de ácido oleico de 25% e com a obtenção de 39% de ácidos saturados, os quais contêm ácido palmítico, o qual já estava presente na amostra inicial, e esteárico, obtido a partir da conversão do ácido oleico. Vale ressaltar que nessa temperatura houve a formação da estrutura rígida metálica composta por zinco e óxido de zinco, havendo a oxidação do zinco quase exclusivamente em sua superfície, limitando a geração e disponibilidade de hidrogênio para a hidrogenação do ácido. Outras variações nas proporções dos reagentes a 220 °C resultaram em mudanças pouco significativas na saturação dos componentes presentes, o que indica que a formação da estrutura sólida foi o principal fator limitante da hidrogenação.

De forma a reduzir tensão superficial do meio e melhorar o contato entre o óleo, a água e o zinco metálico, foi proposta a adição de um solvente. Optou-se pelo etanol, uma vez que este é proveniente de fontes renováveis. Novos ensaios realizados na presença de etanol se mostraram promissores, pois, em função das diferentes concentrações do solvente, a formação das estruturas rígidas foi minimizada e, em alguns casos, até mesmo anulada.

Um primeiro teste com adição de etanol, mas sem a presença de água, demonstrou que esse solvente é eficaz para evitar a aglomeração do zinco. No entanto, devido à limitada disponibilidade de água, presente apenas como subproduto da reação de esterificação, cuja conversão foi próxima de 99% (verificada através da análise de RMN), houve baixa geração de hidrogênio e, conseqüentemente, uma hidrogenação quase nula dos compostos oleosos.

Os testes seguintes foram realizados com a reintrodução de água no sistema. Observou-se que, em reações com excesso de etanol (razão molar de 1:1 a 1,5:1 etanol/água, de 10:1 a 15:1 etanol/óleo e 8:1 a 10:1 etanol/zinco), a formação de aglomerados de zinco foi completamente evitada. Como resultado, ao final das reações, observou-se exclusivamente a presença de óxido de zinco, conforme evidenciado pela análise de DRX apresentada na Figura 46.

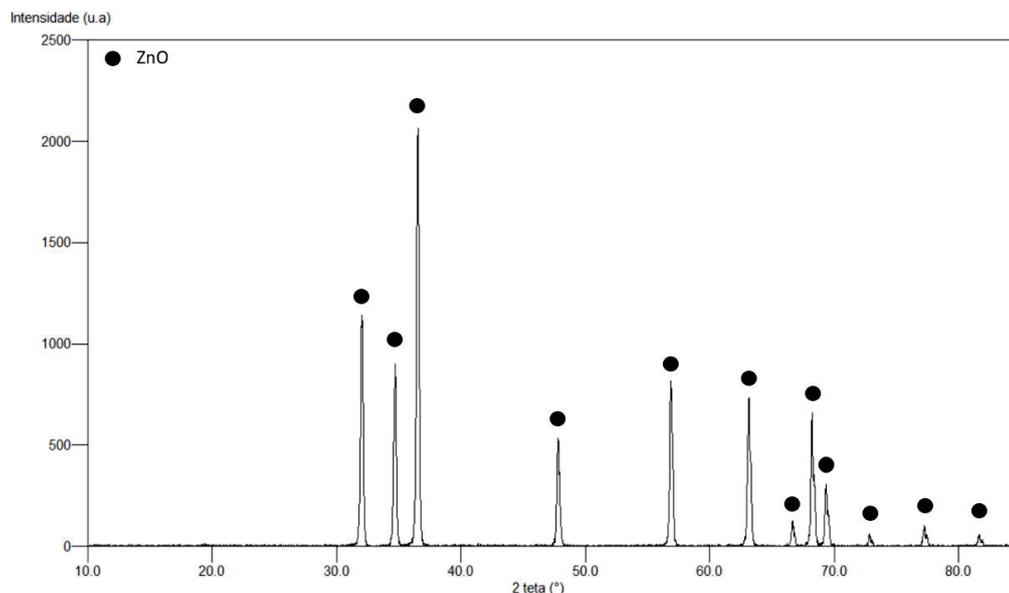


Figura 46 – DRX do produto sólido das reações com excesso de etanol

Esses resultados tiveram um impacto positivo na geração de hidrogênio no sistema. No entanto, a hidrogenação do ácido não apresentou o mesmo desempenho, resultando em uma proporção de compostos saturados de apenas 20%, em comparação aos 12% já presentes na matéria-prima inicial.

Com o objetivo de reduzir a proporção de etanol no meio reacional, foi proposta a razão de 1,5:1 zinco/óleo, de modo a garantir a formação de hidrogênio em excesso em relação ao óleo, além das razões de 10:1 água/zinco e 4:1 etanol/zinco. A nova proporção de etanol avaliada foi semelhante à testada por Cheng et al. (2018); contudo, esse autor utilizou metanol em vez de etanol e empregou um catalisador de Pd/C, o que não foi adotado nos experimentos iniciais deste trabalho. Ao final da reação, observou-se a formação de uma massa sólida, embora menos rígida do que as registradas nos experimentos realizados na ausência de etanol. As análises indicaram uma oxidação incompleta do zinco, mas com uma hidrogenação mais eficiente em comparação aos demais resultados, apresentando uma conversão de ácido oleico de 56% e uma proporção de compostos saturados (ácidos palmítico e esteárico) de 63%. A análise de DRX do produto metálico pode ser observada na Figura 47.

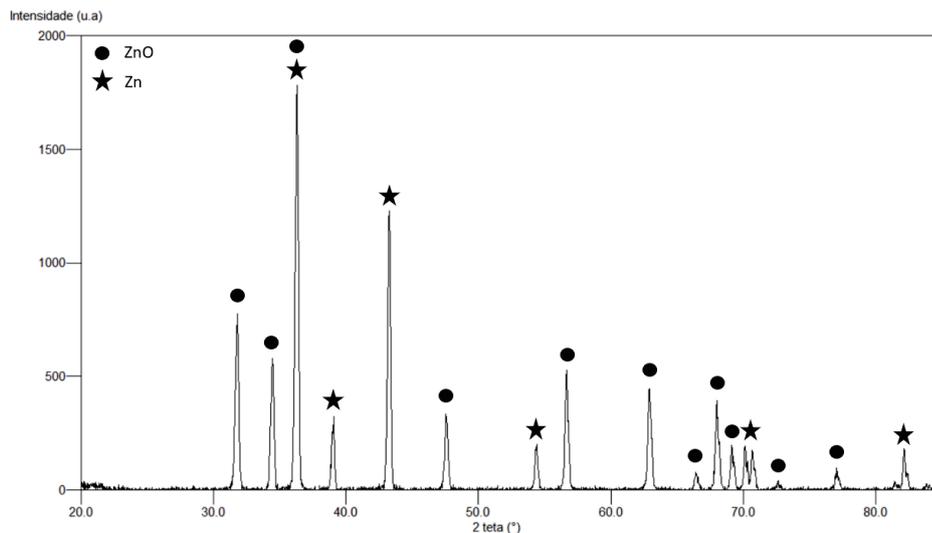


Figura 47 – DRX do produto metálico da reação nas condições de 220 °C por 4 h, com razão molar 1,5:1 zinco/óleo, 10:1 água/zinco e 4:1 etanol/zinco

A partir desses dados, observa-se uma linha tênue entre a geração de hidrogênio e a hidrogenação *in situ* utilizando essa metodologia, indicando que a maior taxa de hidrogenação não depende exclusivamente da quantidade de hidrogênio disponível para a reação. Diante disso, foram investigadas possíveis razões para esse comportamento.

Uma justificativa plausível foi proposta por Liu et al. (2012), que argumenta que a formação gradual de hidrogênio pode ser benéfica, uma vez que o hidrogênio atômico formado inicialmente é mais reativo do que o gás hidrogênio molecular. Dessa forma, sistemas nos quais o hidrogênio é gerado lentamente tendem a favorecer a hidrogenação *in situ* de maneira mais eficiente.

Outro fator considerado relevante diz respeito à localização do zinco no reator. A formação da estrutura sólida leva o zinco a se depositar na parte inferior do equipamento. Como o reator utilizado possui um diâmetro reduzido e maior altura, a geração de hidrogênio em regiões mais baixas favorece seu contato com o líquido reacional por uma maior distância vertical, antes de atingir o *headspace*. Isso amplia a interação entre o hidrogênio e os compostos oleosos, superando a limitação imposta por uma interface líquida superficial reduzida.

Com base nas razões que favoreceram uma hidrogenação mais eficiente, novos testes foram realizados variando a temperatura reacional. Foram avaliadas temperaturas 40 °C acima e abaixo daquela que apresentou os melhores resultados até o momento (220 °C). A Figura 48 apresenta os resultados obtidos nesse estudo

com base na análise de ressonância magnética, permitindo concluir que a temperatura de 220 °C foi a mais eficiente entre as testadas.

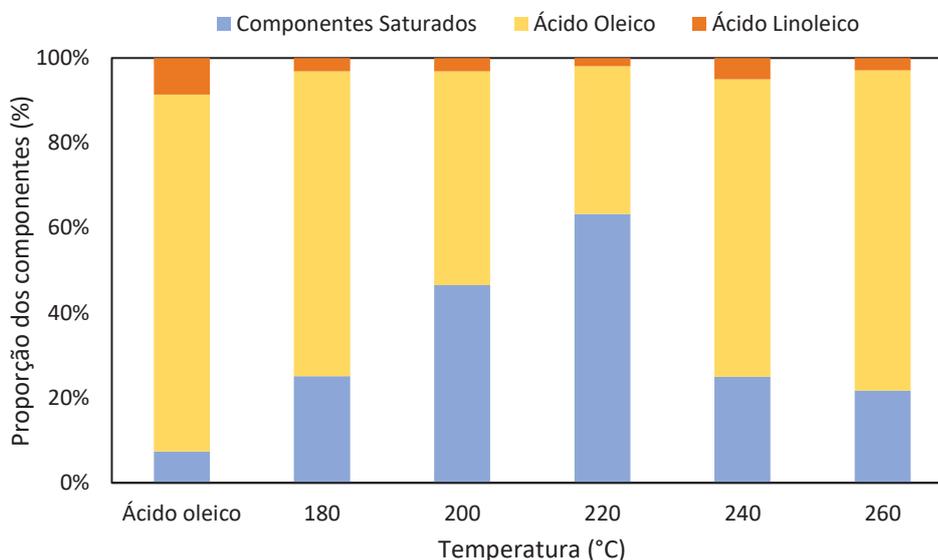


Figura 48 – Proporção de componentes saturados (ácidos palmítico e esteárico) e ácido oleico após hidrogenação em diferentes temperaturas

A partir desses dados, observa-se uma melhora progressiva na hidrogenação do ácido oleico entre 180 °C e 220 °C. No entanto, em temperaturas superiores, verificou-se uma queda acentuada na eficiência da reação. Observou-se também que, em temperaturas superiores a 240 °C, mesmo na ausência de etanol, não houve mais a aglomeração das partículas de zinco, sendo observada uma maior formação de hidrogênio, evidenciada tanto pelo aumento da pressão no sistema após o resfriamento quanto pela formação predominante de óxido de zinco como produto sólido. Esse comportamento foi corroborado por outros estudos (Cheng et al., 2018), que apontam que temperaturas elevadas intensificam a reação redox do zinco metálico, resultando em maior geração de hidrogênio.

Conclui-se, portanto, que, apesar da maior produção de hidrogênio, o uso de temperaturas superiores a 240 °C não favorece o sistema como um todo, reforçando a hipótese de que a geração de hidrogênio, quando ocorre de forma muito rápida, dificulta sua interação eficiente com a fase oleosa, comprometendo a eficácia da hidrogenação. Comportamento semelhante foi observado em um estudo sobre o *upgrade* do bio-óleo utilizando zinco como doador de hidrogênio e Pd/C como catalisador (Cheng et al., 2018), no qual testes conduzidos em temperaturas entre

200 °C e 300 °C demonstraram que a temperatura intermediária de 250 °C foi a que proporcionou maior hidrogenação e rendimento de hidrocarbonetos.

Para ilustrar de forma mais clara a avaliação das proporções entre os ácidos graxos por meio da análise de RMN, duas amostras foram selecionadas como exemplo, conforme apresentado na Figura 49.

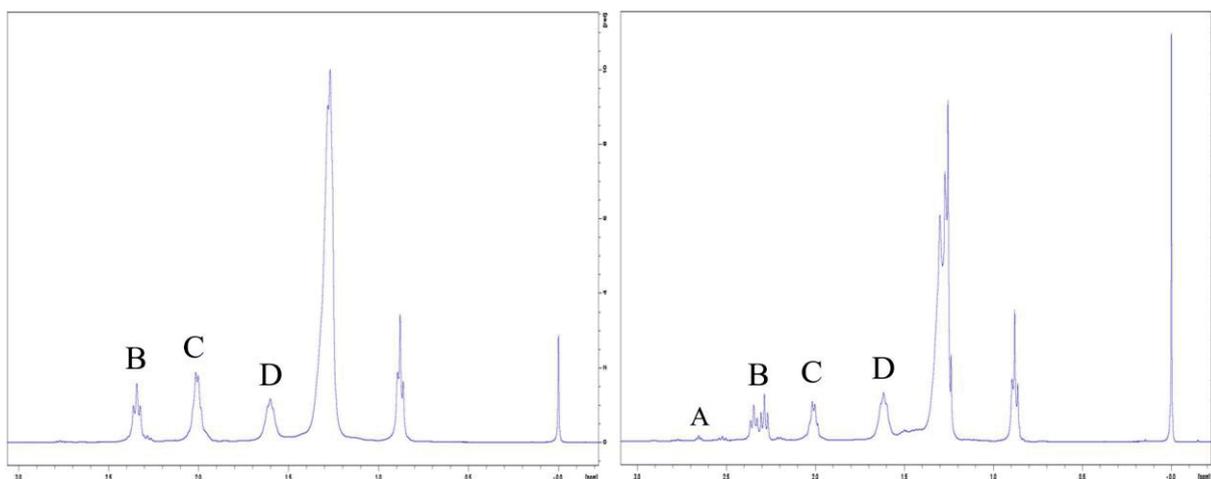


Figura 49 – Sinais obtidos pela análise de RMN  $^1\text{H}$  dos produtos de reação a 220 °C (à esquerda) e 260 °C (à direita)

Comparando-se a área do pico B (que representa todos os ácidos carboxílicos presentes) e C (ácidos carboxílicos insaturados), observou-se que a área relativa do pico C, em relação aos demais, é maior a 260 °C do que a 220 °C, indicando uma conversão mais eficiente do ácido oleico na temperatura mais baixa. Adicionalmente, a presença do pico A a 260 °C, associado aos ácidos linoleico e linolênico, indica uma saturação incompleta de tais compostos, considerando que a amostra de ácido oleico utilizada contém uma pequena quantidade de ácido linoleico.

