

# Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos, com Ênfase para os Combustíveis Sustentáveis para Aviação<sup>#</sup>

## Alternative Hydrocarbon Fuels, with Emphasis on Sustainable Jet Fuels<sup>#</sup>

Marcos J. Prauchner,<sup>a,\*</sup> Ruana D. Brandão,<sup>a,b</sup> Antônio M. de Freitas Júnior,<sup>a,c</sup> Sílvia da C. Oliveira<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Darcy Ribeiro, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

<sup>b</sup>Instituto Federal de Goiás, Departamento de Áreas Acadêmicas, Rua 54, esq. com Rua 11, Parque Lago, CEP 73813 816, Formosa-GO, Brasil.

<sup>c</sup>Instituto Federal do Norte de Minas Gerais, Campus Arinos, CEP 38.680 000, Arinos-MG, Brasil

\*E-mail: [marcosjp@unb.br](mailto:marcosjp@unb.br)

Recebido em: 28 de Setembro de 2021

Aceito em: 12 de Junho de 2022

Publicado online: 22 de Agosto de 2022

The goal of this review article is to provide to the reader a general overview about hydrocarbon fuels synthesized from resources alternative to petroleum. Special emphasis is given for the production of sustainable fuels for the aviation sector. The raw materials and routes employed for the production of the fuels are addressed in the text. The correlations among the raw material characteristics, the procedures and conditions employed in the synthesis process, and the composition and properties of the resulting fuels are always exploited in the text. Although special attention is given for the use of biomass, other alternative precursors such as coal, natural gas, CO<sub>2</sub> and municipal solid wastes are also taken into account. The discussions are always carried out in a way so as to facilitate the understanding by undergraduate students. Therefore, it is hoped to increase the interest of this public on a subject so important for the future of our society.

**Keywords:** Hydrocarbon fuels; biofuels; sustainable fuels; jet fuel; energy.

## 1. Introdução

A busca por combustíveis alternativos, gerados a partir de precursores diferentes do petróleo, tem recebido grande destaque na atualidade por dois motivos principais: (i) suprir o forte crescimento da demanda por combustíveis; (ii) atender os apelos pelo emprego de combustíveis menos poluentes.

Em relação ao primeiro ponto, inicialmente é necessário destacar que o petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, porque demanda milhões de anos para ser formado.<sup>1</sup> Além disso, suas reservas estão concentradas em determinadas regiões do planeta,<sup>2</sup> de forma que grande parte dos países necessitam importar petróleo e seus derivados, o que afeta sua balança comercial e os torna expostos a questões políticas e à volatilidade de preços no mercado internacional. Ainda, o refino do petróleo muitas vezes não produz a quantidade necessária de um derivado específico. Como exemplo, pode-se citar o caso do Brasil, onde o emprego do biodiesel tem ajudado a reduzir o déficit de óleo diesel.<sup>3,4</sup> Por sua vez, Nygren *et al.*<sup>5</sup> preveem que a indústria de petróleo não será capaz de suprir, em um futuro próximo, a demanda por combustíveis para aviação, visto a elevada taxa de crescimento do setor.

No que diz respeito ao segundo ponto, referente às questões ambientais, um dos principais problemas causados pela queima de derivados do petróleo é a pronunciada emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, sendo este gás apontado como principal responsável pela intensificação do efeito estufa em nosso planeta.<sup>6</sup> Em 2019, último ano antes da pandemia de Covid-19, estima-se que a emissão de CO<sub>2</sub> antropogênico para a atmosfera foi de 43 bilhões de ton, das quais cerca de 7,6 bilhões (~18%) originaram-se do setor de transporte.<sup>7</sup> A queima de combustíveis fósseis causa também a emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio, que são tóxicos para a população e ocasionam problemas tais como a chuva ácida.<sup>8</sup> Finalmente, a considerável presença de compostos aromáticos dificulta a queima completa dos derivados de petróleo, o que resulta na emissão de hidrocarbonetos tóxicos e material particulado que prejudicam a saúde humana.<sup>9</sup>

Embora seja interessante do ponto de vista de disponibilidade e diversificação da matéria-prima, a produção de combustíveis alternativos a partir de outros recursos fósseis diferentes do petróleo não é atraente do ponto de vista ambiental e, na verdade, pode ser até mesmo mais danosa. Além da emissão natural de CO<sub>2</sub> devido à queima, os processos para conversão da matéria-prima em combustíveis líquidos podem consumir elevada quantidade de energia. Por exemplo, estima-se que a emissão líquida de CO<sub>2</sub> durante o ciclo completo de produção,

transporte e emprego (o chamado ciclo de vida) dos combustíveis obtidos a partir do carvão mineral por meio do processo FT seja cerca de duas vezes superior à verificada no uso de derivados do petróleo.<sup>10</sup>

Nesse sentido, o emprego de combustíveis alternativos derivados da biomassa (biocombustíveis) é considerado uma alternativa muito mais interessante, porque o CO<sub>2</sub> liberado para a atmosfera durante a queima é compensada pela absorção do composto durante a fotossíntese das plantas. Além disso, de maneira geral, os biocombustíveis apresentam baixas proporções de enxofre, nitrogênio e aromáticos.<sup>11</sup>