Portanto, ao realizar os cálculos de área dos picos e levando em consideração o número de hidrogênios associados aos respectivos sinais, pode-se calcular as proporções dos ácidos graxos presentes na amostra.

Com base nas melhores condições obtidas nos experimentos anteriores, o próximo critério avaliado foi a inclusão do catalisador sintetizado, com o objetivo de verificar sua influência no meio reacional. O teste, realizado nas condições otimizadas, demonstrou que o catalisador em questão (Ni/zeólita beta) não favoreceu a reação de hidrogenação, resultando nas mesmas proporções dos componentes observadas sem sua presença. A ausência de atividade catalítica pode indicar que as condições

reacionais empregadas não foram adequadas para a efetiva atuação do catalisador. No entanto, em reações conduzidas sob temperaturas mais elevadas, o material demonstrou desempenho catalítico significativo, como será discutido nas seções seguintes deste estudo.

Embora o uso de dois componentes sólidos em uma mesma reação possa parecer um desafio para a recuperação posterior do catalisador, o fato de apenas o catalisador ser magnético possibilita sua separação do meio reacional por meio de propriedades magnéticas. Nos experimentos em laboratório, inclusive, foi utilizada uma barra magnética para a recuperação do catalisador da fase sólida após a secagem do produto.

Ainda que os experimentos realizados em temperaturas superiores tenham resultado em baixas conversões para ácidos graxos saturados, diferentes estudos (Besse et al., 2016; Wang et al., 2023) apontam que o solvente utilizado nos testes, neste caso, o etanol, também pode atuar como doador de hidrogênio em condições supercríticas. Assim, a próxima etapa de avaliação considera o uso desse componente em condições que favoreçam sua atuação como doador de hidrogênio, em conjunto com o zinco metálico, para a hidrogenação de compostos oleosos.

Inicialmente, as quantidades de reagentes foram ajustadas. A nova proporção água/zinco foi reduzida à proporção equimolar, de forma a garantir que haja água suficiente para a oxidação do zinco sem que esta esteja em quantidade elevada, uma vez que ela também pode comprometer a atividade do catalisador. A razão etanol/ácido oleico foi elevada para 23:1, sendo a quantidade de ácido oleico ajustada para manter um volume reacional semelhante ao dos testes anteriores. Por fim, a quantidade de catalisador utilizada correspondeu a 5% em relação à massa do óleo.

As temperaturas testadas variaram entre 260 °C e 280 °C, sendo que, já a 260 °C, foi possível observar uma saturação considerável da matéria oleosa (90%). As temperaturas de 280 °C e 300 °C resultaram em conversões semelhantes, com proporções de ácidos graxos saturados (principalmente esteárico e palmítico) próximas de 95%, indicando que a nova metodologia proporciona uma hidrogenação mais eficiente em comparação à abordagem que depende exclusivamente da geração de hidrogênio por oxidação do zinco, sem o uso de catalisador. A Figura 50 apresenta a variação da proporção de ácidos graxos saturados obtida com essa nova estratégia, em comparação ao reagente inicial e à melhor condição observada com etanol em condições subcríticas.

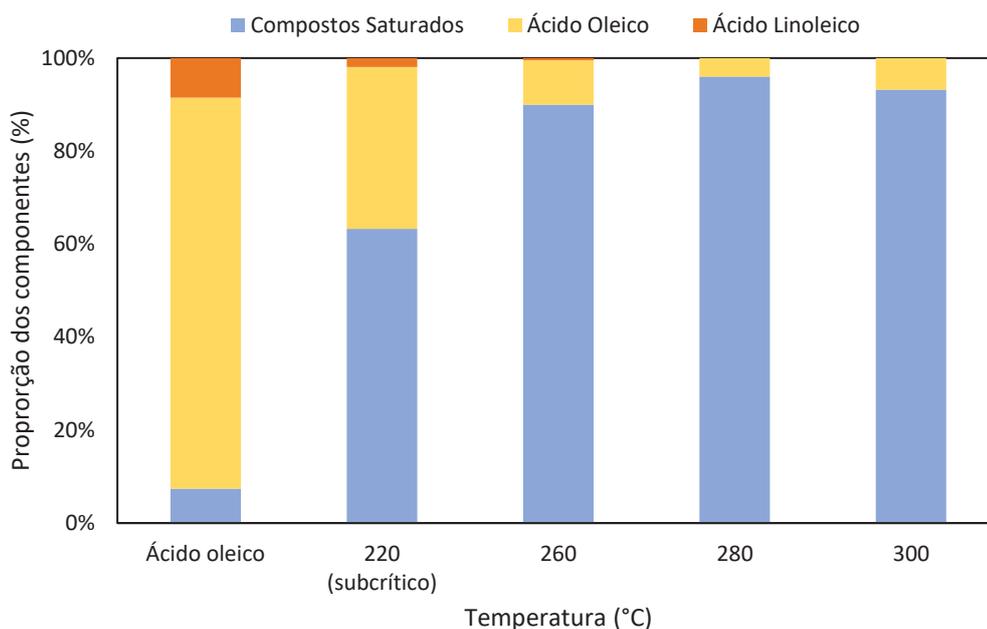


Figura 50 – Proporção de componentes saturados (ácido esteárico e palmítico), ácido oleico e ácido linoleico após hidrogenação em diferentes temperaturas

Por meio da Figura 50, observa-se que há um ganho expressivo na saturação dos componentes quando se utiliza condições supercríticas para o etanol, justificando seu uso como doador de hidrogênio no meio.

Com base na viabilidade e nas vantagens do uso de etanol em condições supercríticas, foram conduzidas duas reações adicionais com o objetivo de esclarecer o papel de cada componente no sistema catalítico.

- **Experimento 1 – 280 °C com dodecano (sem etanol):**

O etanol foi substituído por um composto inerte (dodecano) para avaliar a atuação do zinco como doador de hidrogênio. Essa condição permitiu isolar o efeito do zinco na reação, sem a interferência do etanol.

- **Experimento 2 – 300 °C sem zinco e sem água:**

Nesta condição, o sistema continha apenas etanol (em meio supercrítico) como potencial doador de hidrogênio, permitindo analisar exclusivamente a contribuição do etanol na reação catalítica.

Esses testes auxiliaram na compreensão das funções específicas de cada componente reacional, contribuindo para a elucidação do mecanismo catalítico envolvido. Os resultados podem ser observados na Figura 51.

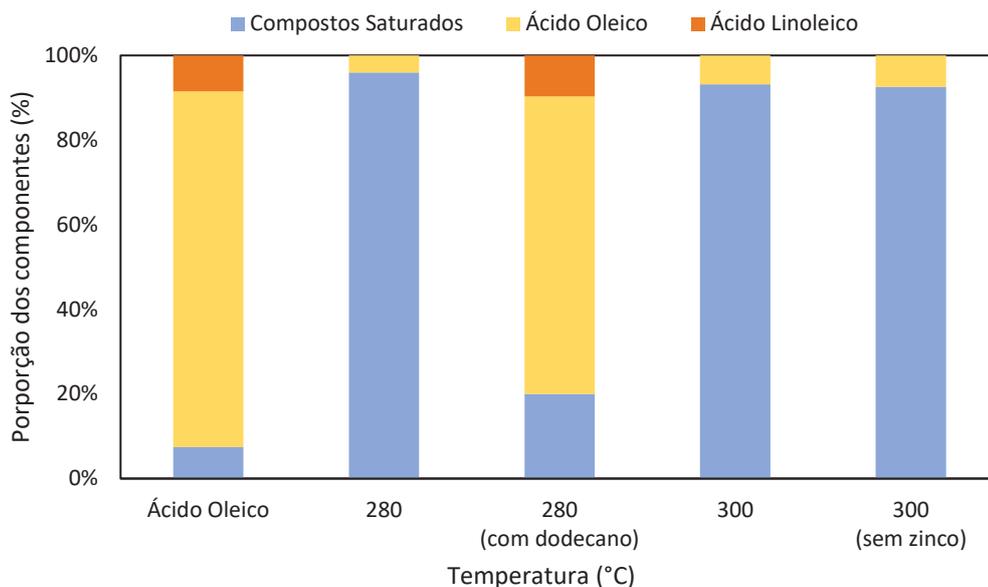


Figura 51 - Proporção de ácidos graxos saturados (esteárico e palmítico) e insaturados (oleico e linoleico) após hidrogenação em diferentes temperaturas

O resumo dos experimentos correspondentes à Figura 50 e Figura 51 está apresentado na Tabela 6, que reúne as diferentes configurações experimentais aplicadas para avaliar o impacto de variáveis significativas do sistema na conversão dos materiais graxos e na distribuição dos produtos.

Tabela 6 – Resumo das reações realizadas para investigar a influência dos diferentes compostos no sistema reacional

Temperatura (°C)	Zinco e Água	Solvente	Conversão AO (%)
<b>220 (subcrítico)</b>	Presentes	Etanol	36,2
<b>260</b>	Presentes	Etanol	87,9
<b>280</b>	Presentes	Etanol	94,9
<b>280</b>	Presentes	Dodecano	11,0
<b>300</b>	Presentes	Etanol	91,4
<b>300</b>	Ausentes	Etanol	90,6

Os testes realizados em condições supercríticas permitiram concluir que o etanol desempenha um papel duplo na reação: além de atuar como doador de hidrogênio, também funciona como promotor da hidrogenação, mesmo em situações de menor disponibilidade de hidrogênio. Essa observação foi corroborada pelas diferenças na pressão do sistema à temperatura de 300 °C, a 58 bar na ausência de

zinco e 110 bar na presença do metal, promovidos pela formação e presença de hidrogênio no meio.

Embora o zinco tenha se mostrado eficaz como gerador de hidrogênio, sua contribuição para a hidrogenação foi significativa apenas em uma faixa de temperatura mais restrita, em torno de 220 °C. Por outro lado, o etanol destacou-se como um doador de hidrogênio mais versátil e eficiente, sendo capaz de promover a hidrogenação de compostos oleosos em temperaturas mais elevadas, típicas do regime supercrítico. Essa atuação, como pôde se observar, dispensa a necessidade de outro gerador de hidrogênio, como o próprio zinco, o que também favorece a transferência de massa no sistema, devido à menor presença de material sólido na reação.

Esses resultados sugerem, portanto, que o zinco pode ser utilizado de forma eficaz em reações de hidrogenação parcial, especialmente em temperaturas mais baixas, nas quais álcoois em condições subcríticas apresentam capacidade limitada de hidrogenação, característica também observada em outro estudo (Cronmiller et al., 2023) utilizando metanol como doador de hidrogênio e catalisadores de níquel em temperaturas subcríticas. Além disso, os resultados obtidos com a utilização de zinco mostraram-se promissores em comparação com estudos (Tai et al., 2021) que também empregaram esse metal para a síntese de hidrogênio, nos quais foi alcançada uma conversão de 51% de guaiacol (um composto modelo de bio-óleo), utilizando pó de níquel como catalisador para a hidrogenação de bio-óleo a 300 °C.

Com base nos resultados obtidos, o passo seguinte consistiu em avaliar o potencial do etanol em condições supercríticas, especialmente em temperaturas mais elevadas, como aquelas comumente utilizadas nos estudos de desoxigenação de compostos oleosos (Chen et al., 2017; Zhang et al., 2019). Dessa forma, novos experimentos foram conduzidos sem a presença de zinco, empregando-se temperaturas típicas dos processos de hidrodessoxigenação, com o objetivo de investigar o desempenho do etanol supercrítico de forma isolada nessas condições reacionais.

#### 4.4 RESULTADOS DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO COM ETANOL SUPERCRTICO E RESPECTIVAS CARACTERIZAÇÕES

Considerando o potencial do etanol em reações de hidrocessamento, verificou-se, com base em estudos anteriores utilizando catalisadores à base de níquel com etanol supercrítico (Kazmi et al., 2023) e metanol (Cronmiller et al., 2023) como doadores de hidrogênio, que são necessárias altas temperaturas (entre 300 °C a 350 °C) para que ocorra uma saturação significativa. Diante disso, propôs-se, inicialmente, avaliar o comportamento do sistema em função da temperatura, variando-a entre 300 °C e 360 °C. Os experimentos foram conduzidos com tempo de reação fixo de 4 h, sob agitação constante de 300 rpm, mantendo-se uma razão molar etanol/óleo de 23:1 e com a adição de 5% de catalisador em relação à massa de óleo utilizada. É importante destacar que a granulometria do catalisador utilizado nas reações variou entre 212 e 710  $\mu\text{m}$ , em razão do procedimento de redução, no qual o material foi previamente granulado dentro dessa faixa de diâmetro com o objetivo de minimizar perdas durante a redução. A Figura 52 apresenta os resultados obtidos para cada uma das temperaturas testadas nesta etapa preliminar. Vale ressaltar que, em algumas amostras, foram observados picos correspondentes tanto a metil ésteres quanto a etil ésteres. Esse resultado se deve à presença de compostos etílicos oriundos da reação de hidrocessamento com etanol supercrítico, nos quais o processo de derivatização (com metanol) não foi capaz de converter integralmente os ésteres etílicos em metílicos, possivelmente devido à competição entre os álcoois.

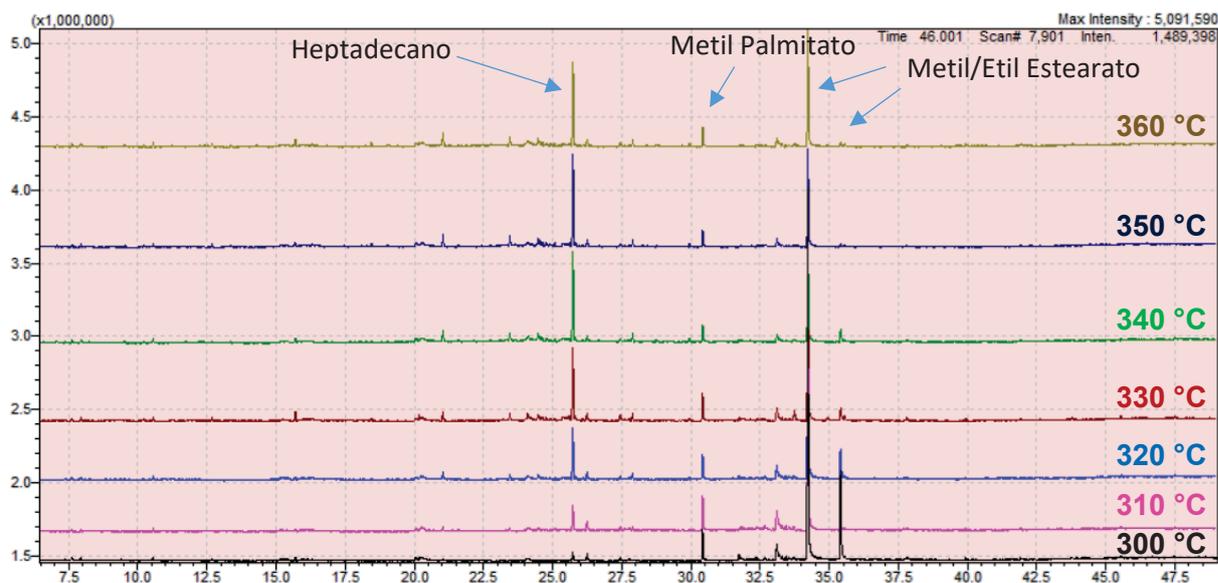


Figura 52 – Análise de cromatografia das amostras em diferentes temperaturas de reação

Com base nos resultados obtidos, observou-se que o aumento da temperatura contribuiu significativamente para a desoxigenação dos ácidos graxos, favorecendo a formação de hidrocarbonetos. Entre as condições testadas, a temperatura de 350 °C apresentou o melhor desempenho, conforme indicado pelos maiores valores de área relativa dos compostos formados. Além disso, a análise da Figura 52 evidencia uma tendência predominante à descarboxilação/descarbonilação em detrimento da hidrodessoxigenação, uma vez que foi observada uma formação consideravelmente maior de heptadecano (sinal em 25,77 min) em comparação ao octadecano (sinal em 27,92 min), sendo esses resultados confirmados por meio da comparação com padrões analíticos.

A descarboxilação/descarbonilação apresenta como vantagem a menor propensão à desativação do catalisador por oxidação, especialmente em comparação com a hidrodessoxigenação. Isso ocorre porque, enquanto a hidrodessoxigenação resulta na formação de moléculas de água, que podem favorecer a oxidação de superfícies catalíticas ativas, a rota por descarboxilação/descarbonilação reduz, ou mesmo evita, a geração de umidade no meio reacional, contribuindo para a maior estabilidade e vida útil do catalisador.

Com relação aos resultados obtidos anteriormente em diferentes temperaturas, a Figura 53 apresenta uma análise comparativa da proporção dos componentes obtidos (calculados em função das áreas de pico dos principais

componentes presentes), destacando-se as temperaturas mais elevadas, que resultaram em maiores proporções de hidrocarbonetos.

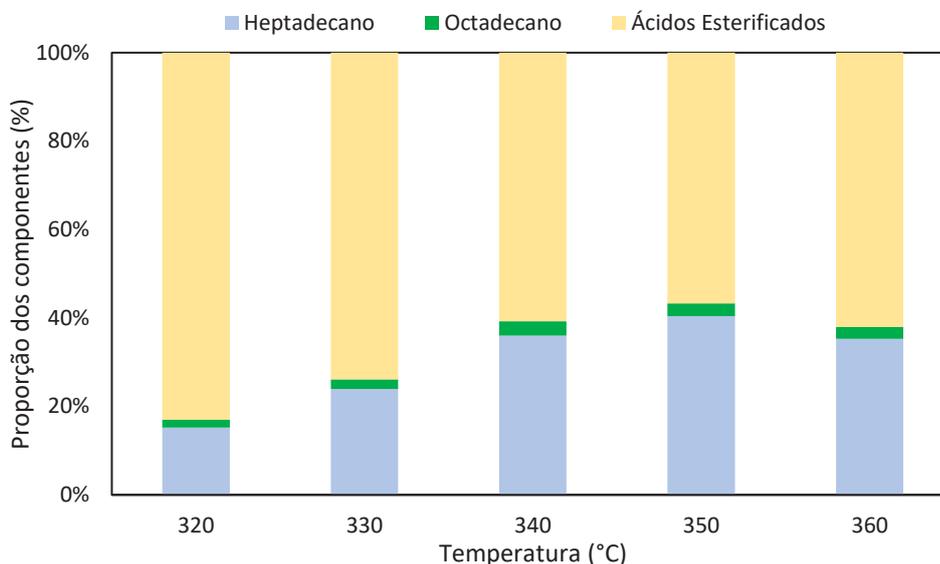


Figura 53 – Proporção dos componentes nos produtos das reações realizadas em diferentes temperaturas.

Observa-se que a faixa entre 340 °C e 360 °C foi a mais favorável para a obtenção de hidrocarbonetos, sendo o heptadecano o composto presente em maior proporção. Os compostos classificados como “Ácidos Esterificados” são formados exclusivamente por cadeias saturadas, o que indica que as reações realizadas saturaram os ácidos graxos insaturados (linoleico e oleico) a ácido esteárico e desoxigenaram parte deles, resultando nos hidrocarbonetos observados.

Os resultados observados são particularmente promissores quando comparados a estudos que utilizaram hidrogênio comercial com o mesmo catalisador (Forghani et al., 2017), nos quais foi obtida uma conversão de aproximadamente 50% do ácido oleico a 300 °C e aproximadamente 100% a 425 °C, conversão obtida através desse estudo aos 280 °C. Essa redução de 145 °C na temperatura de reação reflete não apenas uma expressiva diminuição no consumo energético, mas também uma vantagem econômica associada, tanto pela menor demanda energética quanto pela utilização de materiais mais acessíveis e de menor custo. Isso demonstra que a geração in situ do hidrogênio pode melhorar a reação de hidrogenação, resultando em maior conversão, mesmo em temperaturas mais baixas. Esses resultados também destacam o grande potencial do uso do etanol, um componente ambientalmente

amigável, como substituto do hidrogênio fóssil e forte alternativa para aumentar a sustentabilidade de processos com elevado consumo de hidrogênio.

Os testes realizados sem a adição de catalisador mostraram-se ineficientes tanto na geração de hidrogênio, conforme indicado pela baixa pressão observada no sistema durante a reação, quanto na promoção da hidrogenação. A análise cromatográfica dos testes revelou uma acentuada isomerização, especialmente dos ácidos insaturados, evidenciada pela elevada densidade de picos na região correspondente aos ácidos linoleico, oleico e esteárico. O ácido palmítico, por sua vez, não apresentou modificações, visto que seu pico permaneceu bem definido e sem sinais adjacentes relevantes. Além disso, não foram detectados picos compatíveis com a formação de hidrocarbonetos, o que reforça que a presença do catalisador é essencial para viabilizar as reações de hidrogenação e a consequente conversão dos ácidos graxos em hidrocarbonetos por meio da hidroxidação desses componentes.

Considerando que as temperaturas mais promissoras nos testes preliminares se situaram entre 340 e 360 °C, foi proposto um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, variando a temperatura dentro dessa faixa, a proporção mássica de catalisador (2%, 5% e 8% em relação à massa de óleo) e o tempo de reação (2, 4 e 6 h). As condições reacionais empregadas incluíram uma razão molar etanol/óleo de 23:1, agitação constante de 300 rpm e pressão autógena do sistema. A Tabela 7 apresenta um resumo das condições experimentais avaliadas, juntamente com os resultados obtidos. A massa da fração líquida foi determinada após filtração e secagem em estufa, enquanto a massa da fração sólida foi obtida por diferença entre a massa total de sólidos presentes nos produtos e a massa de catalisador utilizada. A fração gasosa foi calculada pela diferença entre a massa de óleo inicialmente inserida no reator e a soma das massas das frações líquida e sólida anteriormente determinadas.

Tabela 7 – Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial

N° reação	Condições experimentais			Proporção dos produtos		
	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Tempo (h)	Líquido (%)	Sólido (%)	Gás (%)
1	360	8	6	63,5	0,9	35,6
2	360	8	2	69,1	0,4	30,5
3	360	2	6	73,8	0,7	25,5
4	360	2	2	85,1	0,3	14,6
5	340	8	6	65,0	0,7	34,3
6	340	8	2	75,2	0,8	24,0
7	340	2	6	86,6	0,3	13,0
8	340	2	2	91,1	0,2	8,7
9	350	5	4	71,9	0,3	27,8
10	350	5	4	74,9	0,6	24,5
11	350	5	4	72,2	0,5	27,3

Observa-se que maiores proporções de catalisador favorecem uma maior formação de gás no sistema. Essa geração gasosa está diretamente relacionada ao rendimento de hidrocarbonetos, especialmente do heptadecano, principal composto formado, cuja obtenção ocorre por meio da liberação de uma molécula de dióxido ou monóxido de carbono, a depender do mecanismo reacional envolvido.

Por outro lado, as conclusões sobre a variação da proporção de sólidos nas diferentes condições reacionais são limitadas, uma vez que todas as reações apresentaram baixos teores de sólidos (inferiores a 1%). Ainda assim, os resultados indicam que o catalisador utilizado, aliado ao tempo de reação testado, leva à formação reduzida de produtos sólidos, o que representa uma característica desejável em processos de hidroprocessamento, pois contribui para minimizar o acúmulo de depósitos no catalisador e, conseqüentemente, prolongar sua vida útil.

Com relação ao rendimento da reação, foi realizada uma análise comparativa entre as áreas de pico dos componentes presentes nos produtos. Identificou-se o ponto com maior formação de hidrocarbonetos (reação 5) e, a partir dele, foi realizada a normalização dos resultados dos demais experimentos (com valores de rendimento de hidrocarbonetos variando de 2,56 a 36,29% em relação às áreas de picos da análise cromatográfica), tomando-o como referência. Além disso, visando uma melhor

visualização do comportamento relacionado à formação de gases, os rendimentos relativos da fração gasosa também foram incluídos na análise. Esses dados estão representados na Figura 54, que apresenta os rendimentos normalizados em relação à reação com a maior geração de hidrocarbonetos (reação 5), bem como a proporção de gases formados em cada condição avaliada.

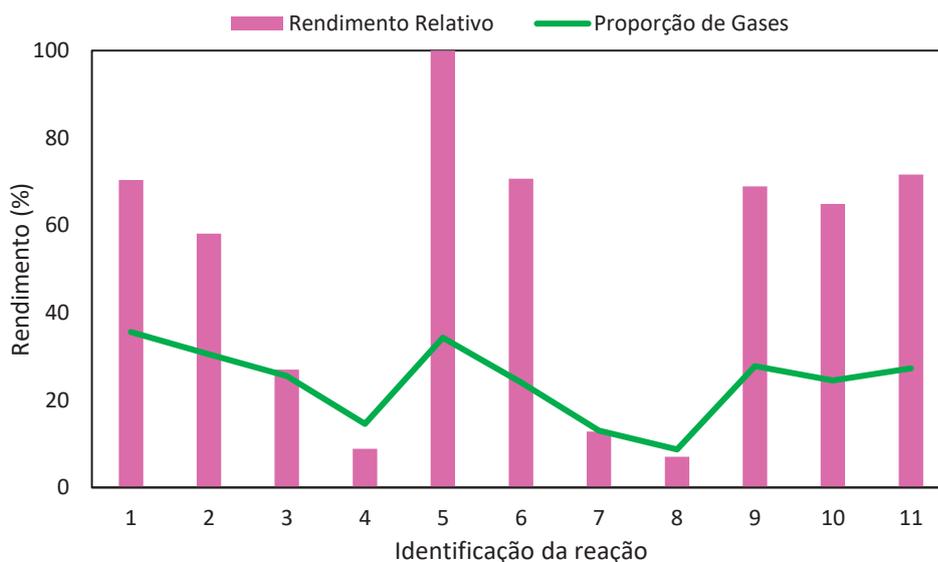


Figura 54 – Rendimentos de hidrocarbonetos (normalizados) e proporção de gases formados

Verifica-se a partir da análise que as reações 3, 4, 7 e 8 foram as que apresentaram menor rendimento. Estas reações foram as com menor quantidade de catalisador, indicando que este participa de forma crucial na reação de hidroprocessamento. O ponto referência para o rendimento (reação 5) evidencia que a melhor condição de reação ocorreu em 340 °C, 8% em massa de catalisador e um tempo de reação de 6 h.

Após identificar o comportamento do sistema em função das variações realizadas, verificou-se o potencial de reutilização do catalisador por meio da condução de cinco reações consecutivas utilizando o mesmo material catalítico. Nesse procedimento, o catalisador era diretamente filtrado do meio reacional, sem etapa de lavagem, sendo então inserido na reação subsequente ou armazenado em recipiente fechado até a próxima utilização. Foram realizadas duas reações por dia, totalizando três dias de testes. As condições empregadas foram: temperatura de 360 °C, 5% em massa de catalisador em relação ao óleo, agitação de 300 rpm e tempo

de reação de 2 h. O comportamento do catalisador ao longo dos ciclos pode ser observado na Figura 55.