Nesse sentido, a produção de biocombustíveis no mundo tem aumentado aceleradamente, tendo passado de 187 mil boe no ano 2.000 para 1,8 milhão em 2019. O Brasil responde por cerca de 25% dessa produção, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, que têm 38% de participação.<sup>12</sup> Atualmente, os biocombustíveis representam cerca de 4% do consumo total de combustíveis no mundo, com participações de 2,44, 1,26 e 0,20% para o bioetanol, o biodiesel e o HVO, respectivamente.<sup>13</sup> No Brasil, as participações do bioetanol e do biodiesel são muito maiores: 17,4 e 3,7%.<sup>14</sup>

Conforme detalhado na Subseção 4.1, outras opções de matérias-primas muito interessantes do ponto de vista ambiental para a síntese de combustíveis alternativos são os MSWs, o CO e o CO<sub>2</sub> presentes em efluentes gasoso industriais, além do CO<sub>2</sub> presente no próprio ar atmosférico.

Em se tratando do transporte terrestre, existem atualmente diversas alternativas de energia, com destaque para a eletricidade, o biogás, o biodiesel e o bioetanol. Entretanto, conforme detalhado na Seção 2, essas alternativas não são adequadas para o setor aéreo, o qual continuará dependendo, ao menos no curto e médio prazos, dos combustíveis líquidos hidrocarbônicos.

Nesse ponto, é válido destacar que as emissões de CO<sub>2</sub> pelo setor aéreo cresceram aceleradamente nas últimas décadas e, atualmente, o setor é responsável por cerca de 2,1% da emissão total de CO<sub>2</sub> antropogênico.<sup>7</sup> Por isso, a IATA estabeleceu a meta de atingir um crescimento zero para as emissões de gases de efeito estufa a partir de 2020 e, até 2050, reduzir as emissões pela metade se comparadas aos níveis de 2005.<sup>15</sup>

Para atingir essa meta, as principais estratégias adotadas são um aumento contínuo da eficiência dos motores e a substituição dos derivados de petróleo por combustíveis sustentáveis. Com isso, a produção de SAFs saltou de 7 milhões de litros em 2018 para mais de 140 milhões em 2019. Entretanto, esse volume ainda é muito pouco significativo se comparado ao consumo anual de QAV, estimado em 360 bilhões de litros. Como se espera que a participação dos SAFs atinja por volta de 30% até 2040, é possível prever um crescimento ainda mais acentuado da indústria de SAFs nos próximos anos.<sup>16</sup>

Dentro do contexto exposto ao longo desta Seção, o presente artigo tem como objetivo apresentar um panorama acerca dos processos hoje existentes para a obtenção

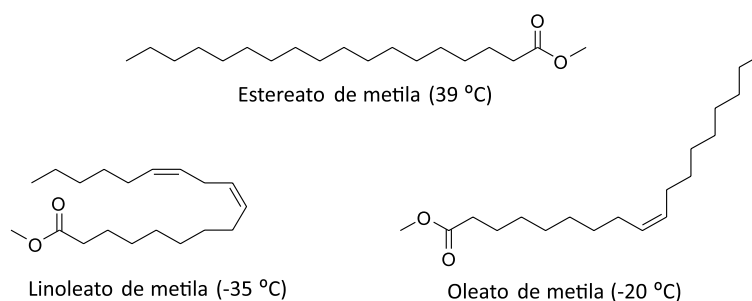
de combustíveis hidrocarbônicos a partir de matérias-primas alternativas ao petróleo. Embora o foco principal seja os SAFs, é preciso ficar claro que os combustíveis hidrocarbônicos alternativos podem e são empregados também no transporte terrestre (até mesmo porque, na maior parte das rotas, são obtidas misturas com amplas faixas de ponto de ebulição).

## 2. Os Combustíveis Alternativos e o Setor Aéreo

As exigências operacionais e de segurança do setor aéreo restringem sobremaneira suas opções de combustíveis: ao menos no curto e médio prazos, não existe tecnologia para o emprego da eletricidade na aviação; combustíveis gasosos apresentam baixa densidade energética e dificuldades de armazenamento; por sua vez, combustíveis tais como o etanol e o biodiesel, que são os mais empregados no setor automotivo, apresentam características químicas e físico-químicas que representam sérios problemas na aviação.<sup>17</sup> Por exemplo, as moléculas do biodiesel e do etanol contêm oxigênio, o que reduz o calor de combustão e aumenta os riscos relacionados à corrosão ácida<sup>18</sup> e à contaminação microbiana (devido à higroscopicidade).<sup>19</sup> Além disso, no caso particular do biodiesel, os tamanhos relativamente longos de suas cadeias carbônicas (em comparação ao tamanho médio das cadeias do QAV) dão origem a interações intermoleculares intensas, o que resulta em propriedades a frio inadequadas para a aviação visto as baixíssimas temperaturas a que os combustíveis são expostos em elevadas altitudes. Por fim, a presença de ligações duplas diminui a estabilidade do biodiesel frente à oxidação e aumenta sua susceptibilidade à formação de gomas, o que é inaceitável na aviação.<sup>3,20</sup>

Neste ponto, é válido mencionar que as ligações duplas do biodiesel podem ser facilmente hidrogenadas; entretanto, esta medida acentua os problemas relacionados às propriedades a frio já comentados no parágrafo anterior, visto que cadeias saturadas empacotam-se melhor do que cadeias insaturadas, intensificando as interações intermoleculares. Veja na Figura 1, por exemplo, a comparação dos pontos de fusão do estereato de metila e dos ésteres com cadeia equivalente em tamanho mas contendo uma ou duas insaturações.