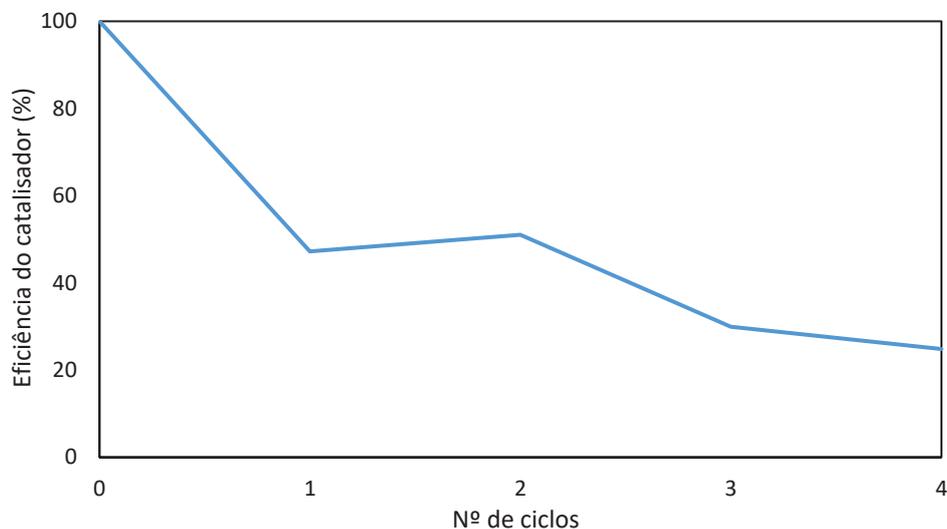


Figura 55 – Resultado do teste do número de ciclos do catalisador nas reações de hidroprocessamento

Percebe-se um rápido decaimento da atividade catalítica para a formação de hidrocarbonetos no primeiro ciclo, seguido de uma estabilidade relativa no segundo. Do segundo para o terceiro ciclo, observa-se uma nova queda acentuada, onde também já foi possível visualizar pequenas proporções de ácidos graxos insaturados (principalmente oleico). Embora no quarto ciclo a redução tenha sido mais suave, observou-se também uma proporção mais expressiva de ácidos insaturados e seus isômeros. Essa desativação foi atribuída à oxidação gradual do catalisador quando exposto ao ambiente durante o tratamento dos produtos e à deposição de compostos (ex: coque) formados durante a reação, os quais permaneceram aderidos ao material, dificultando o acesso à fase ativa e comprometendo sua atividade catalítica. A partir desses dados, conclui-se que estratégias para preservar a atividade do catalisador são de grande interesse. Uma possível abordagem para minimizar a perda de rendimento envolve a reativação do catalisador com hidrogênio após determinado número de ciclos (ex: após o segundo ciclo), o que pode contribuir para o aumento de sua vida útil.

Por fim, duas reações envolvendo o uso da borra de soja acidificada e hidrolisada foram realizadas nas condições de 360 °C, 8% de catalisador em massa em relação ao óleo, tempo de reação de 4 h e razão molar etanol/borra de 23:1

(Reação 1), proporção semelhante à utilizada nos testes com o ácido oleico, e 9:1 (Reação 2) para verificar o potencial de hidrogenação da matéria-prima residual proposta. Os resultados foram próximos, como pode se observar na Figura 56.

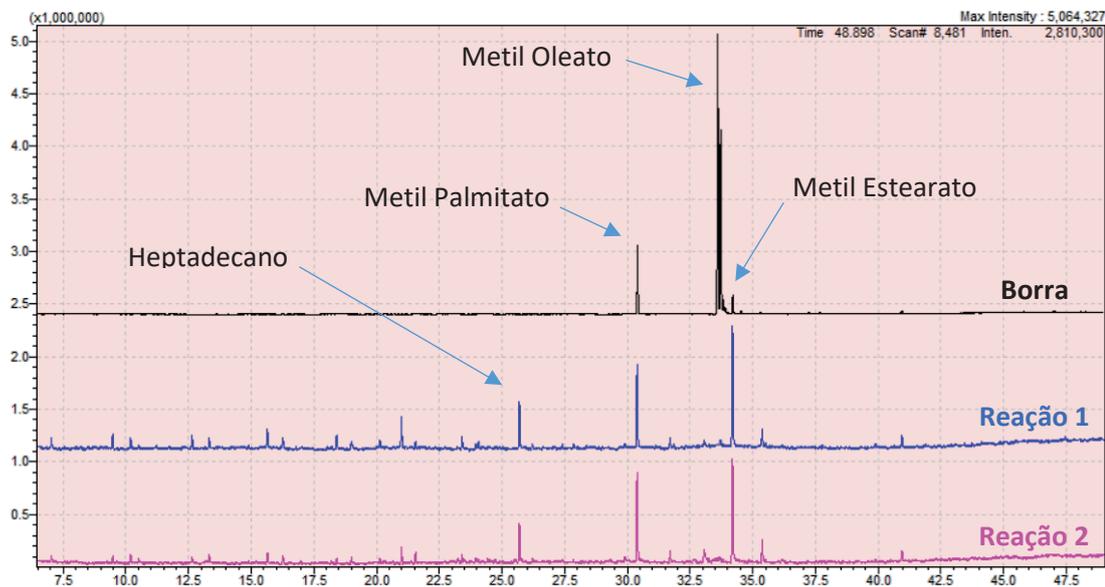


Figura 56 – Resultados das reações de hidroprocessamento com borra de soja acidulada e hidrolisada

Observa-se que houve uma saturação eficiente dos ácidos presentes na borra, com a formação do heptadecano como principal hidrocarboneto. Na análise cromatográfica, como também pode ser observado na Figura 56, foram identificados outros picos com tempos de retenção menores. Pelo banco de dados disponível no software, incluindo a NIST e outros institutos, os picos foram classificados como potenciais hidrocarbonetos; no entanto, os tempos de retenção não corresponderam aos padrões analisados de hidrocarbonetos menores, no caso o hexadecano e o pentadecano. Isso indica que tais picos podem estar relacionados a hidrocarbonetos de cadeia mais curta, ramificada ou, alternativamente, a demais compostos não identificados, os quais não estavam inicialmente presentes na matéria-prima.

Após a realização de todas as análises dos produtos obtidos a partir do planejamento fatorial, observou-se um rendimento inferior para os testes realizados em condições semelhantes às utilizadas nos experimentos com variação de temperatura entre 300 e 360 °C, conforme apresentado no início desta seção. Em uma das reações do planejamento, conduzida sob as mesmas condições dos testes iniciais, foi verificado um decaimento de 38% no rendimento de formação de hidrocarbonetos.

Essa variação foi atribuída à desativação do catalisador, possivelmente causada pelo contato com oxigênio presente nos frascos de armazenamento, que, apesar de terem volume reduzido para minimizar a presença de oxigênio, ainda permitiram alguma exposição ao gás.

Vale também ressaltar que as análises das amostras reagidas foram realizadas com uma frequência mensal, de acordo com a disponibilidade do equipamento. A primeira análise contemplou as amostras obtidas com variação crescente de temperatura. Já a segunda batelada de análises foi realizada apenas após a conclusão de todo o planejamento fatorial, incluindo os testes de reciclo e a reação com a borra de soja. Dessa forma, a desativação parcial do catalisador foi identificada somente ao final da segunda batelada de experimentos, o que impossibilitou a observação prévia desse fenômeno e, conseqüentemente, a realização de uma reativação catalítica antes da finalização dos testes.

Mesmo com o rendimento reduzido, os testes referentes ao planejamento fatorial ainda fornecem informações valiosas para este estudo. Ressalta-se que não foi observada uma desativação perceptível do catalisador ao longo dos experimentos do planejamento, uma vez que o primeiro ponto central foi realizado no início da sequência experimental, enquanto os dois últimos foram conduzidos apenas ao final e os resultados obtidos nesses pontos centrais não apresentaram diferenças significativas entre si, indicando estabilidade da atividade catalítica durante a execução do planejamento.

Com os resultados do planejamento, a análise de variância foi realizada. Os principais valores calculados estão presentes na Tabela 8, juntamente com a análise da significância de cada fator.

Tabela 8 – Resultados da análise de variância e avaliação da significância de cada fator

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>F&gt;F<sub>crítico</sub></b>
<b>Temperatura (T)</b>	11,30	1	11,30	7,52	Não
<b>Catalisador (C)</b>	976,35	1	976,35	650,10	Sim
<b>Tempo (t)</b>	70,68	1	70,68	47,06	Sim
<b>T.C</b>	55,46	1	55,46	36,93	Sim
<b>T.t</b>	0,35	1	0,35	0,24	Não
<b>C.t</b>	5,16	1	5,16	3,44	Não
<b>T.C.t</b>	14,29	1	14,29	9,51	Não
<b>Erro</b>	3,00	2	1,5	-	
<b>Curvatura</b>	229,83	1	229,83	153,01	Sim

Observa-se que os efeitos do catalisador, do tempo e da interação entre temperatura e catalisador são significativos. Verifica-se também que o sistema é melhor representado por um modelo quadrático, em detrimento de um modelo linear. Esses resultados estão em concordância com as observações experimentais, indicando que o catalisador é o fator de maior influência no processo.

Embora tenha sido previamente observado que a temperatura exerce influência relevante nos testes realizados entre 300 e 360 °C, verificou-se que, na faixa avaliada neste planejamento experimental (entre 340 e 360 °C), a temperatura isoladamente não apresenta efeito significativo, a não ser quando combinada com o catalisador. O tempo de reação também demonstrou ser um fator significativo, o que indica que o sistema ainda não atingiu o equilíbrio após 2 h de reação.

Para a obtenção dos termos das equações regredidas a partir dos fatores analisados, utilizou-se o método dos mínimos quadrados. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para a regressão linear e quadrática, com os respectivos erros associados a cada termo. Vale ressaltar que o termo quadrático pode ser considerado como qualquer um dos termos, uma vez que o quadrado será sempre o valor nulo (pontos centrais) ou unitário (todos com excessão dos pontos centrais).

Tabela 9 – Valores dos termos da equação linear e quadrática com o erro padrão de para cada termo

Termo	Coeficientes		Coeficientes	
	equação linear	Erro padrão	equação quadrática	Erro padrão
<b>Independente</b>	16,10	±1,61	24,85	±0,71
<b>Temperatura (T)</b>	-1,19	±1,88	-1,19	±0,43
<b>Catalisador (C)</b>	11,05	±1,88	11,05	±0,43
<b>Tempo (t)</b>	2,97	±1,88	2,97	±0,43
<b>T.C</b>	-2,63	±1,88	-2,63	±0,43
<b>T.t</b>	-0,21	±1,88	-0,21	±0,43
<b>C.t</b>	0,80	±1,88	0,80	±0,43
<b>T.C.t</b>	-1,34	±1,88	-1,34	±0,43
<b>(T ou C ou t)<sup>2</sup></b>	-	-	-8,75	±0,83

Com base na análise de significância realizada para cada fator por meio da ANOVA, obteve-se a equação linear e quadrática simplificadas, como mostra a Equação (17) e (18), respectivamente.

$$Y_{\text{reg}} = 16,10 + 11,05.C + 2,97.t - 2,63.(T.C) \quad (17)$$

$$Y_{\text{reg}} = 16,10 + 11,05.C + 2,97.t - 2,63.(T.C) - 8,75 X^2 \quad (18)$$

Onde X pode assumir qualquer um dos fatores sem interação.

De forma a visualizar a adequabilidade dos modelos, a Figura 57 foi construída de forma a melhor verificar a sua aproximação do sistema quando simplificadas e não simplificadas tanto para o modelo linear (esquerda) como para o quadrático (direita).

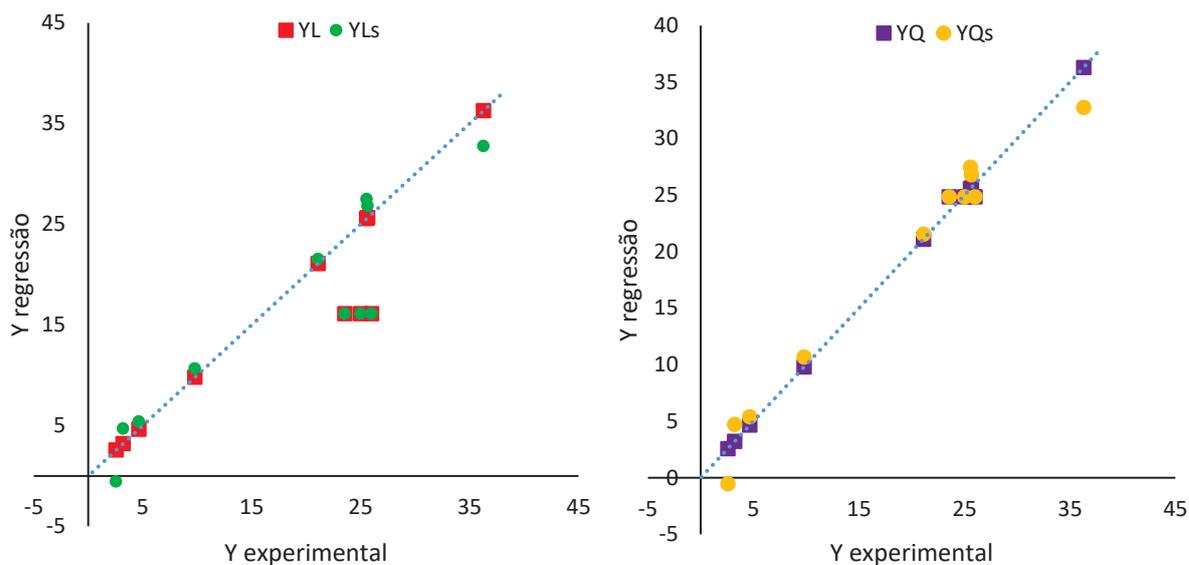


Figura 57 – Ajuste do modelo linear (esquerda) e quadrático (direita) considerando equação completa e simplificada para cada modelo

Os termos  $Y_L$  e  $Y_{Ls}$  representam o ajuste linear do modelo completo e do modelo simplificado (com apenas as variáveis significativas), respectivamente. Da mesma forma,  $Y_Q$  e  $Y_{Qs}$  referem-se ao ajuste quadrático do modelo completo e simplificado, respectivamente.

Observa-se no ajuste linear que a previsão dos resultados, com exceção dos pontos centrais, apresentou bom ajuste, porém, ao considerar os pontos centrais, tal ajuste não foi suficiente para uma boa previsão dos resultados. Comparando-se os dois modelos, verifica-se que mesmo o modelo quadrático simplificado apresentou um ajuste superior ( $R^2 = 0,97$ ) em comparação ao modelo linear completo ( $R^2 = 0,82$ ), evidenciando a relevância do termo quadrático para a qualidade do ajuste. Vale ressaltar também que o modelo quadrático completo apresentou  $R^2$  superior a 0,997, demonstrando a excelente adequação do modelo, bem como a ainda satisfatória performance do modelo simplificado.

Por fim, um teste complementar realizado com diferentes velocidades de agitação (200, 300 e 400 rpm) demonstrou variações mínimas nos resultados, semelhantes àquelas observadas entre os próprios pontos centrais do planejamento. Isso indica que a agitação de 300 rpm adotada foi adequada para garantir uma eficiente transferência de massa e homogeneização do sistema avaliado.

Portanto, por meio das reações realizadas, dos resultados obtidos e do planejamento fatorial aplicado, foi possível identificar as principais variáveis influentes

no resultado do sistema, compreender o comportamento do modelo e, sobretudo, evidenciar a importância e o potencial do etanol como doador de hidrogênio. Os resultados obtidos neste estudo reforçam a eficiência e a relevância do etanol como um doador de hidrogênio em sistemas com elevada demanda desse gás, contribuindo significativamente para a formação de hidrocarbonetos sustentáveis. Além disso, por ser uma fonte renovável e ambientalmente amigável, o etanol se apresenta como uma alternativa promissora ao hidrogênio de origem fóssil, favorecendo o desenvolvimento de rotas mais limpas e economicamente viáveis para a produção de combustíveis e outros compostos de alto valor agregado que dependem de processos de hidrogenação.

#### 4.5 SIMULAÇÃO SIMPLIFICADA E COMPARAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOQUEROSENE UTILIZANDO HIDROGÊNIO FÓSSIL E ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO DE ZINCO

(Conteúdo da seção publicado na revista Brazilian Journal of Petroleum and Gas com o trabalho sob título: “Simulation and Economic Feasibility Analysis of Bio-Jet Fuel Production Process Using Non-Fossil Hydrogen Obtained From Metallic Zinc Oxidation” (2025))

As reações realizadas ao longo deste estudo tiveram como principal objetivo promover a hidrogenação, associada à geração de um hidrogênio mais limpo, como alternativa para a obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis. Nos testes envolvendo o uso de etanol, observou-se uma maior eficiência do sistema na presença desse composto, indicando sua relevância para a promoção de uma hidrogenação mais eficiente. No entanto, nos ensaios com zinco, identificou-se uma limitação nas condições operacionais, que restringiu tanto a geração de hidrogênio quanto a eficiência do processo de hidrogenação.

Uma alternativa possível, porém não testada experimentalmente, envolve a geração de hidrogênio a partir da oxidação do zinco metálico em um processo separado da hidrogenação. Essa estratégia permitiria otimizar, de forma independente, as condições oxidativas para o zinco e as condições ideais para a hidrogenação do óleo, potencializando a eficiência geral do sistema.

Tal proposta foi realizada através de uma simulação via Aspen Plus® V10. A simulação foi dividida em duas partes, uma referente ao processo para a geração de

hidrogênio, e outra para a reação de hidroprocessamento. Uma vez que não foram obtidos dados experimentais com a utilização de hidrogênio comercial, foram utilizados dados cinéticos presentes na literatura para a hidrogenação (Zhang et al., 2014). Já para a geração de hidrogênio, também foi adotada uma cinética disponível na literatura (Ma e Zachariah, 2010), porém com a validação dos resultados obtidos experimentalmente nesse estudo quando utilizada apenas a água e zinco nos testes iniciais (sem ácido oleico presente).

Embora o processo de hidrotratamento pela rota HEFA escolhida ocorra em condições de alta pressão (condições cinéticas obtidas da literatura de 375 °C e 90 bar), a escolha do modelo termodinâmico foi baseada na capacidade de ajuste aos dados cinéticos disponíveis na literatura. Dentre os modelos avaliados, incluindo alternativas comumente utilizadas para altas pressões (como SRK, PR ou modelos cúbicos com correção de atividade), o modelo NRTL apresentou o melhor desempenho na simulação, especialmente na representação da não idealidade do sistema multicomponente.

Considerando ainda que a mistura envolve componentes polares e apolares (ácidos graxos, hidrocarbonetos e água), com forte desvio da idealidade, a capacidade do NRTL de representar interações específicas entre moléculas justificou sua aplicação, mesmo em regime de alta pressão. Além disso, sua utilização é recorrente em estudos que envolvem a simulação de processos de hidrotratamento e biocombustíveis (Barbera et al., 2020), incluindo a HEFA (Vela-García et al., 2021). Apenas para a corrente contendo hidrogênio pressurizado, o modelo foi alterado para PSRK, por apresentar melhor adequação ao comportamento da fase gasosa pura sob alta pressão.

Antes da construção da simulação, a cinética de ambos os processos foi avaliada: a da geração de hidrogênio, com base em dados experimentais obtidos em laboratório, e a do hidroprocessamento, por meio da regressão fornecida pelo *software*. Os resultados de conversão para a geração de hidrogênio mostraram-se condizentes com os dados experimentais. Para o hidroprocessamento, foi construído um gráfico da fração mássica de cada componente do processo em função do tempo de reação, conforme apresentado no estudo de referência. A Figura 58 apresenta a comparação entre os dados experimentais reportados na literatura e os valores simulados via Aspen Plus®.

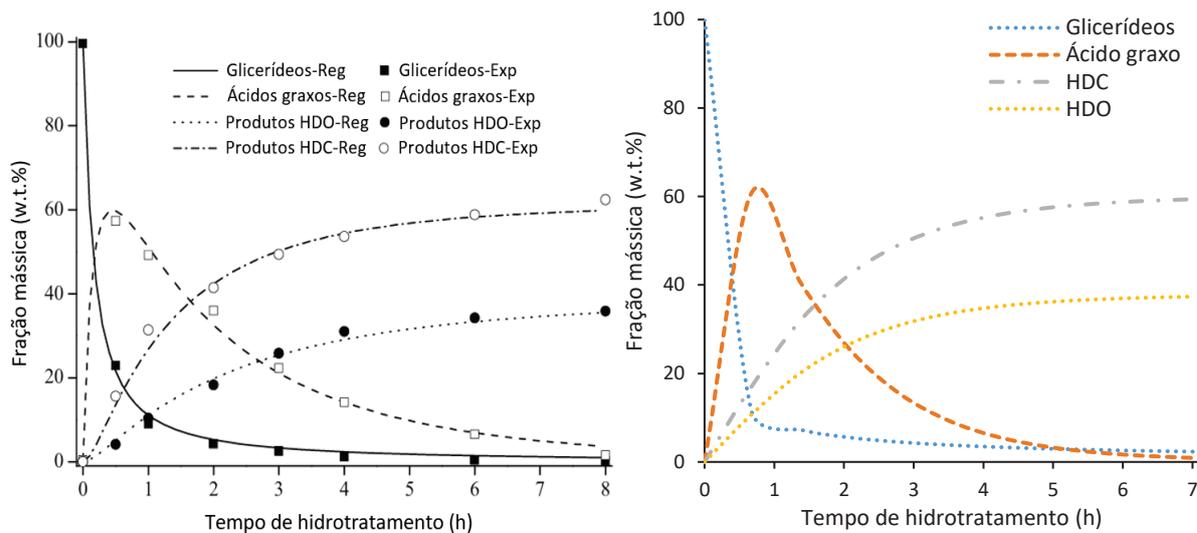


Figura 58 – Comparação entre a cinética disponível na literatura (adaptada de Zhang et al. (2014)), com pontos experimentais (Exp) e a regressão (Reg) à esquerda, e a simulada via Aspen Plus à direita.

Observa-se que os dados simulados apresentaram, de modo geral, um comportamento semelhante ao reportado pelo autor, com as reações de descarboxilação (HDC) e hidrodessoxigenação (HDO) ocorrendo em proporções compatíveis com as observadas no estudo de referência. De forma a traduzir essa adequabilidade à valores numéricos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi calculado para cada componente do sistema: glicerol (0,983), ácido graxo (0,986), produto de HDC (0,999) e produto de HDO (0,976). Esses valores indicam uma boa representatividade dos dados simulados, com melhor desempenho na predição dos produtos de HDC e menor precisão para os produtos de HDO. Destaca-se ainda que a taxa de consumo do ácido graxo foi ligeiramente superior à reportada no estudo de referência. Em virtude dos valores dos coeficientes de determinação obtidos e o comportamento geral observado, considera-se que a simulação reproduziu satisfatoriamente o sistema para os fins propostos.

Conforme mencionado anteriormente, a simulação do processo foi dividida em duas etapas: uma referente à geração de hidrogênio por meio da oxidação do zinco metálico, e outra voltada ao hidrocessamento do material oleoso pela rota HEFA. A representação do processo completo, com a indicação clara dessas duas etapas, pode ser visualizada na Figura 59.

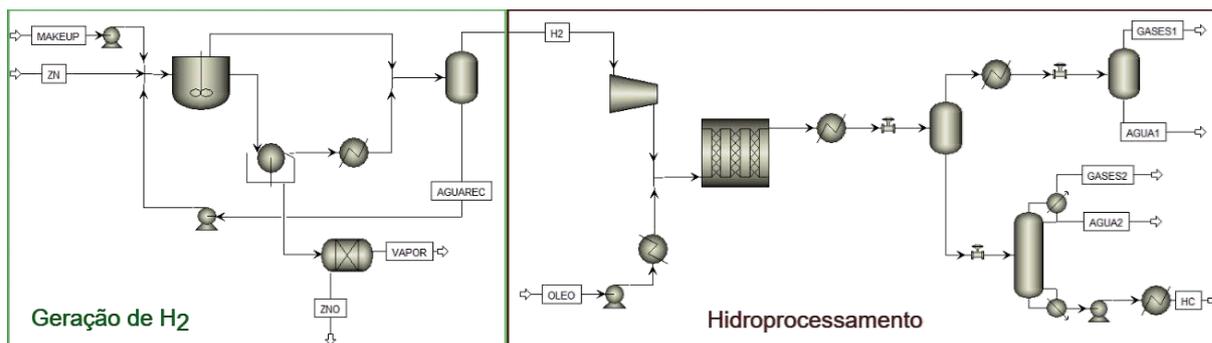


Figura 59 – Simulação de uma unidade de geração de hidrogênio e hidrocessamento para obtenção de bioquerosene de aviação

Na unidade de geração de  $H_2$  (contorno em verde), o processo tem início no reator onde ocorre a oxidação do zinco metálico em meio aquoso à  $220\text{ }^\circ\text{C}$  e aproximadamente 24 bar (autógena). A cinética utilizada foi a proposta por Ma e Zachariah (2010) readaptada para as condições testadas em laboratório. A fase gasosa é extraída pela parte superior do reator, enquanto a fase líquida, composta essencialmente por água e óxido de zinco, é removida por uma segunda saída. O produto gasoso, constituído principalmente por hidrogênio e vapor d'água, é direcionado a um tanque flash para a separação das fases. Os demais produtos do reator são inicialmente conduzidos a um sistema de filtração, no qual o óxido de zinco é removido e posteriormente seco. A corrente líquida, por sua vez, é encaminhada ao tanque flash para a eliminação de possíveis traços residuais de hidrogênio. A saída líquida do tanque flash é reciclada ao reator de geração de hidrogênio, enquanto a fase gasosa é comprimida e direcionada ao processo de hidrogenação.

Na unidade de hidrocessamento foram realizados dois testes, no primeiro teste foi utilizado hidrogênio comercial (relevante para a análise econômica realizada posteriormente), no segundo teste foi utilizado o hidrogênio proveniente da unidade de geração de  $H_2$ . Nesta etapa, o hidrogênio comprimido e o óleo são direcionados ao reator de hidrocessamento. Os produtos gerados são encaminhados em seguida a um tanque flash para a remoção do excesso de gases e vapor d'água. A corrente de topo deste flash é conduzida a uma segunda unidade de separação, com o objetivo de remover a umidade remanescente. Já a corrente do fundo do primeiro flash segue para uma coluna de destilação operando sob vácuo, a qual permite a separação da pequena fração de gases ainda presentes (coletados no topo do condensador parcial) e da umidade residual (fração líquida do condensador), resultando no biocombustível final como produto de fundo da coluna.

Após a adição dos equipamentos e condições para a simulação, foi realizada a otimização através da análise energética do sistema proposto. Foi identificado que a adição de três trocadores de calor para aproveitamento energético seria adequada de modo a promover elevada redução no gasto energético sem aumento expressivo dos custos. Como é possível visualizar na Tabela 10, uma redução de 73% no gasto energético foi possível para a unidade de hidrocessamento (sem considerar a unidade de geração de H<sub>2</sub>), enquanto para a unidade completa (geração de H<sub>2</sub> e hidrocessamento) essa redução foi de 91%.

Da mesma forma que a análise energética foi realizada para o sistema, uma análise das emissões relativas ao uso das utilidades no processo também foi verificada. Tanto para a unidade de hidrocessamento isoladamente, como para a unidade completa, foram conduzidas análises de emissões tipo *gate-to-gate*. Os resultados demonstraram elevada redução de emissão em ambos os casos, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise energética e de emissões do processo proposto

<b>Simulação Hidrocessamento</b>				
	Sem aproveitamento	Máxima redução	Com uso de 3 trocadores	% de redução com 3 trocadores
<b>Gasto energético (kJ/s)</b>	712,5	78,2	191,6	73,1
<b>Emissão de CO<sub>2</sub> eq (kg/kg H<sub>2</sub>)</b>	4,48	0,29	1,04	76,8
<b>Custo energético (USD/ano)</b>	37058	2382	8330	77,5
<b>Simulação Geração de H<sub>2</sub> + Hidrocessamento</b>				
	Sem aproveitamento	Máxima redução	Com uso de 3 trocadores	% de redução com 3 trocadores
<b>Gasto energético (kJ/s)</b>	9066,7	650,2	778,7	91,4
<b>Emissão de CO<sub>2</sub> eq (kg/kg H<sub>2</sub>)</b>	58,71	3,10	3,98	93,2
<b>Custo energético (USD/ano)</b>	388791	21715	27694	92,9

Observa-se que, tanto na simulação do hidroprocessamento isolado quanto no sistema completo, o uso de três trocadores de calor para aproveitamento energético foi suficiente para promover uma redução significativa no consumo de utilidades do processo e, conseqüentemente, nas emissões de CO<sub>2</sub> equivalente. Além disso, verifica-se que a unidade de hidroprocessamento gera uma emissão de aproximadamente 1 kgCO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub>, enquanto a unidade de geração de H<sub>2</sub> gera aproximadamente 3 kgCO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub>, portanto percebe-se que a unidade de geração de hidrogênio contribui de forma mais expressiva para as emissões de gases de efeito estufa em comparação à simulação sem essa etapa. No entanto, ao se considerar a unidade de hidroprocessamento com uso de hidrogênio proveniente de fontes fósseis, cuja emissão varia entre 7,5 e 13 kgCO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub>, conforme Incer-Valverde et al. (2023), a emissão média de CO<sub>2</sub> equivalente obtida para esse processo se eleva para aproximadamente 11,3 kg de CO<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub> (emissão do H<sub>2</sub> fóssil e hidroprocessamento).