Neste contexto, a busca por AJFs tem-se concentrado na obtenção de misturas hidrocarbônicas com composição e, desta forma, propriedades físico-químicas e performance próximas às do QAV convencional. Dessa forma, esses biocombustíveis enquadram-se no conceito *drop-in*, podendo ser empregado sem modificação dos motores e utilizando a mesma rede de infraestrutura já existente (tanques, bombas, dutos, etc). Um número muito grande de projetos e programas tem sido desenvolvido em todo o mundo visando a promover a produção, comercialização e emprego de AJFs. Como resultado, diversas rotas têm sido



**Figura 1.** Estrutura e ponto de fusão do estereato de metila e dos ésteres com cadeia equivalente em tamanho mas contendo uma ou duas insaturações.

desenvolvidas e os AJFs produzidos têm sido empregados em voos experimentais e comerciais regulares.<sup>16,17,21-29</sup>

A certificação para uso comercial dos AJFs é realizada por meio de rígidas normas que permitem avaliar o desempenho destes a partir de características tais como calor de combustão, densidade, ponto de congelamento, fluidez, teor de aromáticos e estabilidade térmica. A principal norma em uso atualmente é a D7566, da ASTM International. Até meados de 2021, sete rotas para a produção de AJFs haviam sido certificadas pela ASTM (Tabela 1), sendo que a cada nova rota corresponde um novo anexo na norma.

### 3. AJFs vs QAV Convencional

O QAV convencional apresenta, em sua composição, uma distribuição relativamente balanceada entre alcanos lineares (n-parafinas), alcanos ramificados (isoparafinas), cicloalcanos (naftênicos) e aromáticos.<sup>16,22-24,30</sup> Na mistura, cada tipo de composto exerce um papel importante, contribuindo para as propriedades e a performance da mistura como um todo.

As parafinas (sejam elas normais, ramificadas ou cíclicas) apresentam uma combustão mais limpa e de melhor qualidade (com menores formação de material particulado e emissão de poluentes). As parafinas ramificadas e cíclicas são as que apresentam melhores propriedades a frio que, conforme já mencionado na Seção 2, são muito importantes nos combustíveis de aviação devido às baixas temperaturas a que estes são submetidos. Apenas para ilustrar esse efeito,

comparamos os pontos de congelamento do n-octano, -56,8 °C, com os de seus isômeros 2-metileptano e etilcicloexano, que são bastante mais baixos: -109,0 e -111,3 °C, respectivamente.<sup>16,24</sup>

No caso específico das cicloparafinas, elas também contribuem para aumentar a densidade do combustível e, dessa forma, seu calor de combustão volumétrico. Por exemplo, enquanto a densidade e o calor de combustão para o n-octano são 0,7027 g/cm<sup>3</sup> e 31,21 MJ/L, respectivamente, para o etilcicloexano os valores correspondentes são 0,7879 g/cm<sup>3</sup> e 34,20 MJ/L.<sup>16,24</sup>

Por sua vez, compostos aromáticos dificultam a queima do combustível devido à estabilização das moléculas pelo efeito de ressonância. Por esse motivo, eles usualmente provocam emissão de gases tóxicos e formação de material particulado que pode danificar motores e turbinas e causar entupimentos que comprometem a circulação dos gases de combustão.<sup>24</sup> Além disso, a emissão de particulados é prejudicial à saúde a ao meio ambiente.<sup>9</sup> Não obstante, a presença de uma certa quantidade de compostos aromáticos é necessária para conferir uma lubrificidade adequada ao combustível e propiciar o inchamento das borrachas que compõem os sistemas de vedação, evitando assim vazamentos de combustível.<sup>16,24,31</sup>

Como efeitos secundários, os compostos aromáticos pioram as propriedades a frio da mistura, mas aumentam seu calor de combustão volumétrico (a planaridade dos anéis aromáticos propicia uma maior aproximação entre as moléculas, com conseqüente intensificação das interações intermoleculares e aumento da densidade). Assim, por exemplo, o 1,2-dimetilbenzeno, apresenta ponto de

**Tabela 1.** AJFs certificados pela norma ASTM D7566 até meados de 2021

| Combustíveis | Ano da certificação | Porcentagem <sup>a</sup> | Matéria-prima   |
|--------------|---------------------|--------------------------|---|
| FT-SPK       | 2009                | 50%                      | Carvão mineral, gás natural e biomassa em geral         |
| HEFA-SPK     | 2011                | 50%                      | Óleos vegetais e gordura animal                         |
| SIP-SPK      | 2014                | 10%                      | Açúcares  |
| FT-SKA       | 2015                | 50%                      | Carvão mineral, gás natural, biogás e biomassa em geral |
| ATJ-SPK      | 2018                | 50%                      | Isobutanol, etanol                                      |
| CHJ          | 2020                | 50%                      | Óleos vegetais, residuais ou de algas, gordura animal   |
| HC-HEFA-SPK  | 2020                | 10%                      | Óleo da microalga <i>Botryococcus braunii</i>           |

<sup>a</sup> Porcentagem limite do AJF em blenda com QAV convencional

congelamento e calor de combustão de  $-25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $35,92\text{ MJ/L}$ , respectivamente, valores estes superiores aos das parafinas com mesmo número de átomos de carbono já citadas anteriormente (n-octano, 2-metileptano e etilciclohexano).<sup>16,24</sup> Nesse contexto, a indústria tem adotado 8% como proporção mínima de aromáticos no QAV,<sup>32</sup> ao passo que a norma ASTM D 1655 estabelece um limite máximo de 25%.