A avaliação das emissões totais de gases de efeito estufa para a unidade incluindo a geração de hidrogênio indicou um valor inferior a 4 kg CO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub>, caracterizando um processo com impacto ambiental significativamente reduzido em comparação ao uso de hidrogênio de origem fóssil, e cujos valores são compatíveis com os associados ao hidrogênio azul ou turquesa (Incer-Valverde et al., 2023). A Figura 60 mostra os valores esperados de emissão de CO<sub>2</sub> equivalente em função da origem do hidrogênio separado por cores. Vale ressaltar que os valores de emissão para os processos de geração de H<sub>2</sub> envolvendo o uso da rede elétrica do país a ser considerado podem sofrer variações em função da matriz energética utilizada.

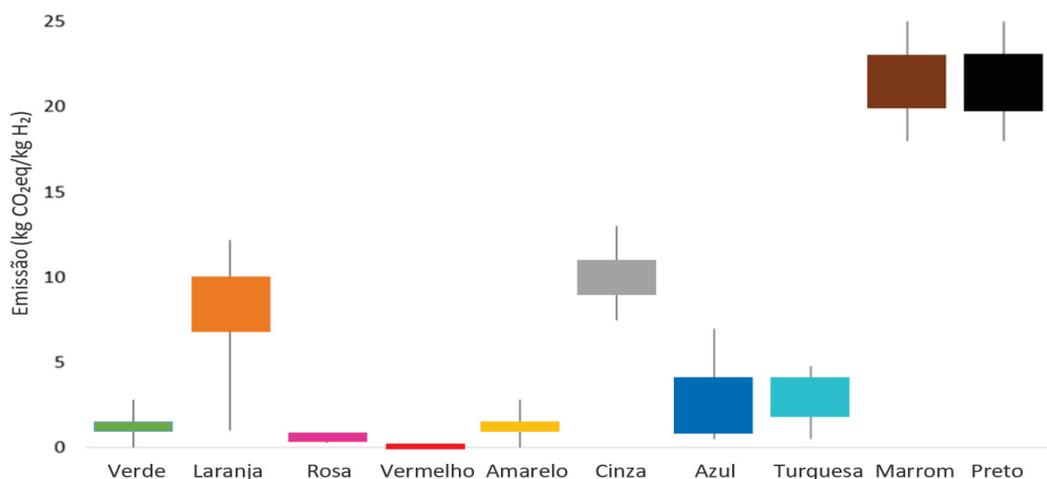


Figura 60 – Emissões médias de CO<sub>2</sub> equivalente em relação à fonte de geração de H<sub>2</sub> por cor.

Adaptado de: Incer-Valverde et al. (2023)

Sendo que a atribuição da cor verde é referente ao hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis; a cor laranja ao hidrogênio produzido a partir de resíduos utilizando diferentes tecnologias (pirólise, catálise por micro-ondas e foto-reforma); a cor rosa ao hidrogênio produzido por eletrólise da água utilizando energia nuclear; a cor vermelha ao H<sub>2</sub> produzido pela separação catalítica da água em altas temperaturas, utilizando o calor e o vapor gerados em usinas nucleares; a cor amarela ao H<sub>2</sub> produzido a partir de energia solar; a cor cinza ao H<sub>2</sub> produzido a partir de combustíveis fósseis pela reforma a vapor do gás natural; a cor azul ao H<sub>2</sub> produzido a partir da reforma a vapor do gás natural combinado com a captura e o armazenamento de carbono; a cor turquesa ao H<sub>2</sub> produzido a partir da pirólise do metano; as cores marrom e preta ao H<sub>2</sub> produzido a partir da gaseificação do carvão betuminoso (preto) e linhito (marrom).

Adicionalmente, o processo de produção de ZnO proposto neste estudo apresentou desempenho ambiental superior às rotas convencionais descritas por Allen et al. (2010), com redução estimada de 93% nas emissões de CO<sub>2</sub> equivalente. Tal diferença está associada ao fato de que, nos processos tradicionais, a produção de ZnO demanda aquecimento do forno a temperaturas entre 900 e 1100 °C, geralmente via queima de carvão. Estima-se o consumo de 0,54 kg de carvão por kg de zinco processado, o que, considerando um fator de emissão de 2,9 kg CO<sub>2</sub>eq/kg de carvão (Allen et al., 2010), resulta em aproximadamente 1,58 kg CO<sub>2</sub>eq/kg Zn.

Por outro lado, considerando apenas a etapa simulada de geração de hidrogênio no presente estudo, as emissões correspondem a cerca de 3 kg CO<sub>2</sub>eq/kg H<sub>2</sub>, o que representa, para cada quilograma de Zn convertido, uma emissão estimada de apenas 0,1 kg CO<sub>2</sub>eq/kg Zn.

Por fim, em relação à análise econômica, considerando uma base de produção de 360 mil m<sup>3</sup>/ano de bioQAV, volume equivalente a aproximadamente 5% do mercado nacional de QAV em 2023, a unidade de geração de hidrogênio via oxidação de zinco apresenta um tempo de retorno do investimento estimado em 3,2 anos, desconsiderando a comercialização do hidrogênio gerado. Quando se considera a venda do hidrogênio ao preço de mercado equivalente ao do hidrogênio cinza, esse tempo é reduzido para cerca de 3 anos.

Ao se avaliar todo o processo, desde a geração de hidrogênio até a produção final do bioquerosene, estima-se um tempo de retorno de aproximadamente 6 anos, assumindo-se um preço de comercialização do querosene de USD 0,69/L (IATA,

2024) e utilizando os preços médios de mercado do zinco metálico e do óxido de zinco referentes ao último trimestre de 2023.

Portanto, verifica-se que a adoção de um sistema integrado com geração de hidrogênio por oxidação de zinco, operando de forma independente da etapa de hidrogenação, apresenta vantagens técnicas, ambientais e econômicas relevantes. Além de possibilitar a produção de um co-produto de alto valor agregado, o óxido de zinco, por meio de uma rota que opera em temperaturas mais amenas, o sistema também permite maior flexibilidade operacional na etapa de hidrocessamento, possibilitando a seleção de condições otimizadas para maximização do desempenho do processo.

## 5 CONCLUSÃO

Este estudo abordou diferentes etapas para a obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis, com ênfase na produção de bioquerosene de aviação, englobando desde a síntese da zeólita beta e catalisador até a avaliação da geração de hidrogênio por duas rotas distintas (utilizando zinco metálico e etanol) e sua aplicação em reações de hidrogenação.

Com relação à síntese do catalisador, este apresentou estrutura mesoporosa e área superficial média de 368 m<sup>2</sup>/g. A síntese do suporte (área superficial de 418 m<sup>2</sup>/g) se mostrou sensível em temperaturas superiores a 160 °C, formando outros tipos de estrutura cristalina. O tempo de reação também foi considerado um fator importante, onde foi necessário um tempo mínimo de reação de 2 dias para a formação da fase desejada. A metodologia e proporção Si/Al, por sua vez, demonstraram influências sutis na formação da zeólita. A impregnação do catalisador com níquel mostrou-se eficiente, conforme evidenciado pelas análises de EDS e MEV, que indicaram uma proporção de níquel próxima à esperada e uma dispersão aparentemente uniforme na superfície do material.

Nas reações com zinco metálico, obteve-se uma conversão de ácido oleico de 56% em condições amenas (220 °C e 25 bar), mesmo na ausência de catalisador. O sistema demonstrou forte dependência da temperatura e da presença de etanol, que atuou como solvente, possibilitando melhor contato entre as fases presentes na reação.

Nos testes com etanol como doador de hidrogênio, verificou-se expressiva melhora na eficiência do processo em comparação com outros trabalhos envolvendo o uso de hidrogênio comercial, ácido oleico e o mesmo catalisador, obtendo-se uma redução da temperatura de hidrogenação para a conversão completa de ácido oleico de 425 °C para 300 °C quando utilizado etanol como doador de hidrogênio. Vale ressaltar que esse componente também contribuiu para a desoxigenação dos produtos e para aumentar a sustentabilidade do processo. Com relação ao planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com três pontos centrais, os resultados demonstraram que a quantidade de catalisador foi o fator mais significativo na conversão, seguido pelo tempo de reação e pela interação temperatura-catalisador. Embora a temperatura tenha demonstrado importância na faixa de 300 a 360 °C, sua influência se mostrou menos significativa quando analisada de forma mais restrita entre 340 e 360 °C.

Modelos lineares e quadráticos foram testados com base na ANOVA e no planejamento realizados, e o modelo quadrático simplificado apresentou melhor ajuste ( $R^2 = 0,97$ ) que o linear completo ( $R^2 = 0,82$ ), reforçando a importância de se considerar termos de segunda ordem em sistemas complexos.

A simulação do processo integrado demonstrou a viabilidade da geração de hidrogênio por oxidação de zinco, com emissões de  $\text{CO}_2\text{eq}$  inferiores a  $4 \text{ kg/kg H}_2$ , significativamente menores do que com o uso do hidrogênio fóssil (média de  $11,3 \text{ kg/kg H}_2$ ). A produção de  $\text{ZnO}$  também se mostrou ambientalmente vantajosa, com redução de 93% nas emissões em comparação a rotas convencionais. Na análise econômica, estimou-se um tempo de retorno de 3 anos para a unidade de geração de hidrogênio e de 6 anos para o processo completo, considerando uma produção anual de  $360 \text{ mil m}^3$  de bioQAV, destacando a viabilidade econômica do mesmo.

Em resumo, o catalisador Ni/zeólita beta sintetizado apresentou desempenho relevante nas etapas de geração de hidrogênio e nas reações de hidrogenação. As duas abordagens avaliadas para a geração de hidrogênio (oxidação de zinco metálico em água e uso de etanol supercrítico) demonstraram boa eficiência para a formação do gás. Nas reações de hidrogenação, o sistema com o zinco apresentou eficiência reduzida em relação ao uso de etanol supercrítico, embora operasse sob condições amenas e sem a necessidade de catalisador. As reações com o uso de etanol supercrítico mostraram resultados promissores, promovendo maior conversão e desoxigenação dos compostos oleosos. Adicionalmente, a simulação do processo integrado apontou viabilidade técnico-econômica e emissões de  $\text{CO}_2\text{eq}$  inferiores em comparação às das rotas convencionais, destacando o potencial do zinco metálico como doador de hidrogênio e reforçando a relevância de rotas mais limpas, seguras e economicamente competitivas para a produção de hidrocarbonetos renováveis.

Portanto, este estudo contribuiu significativamente para evidenciar a viabilidade técnica do sistema proposto, integrando desde a síntese do suporte catalítico até a avaliação de rotas alternativas de geração e uso de hidrogênio. Foi destacado o papel central do etanol como doador de hidrogênio renovável e eficiente, bem como o potencial do desenvolvimento de rotas mais limpas e seguras para a produção de hidrocarbonetos sustentáveis e de alto valor agregado.

## PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- Artigo publicado na revista Angolan Industry and Chemical Engineering Journal com o trabalho sob título: “Optimization of Esterification Reaction Conditions Through the Analysis of the Main Significant Variables” (2021);
- Apresentação oral no workshop virtual Research Across Borders com o trabalho sob título: “Esterification of Fatty Acids Analysis Using Different Water Concentrations: Simulation and Economic Evaluation of Biodiesel Production from Waste Oil” (2021);
- Apresentação na forma oral no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ com o trabalho sob título: “An Overall Analysis of Biodiesel Production Process From Acid Oil Using Methanol and Ethanol” (2021);
- Apresentação na forma de E-pôster no 15th International Conference on Chemical and Process Engineering (ICHEAP15) com o trabalho sob título: “Reaction Analysis and Simulation of Fatty Esters Production from Acid Oil Using a Hybrid Process” (2021);
- Artigo publicado na revista Chemical Engineering Transactions com o trabalho sob título: “Reaction Analysis and Simulation of Fatty Esters Production from Acid Oil Using a Hybrid Process” (2021);
- Aceite de trabalho para apresentação na forma de E-poster no evento I Web Encontro Nacional De Engenharia Química (WENDEQ) com o trabalho sob título: “Simulação e otimização do processo de produção de bioquerosene de aviação através de rota single-step e com uso de matéria-prima residual” (co-autora, 2021);
- Apresentação de E-poster no evento Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering com o trabalho sob título: “Process optimization and evaluation of the use of different alcohols for improved biodiesel production” (2021);
- Revisão de 2 artigos para a revista Biofuels, Bioproducts and Biorefining em 2021;
- Apresentação oral no International Conference on Biomass (IConBM22) com o trabalho sob título: “Reutilization of Crude Glycerol in a Circular Biodiesel Production Process” (2022);
- Artigo publicado na revista Chemical Engineering Transactions com o trabalho sob título: “Reutilization of Crude Glycerol in a Circular Biodiesel Production Process” (2022);

- Apresentação oral na Reunião Anual de Avaliação 2022/2023 – RAA 2022/2023 dos Programas de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2023);
- Artigo publicado na revista Chemical Engineering Transactions com o trabalho sob título: “Simulation and Optimization of Biojet Fuel Production through Single-Step Route and Residual Raw Material” (2023);
- Apresentação de E-pôster no 3º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação com o trabalho sob título: “Uso de zinco metálico para a geração de hidrogênio e hidrogenação de ácidos graxos na produção de biocombustíveis sustentáveis” (2024);
- Apresentação de pôster no 12º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás com o trabalho sob título: “Simulação e Análise da Viabilidade Econômica do Processo de Produção de Bioquerosene Utilizando Hidrogênio Não Fóssil Obtido a Partir da Oxidação do Zinco Metálico” (2024);
- Artigo publicado na revista Brazilian Journal of Petroleum and Gas com o trabalho sob título: “Simulation and Economic Feasibility Analysis of Bio-Jet Fuel Production Process Using Non-Fossil Hydrogen Obtained from Metallic Zinc Oxidation” (2025);
- Artigo publicado na revista Biofuels, Bioproducts & Biorefining com o trabalho sob título: “Hydrogenation of acid oils with in situ hydrogen generation for biofuel production” (2025);

### **ARTIGOS ACEITOS E PUBLICADOS AO LONGO DO DOUTORADO**

- Artigo publicado na revista Angolan Industry and Chemical Engineering Journal com o trabalho sob título: “Optimization of Esterification Reaction Conditions Through the Analysis of the Main Significant Variables” (2021). Link: Optimization of Esterification Reaction Conditions Through the Analysis of the Main Significant Variables | Angolan Industry and Chemical Engineering Journal.
- Artigo publicado na revista Chemical Engineering Transactions com o trabalho sob título: “Reaction Analysis and Simulation of Fatty Esters Production from Acid Oil Using a Hybrid Process” (2021). Link: CET Volume 86.
- Artigo publicado na revista Chemical Engineering Transactions com o trabalho sob título: “Reutilization of Crude Glycerol in a Circular Biodiesel Production Process” (2022). Link: 075.pdf.

- Artigo publicado na revista *Chemical Engineering Transactions* com o trabalho sob título: “Simulation and Optimization of Biojet Fuel Production through Single-Step Route and Residual Raw Material” (2023). Link: CET vol 99. Conteúdo: Nesse trabalho, realizou-se a simulação e otimização da produção de bioquerosene via rota HEFA, utilizando óleo ácido de soja e um processo em etapa única com menor consumo de hidrogênio. Foram também avaliadas diferentes condições de operação no reator, além de análises de integração energética, emissões de CO<sub>2</sub> e viabilidade econômica do processo.
- Artigo publicado na revista *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* com o trabalho sob título: “Simulation and Economic Feasibility Analysis of Bio-Jet Fuel Production Process Using Non-Fossil Hydrogen Obtained from Metallic Zinc Oxidation” (2025). Link: <http://dx.doi.org/10.5419/bjpg2025-0005>. Conteúdo: Nesse trabalho, simulou-se a produção de bioquerosene utilizando hidrogênio renovável gerado pela oxidação de zinco em água. O processo, modelado no Aspen Plus® V10, opera em condições brandas (220 °C, 24 bar), produzindo bioquerosene e ZnO como coproduto. A análise de emissões e a análise econômica realizadas demonstraram que a proposta apresenta baixo impacto ambiental e viabilidade econômica, configurando-se como uma rota sustentável e competitiva para combustíveis de aviação.
- Artigo publicado na revista *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* com o trabalho sob título: “Hydrogenation of acid oils with in situ hydrogen generation for biofuel production” (2025). Link: <http://doi.org/10.1002/bbb.2807>. Conteúdo: Este estudo propôs uma rota sustentável para a hidrogenação de óleos ácidos, utilizando geração de hidrogênio in situ por meio da oxidação de zinco em meio aquoso e do uso de etanol em condições supercríticas. Foram realizados experimentos para otimizar tanto a geração de hidrogênio quanto a subsequente hidrogenação de ácidos graxos, empregando catalisadores de baixo custo e condições mais brandas. Vale também ressaltar que o processo foi desenvolvido com foco na redução da dependência de hidrogênio fóssil, bem como na melhoria da sustentabilidade ambiental e econômica do processo.

## PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

- Realizar testes semelhantes ao que foi realizado nesse trabalho com o zinco utilizando outros metais;
- Realizar o teste de reuso do catalisador com a lavagem do catalisador e pós reativação do mesmo;
- Testar catalisadores bimetálicos para a hidrogenação com etanol supercrítico;
- Avaliar diferentes suportes catalíticos, bem como variações de acidez;
- Verificar viabilidade técnica para a redução do catalisador in situ ou com o próprio etanol supercrítico;
- Realizar reações comparativas usando hidrogênio comercial sob condições semelhantes;
- Realizar planejamento de experimentos utilizando a borra de soja acidulada e hidrolisada;
- Obter cinética da reação de hidrogenação da borra com etanol supercrítico;
- Elaborar simulação visando a obtenção de hidrocarbonetos sustentáveis, utilizando dados cinéticos obtidos a partir de reações com etanol em condições supercríticas;

## REFERÊNCIAS

ABEAR. O Setor Aéreo em Dados e Análises - Panorama 2020. ABEAR - Assoc Bras Das Empres Aéreas 2021:64.

ABIOVE - Gerencia de Economia. Brasil - Complexo Soja 2021:1.

Allen DT, Murphy C, Rosselot KS, Watson S, Miller J, Ingham J, et al. Characterizing the Greenhouse Gas Footprints of Aviation Fuels from Fischer-Tropsch Processing. Austin: 2010.

Almeida L. ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA DO ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURA. 2016.

Alves CM, Valk M, Jong S de, Bonomi A, Wielen LAM van der, Mussatto SI. Techno-economic assessment of biorefinery technologies for aviation biofuels supply chains in Brazil. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2016;11:67–91. <https://doi.org/10.1002/bbb>.

Amidi M, Salehi E. ZIF-8 derived porous carbon/ZnO as an effective nanocomposite adsorbent for removal of acetic acid. *Korean J Chem Eng* 2023;40:2384–95. <https://doi.org/10.1007/s11814-023-1492-1>.

AOCS. Physical and Chemical Characteristics of Oils , Fats , and Waxes Third Edition David Firestone , Editor. 2013.

AOCS. Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids. *Off Methods Recomm Pract Am Oil Chem Soc* 1997:2.

Araújo AM, Aderaldo MBB, Freitas AGA de, Malveira J de Q, Rios MA de S. BORRA ÁCIDA DO PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE SOJA: PROCESSOS REACIONAIS E CARACTERIZAÇÕES, Editora Edgard Blucher, Ltda.; 2016, p. 667–73. <https://doi.org/10.5151/engpro-eneeamb2016-er-008-4991>.

Araújo CR, Vicência C, Garrido S, Marcus J, Moraes G, Costi S, et al. Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos. . XII SEPA - Semin Estud Produção Acadêmica 2013:40–57.

Armstrong J. O futuro do voo é menor, local e mais descentralizado? 2021. <https://ee-ip.org/pt/article/o-futuro-do-voo-e-menor-local-e-mais-descentralizado-5911> (accessed August 9, 2022).

ATAG. Producing sustainable aviation fuel : Aviation: Benefits Beyond Borders 2020. <https://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/climate-action/sustainable-aviation-fuel/producing-sustainable-aviation-fuel/> (accessed September 28, 2022).

Autthanit C, Jantasee S, Liewchalermwong J, Thubthun N, Jadsadajerm S, Praserttham P, et al. Enhancing ethanol dehydration through optimized WO<sub>3</sub> loading on activated carbon and montmorillonite clay catalysts. *Carbon Resour Convers*

2025;8:100303. <https://doi.org/10.1016/J.CRCON.2025.100303>.

Axelsson L, Franzén M, Ostwald M, Berndes G, Lakshmi G, Ravindranath NH. Perspective: *Jatropha* cultivation in southern India: Assessing farmers' experiences. *Biofuels*, *Bioprod Biorefining* 2012;6:246–56. <https://doi.org/10.1002/bbb>.

Aziz F, Warsi AZ, Somaily HH, Din MI, Sabeeh H, Warsi MF, et al. Zinc oxide-tungsten oxide (ZnO-WO<sub>3</sub>) composite for solar light-assisted degradation of organic dyes. *Korean J Chem Eng* 2023;40:1497–509. <https://doi.org/10.1007/S11814-022-1368-9/METRICS>.

Bala DD, Chidambaram D. Production of renewable aviation fuel range alkanes from algae oil. *RSC Adv* 2016;6:14626–34. <https://doi.org/10.1039/c5ra23145k>.

Barbera E, Naurzaliyev R, Asiedu A, Bertuccio A, Resurreccion EP, Kumar S. Techno-economic analysis and life-cycle assessment of jet fuels production from waste cooking oil via in situ catalytic transfer hydrogenation. *Renew Energy* 2020;160:428–49. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.06.077>.

Barison A, Da Silva CWP, Campos FR, Simonelli F, Lenz CA, Ferreira AG. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Magn Reson Chem* 2010;48:642–50. <https://doi.org/10.1002/mrc.2629>.

Bencoova B, Grosos R, Gomory M, Bacova K, Michalkova S. Use of biogas plants on a national and international scale. *Acta Montan Slovaca* 2021;26:139–48. <https://doi.org/10.46544/AMS.v26i1.12>.

Besse X, Schuurman Y, Guilhaume N. Hydrothermal conversion of linoleic acid and ethanol for biofuel production. *Appl Catal A Gen* 2016;524:139–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.030>.

Bezergianni S. Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production, Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques 2013. <https://doi.org/10.5772/52649>.

Bo Han G, Hee Jang J, Hwei Ahn M, Hun Jung B. Recent Application of Bio-Alcohol: Bio-Jet Fuel. *Alcohol Fuels - Curr Technol Futur Prospect* 2020:1–14. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89719>.

Chaichana E, Boonsinvarothai N, Chitpong N, Jongsomjit B. Catalytic dehydration of ethanol to ethylene and diethyl ether over alumina catalysts containing different phases with boron modification. *J Porous Mater* 2019;26:599–610. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0663-7>.

Chen H, Zhang X, Zhang J, Wang Q. Controllable synthesis of hierarchical ZSM-5 for hydroconversion of vegetable oil to aviation fuel-like hydrocarbons. *RSC Adv* 2017;7:46109–17. <https://doi.org/10.1039/c7ra08867a>.

Chen YK, Hsieh CH, Wang WC. The production of renewable aviation fuel from waste

cooking oil. Part II: Catalytic hydro-cracking/isomerization of hydro-processed alkanes into jet fuel range products. *Renew Energy* 2020;157:731–40. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.154>.

Cheng J, Li T, Huang R, Zhou J, Cen K. Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. *Bioresour Technol* 2014;158:378–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.112>.

Cheng S, Wei L, Alsowij MR, Corbin F, Julson J, Boakye E, et al. In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst. *J Energy Inst* 2018;91:163–71. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.01.004>.

Cheng S, Wei L, Julson J, Muthukumarappan K, Kharel PR, Cao Y, et al. Hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil using zinc metal with zero valency. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017;74:146–53. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.011>.

Chintakanan P, Vitidsant T, Reubroycharoen P, Kuchonthara P, Kida T, Hinchiranan N. Bio-jet fuel range in biofuels derived from hydroconversion of palm olein over Ni/zeolite catalysts and freezing point of biofuels/Jet A-1 blends. *Fuel* 2021;293:120472. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120472>.

Choi IH, Hwang KR, Han JS, Lee KH, Yun JS, Lee JS. The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel* 2015;158:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.020>.

Cong Y, Van Spaendonk V, Masel RI. Low temperature C–C bond scission during ethanol decomposition on Pt(331). *Surf Sci* 1997;385:246–58. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00164-7).

Cronmiller LE, Crawford JM, Zhang J, Vardon DR, Strathmann TJ. Hydrothermal catalytic conversion of oleic acid to heptadecane over Ni/ZrO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater Adv* 2023;10:100273. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2023.100273>.

Dhar A, Dutta A, Castillo-Araiza CO, Suárez-Toriello VA, Ghosh D, Raychaudhuri U. One-Pot isomerization of n-alkanes by super acidic solids: Sulfated aluminum-zirconium binary oxides. *Int J Chem React Eng* 2016;14:795–807. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0052>.

Dry ME. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. *Appl Catal A Gen* 2004;276:1–3. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.014>.

Duan Y, Ding R, Shi Y, Fang X, Hu H, Yang M, et al. Synthesis of renewable diesel range alkanes by hydrodeoxygenation of palmitic acid over 5% Ni/CNTs under mild conditions. *Catalysts* 2017;7. <https://doi.org/10.3390/catal7030081>.

EPE. Abastecimento de Derivados de Petróleo: Estudo do Plano Decenal de Expansão de Energia 2034 2024.

EPE E de PE. Projeção de oferta e demanda de qav e bioquerosene no brasil 2019. <https://ubradio.com.br/wp-content/uploads/2019/08/JOSÉ-MAURO-EPE-1.pdf> (accessed August 9, 2022).

Fahim MA, Alsahhaf TA, Elkilani A. *Fundamentals of Petroleum Refining*. 2010.

Ferreira KK, Ribeiro LS, Pereira MFR. Analysis of Reaction Conditions in Palmitic Acid Deoxygenation for Fuel Production. *Catalysts* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/catal14120853>.

Focus Economics. Zinc Price. Zinc Price Outlook 2017. <https://divercitytimes.com/commodity/zinc-price> (accessed August 7, 2024).

Forghani AA, Lewis DM, Pendleton P. Catalytic Hydro-Cracking of Bio-oil to Bio-fuel. *Biodegrad. Bioconversion Hydrocarb.* 1st ed., Springer Singapore; 2017, p. 205–23. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0201-4>.

Gary JH, Handwerk GE, Kaiser MJ. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th ed. 2007.

Gilberto J, Dispatto JI, Rodrigues Peres M, Brasileira E, Agropecuária P. Indicações de aspecto tecnológico sobre o bioetanol de matéria-prima amilácea 2009.

Gong S, Shinozaki A, Qian EQ. Effect of Support on Performance of NiMo Catalyst in Hydrotreating of Jatropa Oil. *Ind Eng Chem Res Am Chem Soc* 2012;1–26.

Granados-Fernández R, Cortés-Reyes M, Poggio-Fraccari E, Herrera C, Larrubia M, Alemany LJ. Biomass catalytic gasification performance over unsupported Ni-Ce catalyst for high-yield hydrogen production. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2020;14:20–9. <https://doi.org/10.1002/BBB.2002>.

Guillén MD, Ibargoitia ML, Sopelana P. Margarine: Composition and Analysis. *Encycl Food Heal* 2015;646–53. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00446-3>.

Hasnan NSN, Timmiati SN, Lim KL, Yaakob Z, Kamaruddin NHN, Teh LP. Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview. *Mater Renew Sustain Energy* 2020;9:1–18. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00167-5>.

Hostert L. Caracterização de catalisadores Cu-K<sub>2</sub>O/MXOY-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. 2013.

Hsu HC, Lin CI, Chen HK. Zinc Recovery from Spent ZnO Catalyst by Carbon in the Presence of Calcium Carbonate. *Metall Mater Trans B Process Metall Mater Process Sci* 2004;35:55–63. <https://doi.org/10.1007/s11663-004-0096-3>.

Hsu HC, Lin CI, Huang CH, Chen HK. Variations of Physical Properties of a Solid Sample Containing Spent ZnO Catalyst, Carbon and Calcium Carbonate in the Zinc Recovery Reaction. *J Chem Eng JAPAN* 2005;38:774–8. <https://doi.org/10.1252/JCEJ.38.774>.