Conforme ilustra a Figura 2, os AJFs produzidos por grande parte das rotas não apresentam uma distribuição entre as diferentes classes de compostos similar à do QAV convencional. Por este motivo, a norma ASTM D7566 estabelece que os AJFs até hoje certificados devem ser utilizados em blends com QAV convencional, conforme exposto na Tabela 1.

Neste ponto, é válido destacar a diferença entre as normas ASTM D7566 e D1655. A primeira, com seus anexos, trata da certificação e regulamentação dos AJFs; a segunda, regulamenta as propriedades do combustível final, aquele que efetivamente é empregado em uma aeronave, seja ele obtido de maneira convencional ou por rotas alternativas, seja ele puro ou em forma de blenda.

#### 4. A Produção de Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos

Ao longo desta Seção, serão abordadas as principais rotas existentes para produção de combustíveis hidrocarbônicos alternativos (um esquema destas rotas é mostrado na Figura 3). Atenção maior será dedicada àquelas que se encontram em fase mais adiantada de desenvolvimento e que já foram certificadas pela ASTM para emprego na aviação.

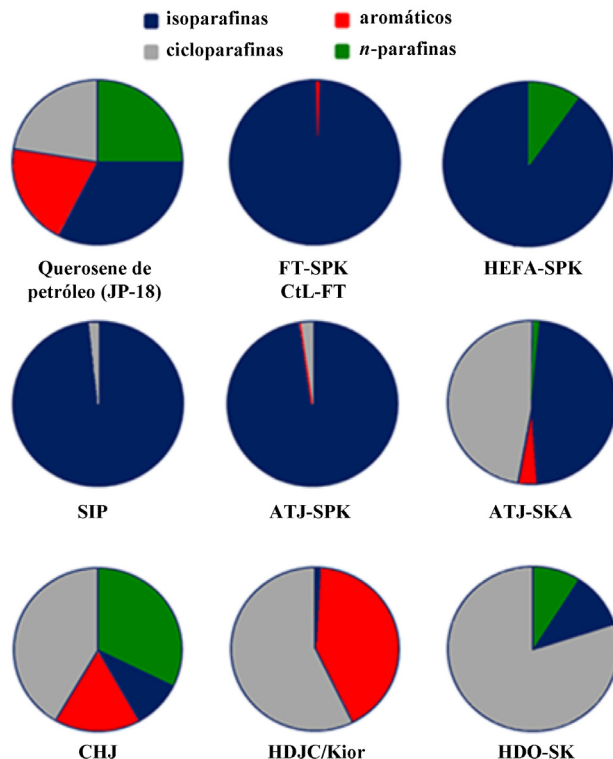


Figura 2. Exemplos de composição típica para o QAV convencional e para alguns AJFs (Figura baseada na referência 25).

Porém, antes de tratar dos processos de produção em si, serão apresentadas, na Subseção 4.1, a composição química e algumas características dos principais precursores utilizados, o que será importante para posterior entendimento dos processos e das características dos combustíveis obtidos.

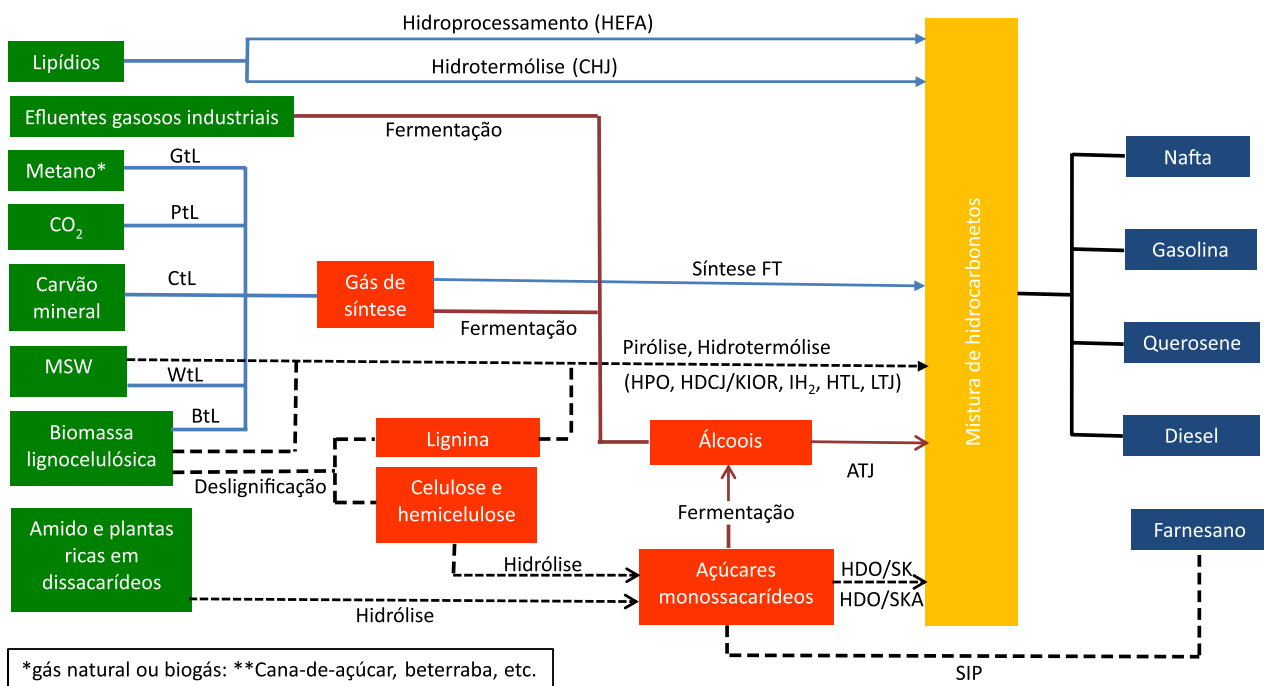


Figura 3. Esquema ilustrando as principais rotas existentes para a produção de combustíveis hidrocarbônicos alternativos.

## 4.1. Precursores

### 4.1.1. Gás natural e biogás

O gás natural e o biogás são constituídos majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e, como tal, constituem valiosa fonte de energia. O gás natural, que pode ser considerado como um derivado do petróleo,<sup>33</sup> tem participação bastante relevante na matriz energética mundial, de 23,0%.<sup>34</sup> No Brasil, essa participação é bem menor, de 11,8%, embora tenha crescido bastante nas últimas duas décadas.<sup>34,35</sup> O biogás, por sua vez, é obtido a partir da digestão anaeróbia de matéria orgânica biodegradável (por exemplo, estrume, lodo de esgoto e material orgânico em aterros e instalações para tratamento de resíduos industriais).<sup>36-38</sup>

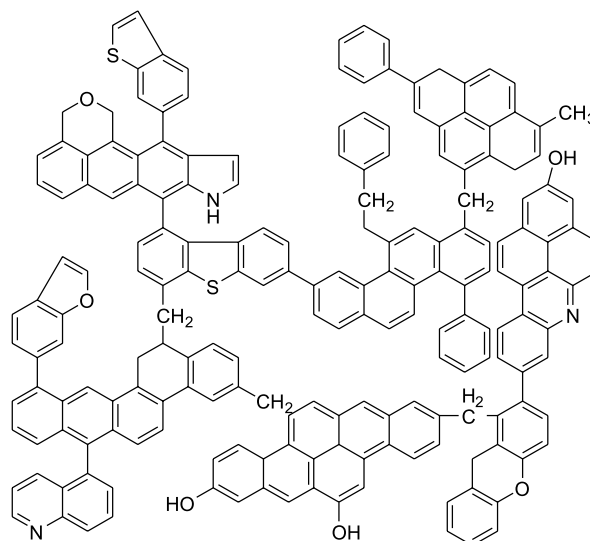
Após o devido tratamento, o gás natural e o biogás podem ser diretamente usados como combustível gasoso, na forma de gás comprimido, liquefeito ou adsorvido. O biogás tratado é usualmente chamado de biometano ou gás natural renovável, o qual pode ser injetado na rede de distribuição de gás natural.<sup>37</sup> Além disso, o gás natural e o biogás também podem ser convertidos a combustíveis líquidos hidrocarbônicos por meio do processo GtL-FT, conforme detalhado na Subseção 4.3.

### 4.1.2. Carvão mineral

O carvão mineral ocupa o segundo lugar na matriz energética mundial, com participação de 27% (atrás apenas do petróleo).<sup>34</sup> Ele é formado por grandes moléculas, de elevada aromaticidade, constituídas principalmente por carbono e hidrogênio, mas contendo também oxigênio, enxofre e nitrogênio (veja Figura 4), além de outros elementos.<sup>39</sup> O carvão mineral é usado principalmente para a produção de energia elétrica e calor. Não obstante, ele pode ser convertido a hidrocarbonetos líquidos por meio do processo CtL-FT, conforme será detalhado na Subseção 4.3.

### 4.1.3. Precursores lipídicos

Os precursores lipídicos englobam a gordura animal e os óleos vegetais e de algas, além de óleos e gorduras residuais. Em 2020, a produção mundial destes precursores lipídicos foi de cerca de 246 milhões de ton.<sup>40</sup>