Huang G, Ji P, Xu H, Jiang JG, Chen L, Wu P. Fast synthesis of hierarchical Beta zeolites with uniform nanocrystals from layered silicate precursor. *Microporous Mesoporous Mater* 2017;248:30–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.060>.

Huang HJ, Yuan XZ. Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Prog Energy Combust Sci* 2015;49:59–80. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2015.01.003>.

Huang Z, Su JF, Guo YH, Su XQ, Teng LJ. Synthesis of well-crystallized zeolite beta at large scale and its incorporation into polysulfone matrix for gas separation. *Chem Eng Commun* 2009;196:969–86. <https://doi.org/10.1080/00986440902797824>.

IATA. IATA - Fuel Price Monitor. IATA 2024. <https://www.iata.org/en/publications/economics/fuel-monitor/> (accessed July 19, 2024).

Idriss H, Scott M, Subramani V. Introduction to hydrogen and its properties. Woodhead Publishing; 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-361-4.00001-7>.

Incer-Valverde J, Korayem A, Tsatsaronis G, Morosuk T. “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Convers Manag* 2023;291:196–8904. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294>.

ISE. Institute of rare earths elements and strategic metals 2018. <https://en.institut-seltene-erden.de/> (accessed August 7, 2024).

Kazmi WW, Park JY, Amini G, Lee IG. Upgrading of esterified bio-oil from waste coffee grounds over MgNiMo/activated charcoal in supercritical ethanol. *Fuel Process Technol* 2023;250:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107915>.

Khan S, Qureshi KM, Luyao Z, Lup ANK, Patah MFA, Chuah CY, et al. Jet fuel production via palm oil hydrodeoxygenation over bifunctional zeolite mixture supported Ni catalyst: Effect of Si/Al ratio. *Biomass and Bioenergy* 2024;185:107237. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107237>.

Khowatimy FA, Priastomo Y, Febriyanti E, Riyantoko H, Trisunaryanti W. Study of Waste Lubricant Hydrocracking into Fuel Fraction over the Combination of Y-Zeolite and ZnO Catalyst. *Procedia Environ Sci* 2014;20:225–34. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.029>.

Kubička D, Šimáček P, Žilková N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. *Top Catal* 2009;52:161–8. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9145-5>.

Kumar NS, Minnam Reddy VR, Asif M, Boumaza M, Mallikarjuna K. Reaction time dependent in situ synthesized and morphology altered chrysanthemum to marigold - flower like zinc cobaltite and zinc oxide composite for energy storage devices. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2020;116:92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.025>.

Lee K, Lee ME, Kim JK, Shin B, Choi M. Single-step hydroconversion of triglycerides into biojet fuel using CO-tolerant PtRe catalyst supported on USY. *J Catal*

2019;379:180–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.043>.

Leviness S, Deshmukh SR, Richard LA, Robota HJ. Velocys fischer-tropsch synthesis technology - New advances on state-of-the-art. *Top Catal* 2014;57:518–25. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0208-x>.

Li T, Cheng J, Huang R, Zhou J, Cen K. Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst. *Bioresour Technol* 2015;197:289–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.115>.

LibreTexts C. 12.2: Catalytic Hydrogenation 2015. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Vollhardt\\_and\\_Schore\)/12%3A\\_Reactions\\_to\\_Alkenes/12.02%3A\\_Catalytic\\_Hydrogenation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Vollhardt_and_Schore)/12%3A_Reactions_to_Alkenes/12.02%3A_Catalytic_Hydrogenation) (accessed September 28, 2022).

Lin CY, Lin YW. Fuel characteristics of biodiesel produced from a high-acid oil from soybean soapstock by supercritical-methanol transesterification. *Energies* 2012;5:2370–80. <https://doi.org/10.3390/en5072370>.

List GR. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice. Elsevier Inc.; 2009. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-02456-X>.

Liu S, Zhu Q, Guan Q, He L, Li W. Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. *Bioresour Technol* 2015;183:93–100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.056>.

Liu WJ, Zhang XS, Qv YC, Jiang H, Yu HQ. Bio-oil upgrading at ambient pressure and temperature using zero valent metals. *Green Chem* 2012;14:2226–33. <https://doi.org/10.1039/c2gc35426h>.

Liu Z, Zhao L, Zhang T, Wang Yu, Xu Y, Komarneni S, et al. Hydrothermal synthesis of beta zeolite from industrial silica sol as silicon source. *J Porous Mater* 2018;26:1017–25. <https://doi.org/10.1007/s10934-018-0697-x>.

Lu J, Faheem M, Behtash S, Heyden A. Theoretical investigation of the decarboxylation and decarbonylation mechanism of propanoic acid over a Ru(0 0 1) model surface. *J Catal* 2015;324:14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.005>.

Ma X, Zachariah MR. Size-resolved kinetics of Zn nanocrystal hydrolysis for hydrogen generation. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:2268–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.011>.

Mahdizadeh F, Aber S, Karimi A. Synthesis of nano zinc oxide on granular porous scoria: Application for photocatalytic removal of pharmaceutical and textile pollutants from synthetic and real wastewaters. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;49:212–9. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2014.11.021>.

Mandarino JMG, Roessing AC. Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos. Embrapa, Londrina, PR 2001:100.

Mattos L V., Jacobs G, Davis BH, Noronha FB. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chem Rev* 2012;112:4094–123. <https://doi.org/10.1021/cr2000114>.

Mercantili L, Davis F, Higson SPJ. Ultrasonic initiation of the alkaline hydrolysis of triglycerides (saponification) without phase catalysis. *J Surfactants Deterg* 2014;17:133–41. <https://doi.org/10.1007/s11743-013-1450-8>.

MFRURAL. Borra de (Soja E Mista) e Ácidos Graxos (Soja E Palma) 2021. <https://www.mfrural.com.br/detalhe/440269/borra-de-soja-e-mista-e-acidos-graxos-soja-e-palma> (accessed October 18, 2022).

Montgomery D. *Design and Analysis of Experiments*. 8th ed. 2013.

Moretto E, Fett R. *Technology of vegetable oils and fats in the food industry* 2018:150.

Nascimento A R, Figueredo D, Silva GP;, Melo EMF;, Melo MAF, ; De Souza DMA, et al. Synthesis, Optimization and Characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO<sub>4</sub> as Secondary Phases. *Rev Virtual Quim* 2017;9.

NPFC. NPFC - MIL-DTL-83133: Turbine Fuel, Aviation, Kerosene Type, JP-8 (NATO F-34), NATO F-35, and JP-8+100 (NATO F-37) 2018:25.

Oi LE, Choo MY, Lee HV, Ong HC, Hamid SBA, Juan JC. Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis. *RSC Adv* 2016;6:108741–54. <https://doi.org/10.1039/c6ra22894a>.

Park JY, Kim DK, Wang ZM, Lee JP, Park SC, Lee JS. Production of biodiesel from soapstock using an ion-exchange resin catalyst. *Korean J Chem Eng* 2008;25:1350–4. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0221-0>.

Petrobrás. Revap bate recordes históricos em 2024 na produção de asfalto e QAV 2025. <https://agencia.petrobras.com.br/w/regionais/revap-bate-recordes-historicos-em-2024-na-producao-de-asfalto-e-qav> (accessed May 12, 2025).

PETROBRÁS. Querosene de aviação n.d. <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/produtos/aviacao/querosene-de-aviacao/> (accessed October 22, 2022).

Portal IFSC. *Infrared Spectroscopy*. Portal IFSC 2010.

ProQR. *Alternative Fuels for Aviation in Brazil Introduction and Global Context Alternative Fuels for*, 2021.

ProQR. *Costs Analysis of Aviation Fuels in Brazil*. 2018.

Rand SJ. *Significance of Tests for Petroleum Products: 8th Edition*. 2010. <https://doi.org/10.1520/mnl1-8th-eb>.

Sá GR. Síntese seca de zeólita beta a partir de precursores mesoporosa tipo SBA-

15 com diferentes métodos de carbonização. 2017.

SAF C. Approval of new SAF pathway: HC-HEFA-SPK 2020. <https://safcommunity.org/news/282471> (accessed August 11, 2022).

Sakthivel S. Jet Pathway: Production of low-carbon Jet fuel from alcohol. Researchgate 2018:1–6.

Scaldeferri CA, Pasa VMD. Hydrogen-free process to convert lipids into bio-jet fuel and green diesel over niobium phosphate catalyst in one-step. *Chem Eng J* 2019;370:98–109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.063>.

Schelling K. Green Hydrogen to Undercut Gray Sibling by End of Decade | BloombergNEF. BloombergNEF 2023. <https://about.bnef.com/blog/green-hydrogen-to-undercut-gray-sibling-by-end-of-decade/> (accessed July 12, 2024).

Scherzer J. Catalysis Reviews : Science and Engineering FCC Catalysts : Scientific and Technical Aspects. *Catal Rev - Sci Eng* 1989;31:215–354.

Seo H, Cho KH, Ha H, Park S, Hong JS, Jin K, et al. Water oxidation mechanism for 3d transition metal oxide catalysts under neutral condition. *J Korean Ceram Soc* 2017;54:1–8. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2017.54.1.12>.

Shahinuzzaman M, Yaakob Z, Ahmed Y. Non-sulphide zeolite catalyst for bio-jet-fuel conversion. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;77:1375–84. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.162>.

Shell. Military Jet Fuel | Military Jet Fuel Specifications | Shell Global 2022. <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/military-jet-fuel-grades.html> (accessed August 11, 2022).

Shin J-H, Park TH. Biological Hydrogen Production Processes. *Korean Chem Eng Res* 2006;44:16–22.

Sotelo-Boyas R, Trejo-Zarraga F, Jesus Hernandez-Loyo F de. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *Hydrogenation* 2012. <https://doi.org/10.5772/48710>.

de Souza TRP, Olenka L, Peternella WS. A Study of Degradation in Vegetable Oils by Exposure to Sunlight Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Mater Sci Appl* 2020;11:678–91. <https://doi.org/10.4236/msa.2020.1110046>.

Swissinfo.ch. Aviões elétricos: uma revolução silenciosa no céu da Suíça - SWI swissinfo.ch 2020. <https://www.swissinfo.ch/por/aviões-elétricos--uma-revolução-silenciosa-no-céu-da-suíça/46128636> (accessed August 9, 2022).

Tai L, de Caprariis B, de Filippis P, Hamidi R, Scarsella M. In situ hydrodeoxygenation of guaiacol using magnetic catalysts and heterogeneous hydrogen producer. *Chem Eng Trans* 2021;86:85–90. <https://doi.org/10.3303/CET2186015>.

Tepelus A, Dragomir RE, Rosca P. Sustainable aviation fuel from hydroconversion of safflower oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *React Kinet Mech Catal* 2022;135:1503–22. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02197-8>.

Vásquez MC, Silva EE, Castillo EF. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy* 2017;105:197–206. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.008>.

Vela-García N, Bolonio D, García-Martínez MJ, Ortega MF, Almeida Streitwieser D, Canoira L. Biojet fuel production from oleaginous crop residues: thermoeconomic, life cycle and flight performance analysis. *Energy Convers Manag* 2021;244:114534. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2021.114534>.

Verma D, Kumar R, Rana BS, Sinha AK. Aviation fuel production from lipids by a single-step route using hierarchical mesoporous zeolites. *Energy Environ Sci* 2011;4:1667–71. <https://doi.org/10.1039/c0ee00744g>.

Vinhado S. SAF : regulamentação e rotas tecnológicas 2024.

Wadlinger RL, Kerr GT, Rosinski EJ. US3308069A - Catalytic composition of a crystalline zeolite - Google Patents, 1964.

Walter A, Seabra J, Rocha J, Guarengi M, Vieira N, Damame D, et al. Spatially explicit assessment of the feasibility of sustainable aviation fuels production in Brazil: Results of three case studies. *Energies* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/en14164972>.

Wang J, Yao X, Li Y, Zhang J, Zhao C, Strathmann TJ. Catalytic Hydrothermal Deoxygenation of Stearic Acid with Ru/C: Effects of Alcohol- and Carboxylic Acid-Based Hydrogen Donors. *ACS Omega* 2023;8:19969–75. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01975>.

Wang M, Dewil R, Maniatis K, Wheeldon J, Tan T, Baeyens J, et al. Biomass-derived aviation fuels: Challenges and perspective. *Prog Energy Combust Sci* 2019;74:31–49. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.04.004>.

Wang W-C, Tao L, Markham J, Zhang Y, Tan E, Batan L, et al. Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/TP-5100-66291. 2016:98.

Wang WC, Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;53:801–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>.

Weissermel K, Arpe H-J. *Industrial Organic Chemistry*. 2003.

Weng Y, Qiu S, Ma L, Liu Q, Ding M, Zhang Qian, et al. Jet-Fuel range hydrocarbons from biomass-derived sorbitol over Ni-HZSM-5/SBA-15 catalyst. *Catalysts* 2015;5:2147–60. <https://doi.org/10.3390/catal5042147>.

Wormslev EC, Pedersen JL, Eriksen C, Bugge R, Skou N, Tang C, et al. Sustainable Jet Fuel for Aviation. *TemaNord NV* - 2016538 2020:32.

<https://doi.org/10.6027/TN2016-538>.

Zazo JA, Fraile AF, Rey A, Bahamonde A, Casas JA, Rodriguez JJ. Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO. *Catal Today* 2009;143:341–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.032>.

Zhang G, Su A, Du Y, Qu J, Xu Y. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *J Colloid Interface Sci* 2014;433:149–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.038>.

Zhang H, Lin H, Wang W, Zheng Y, Hu P. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect. *Appl Catal B Environ* 2014;150–151:238–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.006>.

Zhang J, Zhao C. A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chem Commun* 2015;51:17249–52. <https://doi.org/10.1039/c5cc06601h>.

Zhang Z, Wang Q, Zhang X. Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Bio-Jet. *Catalysts* 2019;9:455–68.

Zhao C, Brück T, Lercher JA. Catalytic deoxygenation of microalgae oil to green hydrocarbons. *Green Chem* 2013;15:1720–39. <https://doi.org/10.1039/c3gc40558c>.

Zhao X, Wei L, Julson J, Qiao Q, Dubey A, Anderson G. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *N Biotechnol* 2015;32:300–12. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2015.01.004>.

Zhao XS, Lu GQM, Millar GJ. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41 1996;35:2075–90.