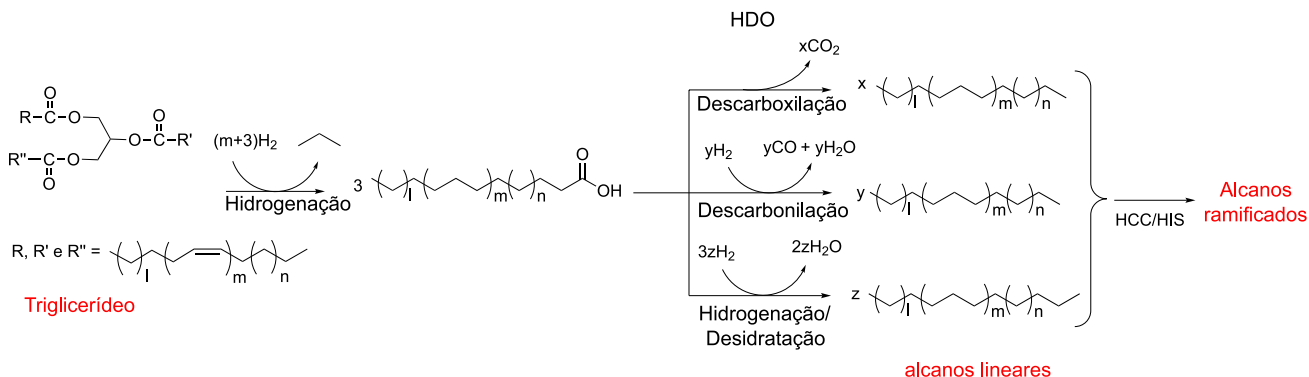


**Figura 4.** Representação da estrutura típica de um carvão mineral do tipo semiantracito (Baseado na referência 40).

Estes materiais são formados principalmente por acilglicerídeos, além de pequenas quantidades de ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos de cadeia longa). Acilglicerídeos são ésteres glicéricos de ácidos graxos, com predominância dos triglicerídeos, conforme estrutura apresentada na Figura 5, com menores proporções de di e monoglicerídeos.<sup>41</sup>

Os precursores lipídicos têm sido largamente empregados para produção de biodiesel.<sup>41-43</sup> Entretanto, eles também podem ser convertidos em combustíveis hidrocarbônicos por meio das rotas HEFA e CHJ (Subseções 4.4 e 4.8, respectivamente).

O emprego dos precursores lipídicos na síntese de biocombustíveis enfrenta alguns desafios, como os fatos de a maior parte dos óleos vegetais apresentar elevado custo e ser largamente empregada pelo setor alimentício. Nesse contexto, uma alternativa interessante é o emprego de óleos e gordura residuais; porém, estes não são gerados em volume suficiente para atender demanda tão ampla.<sup>41</sup> Nesse contexto, esforços têm sido dedicados ao emprego de óleos não comestíveis, como os de pinhão-manso e de mamona, que usualmente podem ser cultivados em terras marginais,



**Figura 5.** Esquema de reações para a rota HEFA.

impróprias para o cultivo de óleos comestíveis.<sup>42</sup> Além disso, os óleos de microalgas também têm sido apontados como alternativa promissora, em que pesem as dificuldades atualmente enfrentadas com o elevado custo de produção e a baixa produtividade.<sup>43</sup>

#### 4.1.4. Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica (madeira, gramíneas, resíduos florestais, agrícolas e agroindustriais, etc) é formada basicamente por celulose (40-50%), hemicelulose (25-35%) e lignina (15-25%). A celulose é um polímero linear, de elevada massa molar, formado a partir da união de dezenas

ou centenas de milhares de unidades de glicose (Figura 6), enquanto a hemicelulose é um heteropolímero formado por diferentes açúcares C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> (Figura 7), ramificado, com menor tamanho de cadeia do que a celulose.<sup>44</sup> A lignina, por sua vez, possui uma complexa estrutura macromolecular, aromática, resultante da polimerização enzimática dos álcoois *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *trans*-para-cumárico (Figura 8).<sup>45</sup>

A biomassa lignocelulósica tem uma produção anual estimada em mais de 180 bilhões de ton, das quais pouco mais de 8 bilhões têm sido utilizadas.<sup>46</sup> Boa parte desta biomassa corresponde a resíduos de atividades florestais,

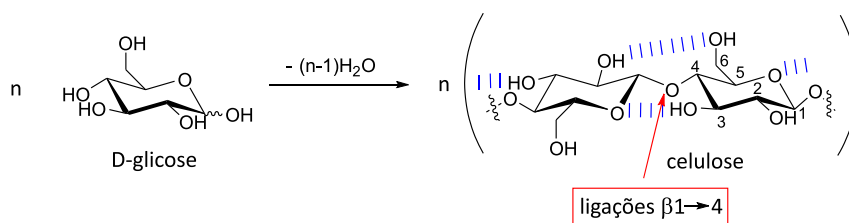


Figura 6. Representação da formação da estrutura da celulose a partir da D-glicose.

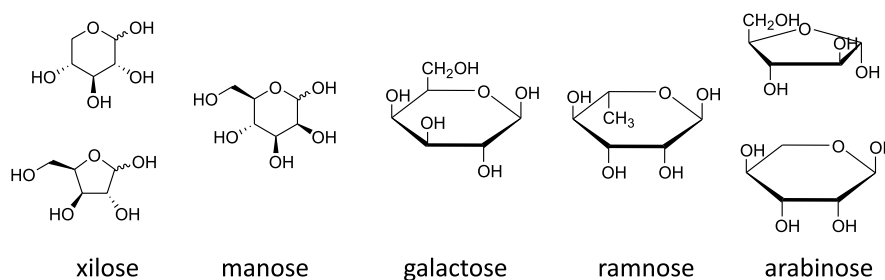


Figura 7. Exemplos de açúcares C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> que constituem a estrutura da hemicelulose.

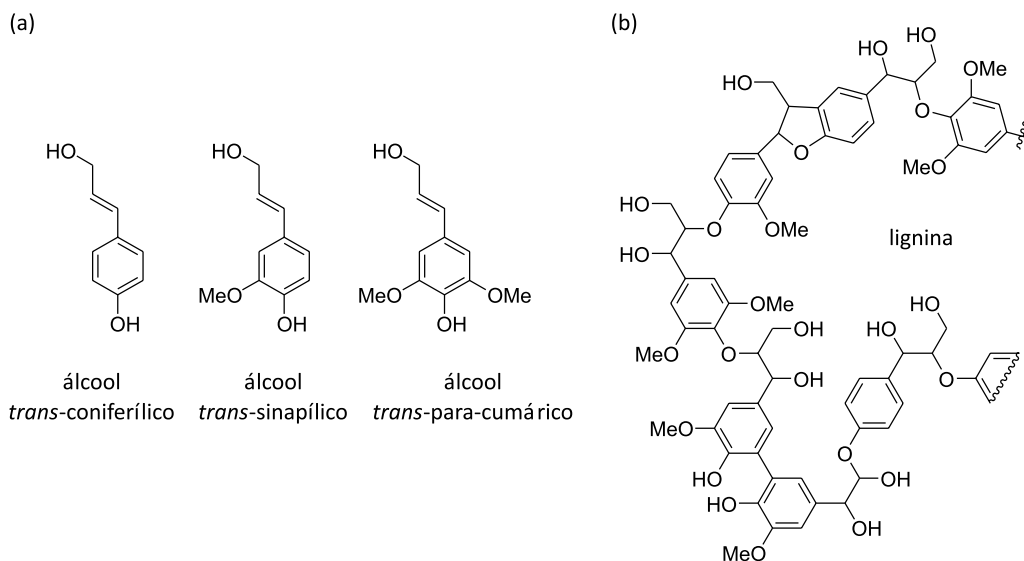


Figura 8. Representação das estruturas (a) dos álcoois *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *trans*-para-cumárico, e da (b) lignina (Baseada na referência 45).

agrícolas e agroindustriais, os quais ainda são pouco explorados. Além disso, terras marginais podem ser usadas de maneira eficiente para produção de diversos tipos de biomassa lignocelulósica. Portanto, trata-se de um insumo abundante e de baixo custo, o que lhe confere grande potencial para suprir a demanda por biocombustíveis.<sup>46-50</sup>

A biomassa lignocelulósica pode ser convertida em biocombustíveis hidrocarbônicos por diversas rotas. Em algumas delas, o material é empregado de forma integral, por meio de processos de gaseificação ou liquefação. Na gaseificação, a biomassa é inicialmente convertida em gás de síntese que, posteriormente, pode ser convertido em combustíveis hidrocarbônicos (rota BtL-FT; Subseção 4.3) ou em álcoois por meio de fermentação (o emprego dos álcoois é abordado na Subseção 4.1.6). A liquefação, por sua vez, é empregada nos processos de pirólise (Subseção 4.7) ou hidrotermólise (Subseção 4.8).

Em outras rotas, a fração celulósica da biomassa lignocelulósica deve ser separada da lignina antes de ser convertida em açúcares monossacarídeos (por hidrólise ácida ou enzimática), os quais podem ser utilizados na produção de biocombustíveis conforme descrito na Subseção 4.1.5. A fração restante, a lignina, pode ser empregada conforme descrito na Subseção 4.1.7.

#### 4.1.5. Açúcares monossacarídeos

Açúcares monossacarídeos são aqueles formados por um único anel, como a glicose (Figura 6) e outros mostrados na Figura 7. Eles podem ser obtidos a partir da hidrólise (química ou enzimática) de dissacarídeos (por exemplo, da sacarose contida na cana-de-açúcar e na beterraba) ou de polissacarídeos (amido, celulose e hemicelulose). Atualmente, o emprego mais usual dos açúcares monossacarídeos no setor de combustíveis diz respeito à produção de álcoois via fermentação enzimática (ver Subseção 4.1.6).<sup>47-50</sup> Entretanto, eles também podem ser convertidos a hidrocarbonetos por via biológica (SIP; Subseção 4.5) ou química (HDO-SK ou HDO-SAK; Subseção 4.9).

#### 4.1.6. Álcoois

Conforme já mencionado na Subseção anterior, os álcoois podem ser obtidos via fermentação enzimática de açúcares monossacarídeos. No entanto, é oportuno destacar também o processo desenvolvido pela empresa americana Lanzatech, que permite a síntese de álcoois a partir da fermentação enzimática de gases residuais (ver Subseção 4.1.9) ou do gás de síntese gerado a partir da gaseificação de matéria orgânica (por exemplo, de biomassa lignocelulósica ou MSWs).<sup>51</sup> A geração do gás de síntese é detalhada na Subseção 4.3.2.

O bioetanol é largamente empregado como combustível no setor de transporte terrestre. Visando principalmente a este mercado, a produção mundial de bioetanol foi de 103,4 bilhões de litros em 2021, sendo o Brasil o segundo maior produtor, com cerca de 27% de participação (atrás

apenas dos Estados Unidos, cuja participação foi de cerca de 55%).<sup>52</sup> Merece destaque especial a produção do bioetanol celulósico (conhecido como bioetanol de segunda geração), por envolver o aproveitamento de uma matéria-prima não comestível, muitas vezes residual.<sup>47-50</sup>

Entretanto, o etanol e outros álcoois (como o isobutanol) são empregados também como plataforma para a síntese de produtos químicos variados e como matéria-prima para a síntese de combustíveis hidrocarbônicos a partir da rota ATJ (Subseção 4.6).

#### 4.1.7. Lignina

A lignina, cuja composição foi abordada na Subseção 4.1.4, é gerada principalmente como subproduto da indústria de papel e celulose, a partir da deslignificação da biomassa lignocelulósica. Atualmente, a produção anual de lignina situa-se na faixa de 100 milhões de ton; mas, estima-se que este número seja multiplicado na próxima década devido ao desenvolvimento da indústria de biocombustíveis que emprega rotas que têm a celulose/hemicelulose como matéria-prima.<sup>53</sup> Entre estas rotas, destaca-se a de produção do bioetanol celulósico (ver Subseção 4.1.6),<sup>47-50</sup> embora seja válido mencionar também as rotas SIP, ATJ e HDO-SK/HDO-SAK para produção de biocombustíveis hidrocarbônicos (Subseções 4.5, 4.6 e 4.9, respectivamente).

Em que pese o grande volume de lignina que é gerado todos os anos, existe, atualmente, uma grande limitação para o emprego deste insumo, que é usado principalmente para a cogeração de energia.<sup>53</sup> Neste contexto, é de elevado interesse o desenvolvimento do emprego da lignina como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, o que pode ser feito por meio da pirólise (LTJ; Subseção 4.7) ou da hidrotermólise (HTL; Subseção 4.8).

#### 4.1.8. MSWs

Os MSWs consistem em uma vasta gama de materiais que são descartados, todos os dias e em grandes volumes, nas cidades (por residências, indústrias, comércios, escolas, etc). Eles podem conter praticamente qualquer tipo de material, com destaque para restos de alimentos, produtos têxteis, plástico, borracha, couro, papel, lodo de esgoto, madeira e outros tipos de biomassa, etc.<sup>54-58</sup> A produção mundial de MSWs é estimada em 2 bilhões de ton por ano.<sup>54</sup>

Grande parte dos componentes dos MSWs é rica em carbono e hidrogênio e, dessa forma, pode ser empregada como fonte de energia. Esse emprego pode se dar por meio da simples incineração; entretanto, combustíveis com aplicações mais interessantes podem ser obtidos realizando-se a remoção de materiais não combustíveis (vidro, metais, restos de construção, etc) e, na sequência, processando o material obtido (denominado RDF ou SRF). Por meio da digestão anaeróbica, a porção biodegradável pode ser empregada na geração de biogás, insumo já abordado na Subseção 4.1.1.<sup>55</sup> Já a porção não biodegradável pode ser usada para produção de combustíveis hidrocarbônicos por meio de rotas que envolvem a liquefação (pirólise e hidrotermólise; Subseções 4.7 e 4.8,

respectivamente) ou a gaseificação. No caso da gaseificação, é gerado o gás de síntese (Subseção 4.3.2) que, posteriormente, pode ser convertido em combustíveis hidrocarbônicos por meio da rota WtL-FT (Subseção 4.3) ou em álcoois por meio de fermentação (o emprego dos álcoois foi tratado na Subseção 4.1.6).<sup>54-58</sup>

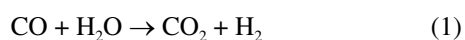
É necessário destacar que o uso dos MSWs como fonte de energia representa um grande desafio visto seu elevado e variável teor de contaminantes. Entre eles, pode-se citar metais e compostos halogenados, nitrogenados e sulfurados, os quais podem ocasionar diversos tipos de problemas, como: desativação de catalisadores (no processo de produção do combustível ou durante seu emprego); perda das especificações do combustível; comprometimento das instalações e equipamentos; contaminação do meio ambiente; riscos à saúde humana.<sup>57,58</sup> Por outro lado, o emprego dos MSWs apresenta grande apelo ambiental por diferentes aspectos. Primeiramente, porque a maior parte de seus componentes é de origem biogênica, de forma que seu emprego propicia redução das emissões de CO<sub>2</sub> (inclusive, os MWS são usualmente considerados como fonte de energia de caráter renovável).<sup>54</sup> Em segundo lugar, porque o depósito de MSWs em lixões e aterros sanitários representa um grande problema ambiental e social, principalmente se for realizada de maneira inadequada. Isto ocorre porque a decomposição do material ocasiona: emissão de grandes quantidades de CH<sub>4</sub> para a atmosfera, um gás com potencial causador do efeito estufa estimado em 28 vezes maior do que o do CO<sub>2</sub>;<sup>59</sup> contaminação do solo e do lençol freático pelo chorume gerado; mau odor devido à liberação de gases que contêm enxofre.<sup>60</sup>

#### 4.1.9. Gases residuais e CO<sub>2</sub> atmosférico

Tecnologias mais recentes têm permitido utilizar gases residuais e até mesmo o CO<sub>2</sub> atmosférico como matéria-prima para a síntese de combustíveis líquidos. Nestas tecnologias, os gases CO ou CO<sub>2</sub> servem como fonte de carbono para a “construção” das moléculas de combustível, de forma que existe um forte apelo ambiental envolvido. Na verdade, as moléculas efetivamente convertidas em combustível são o CO e o H<sub>2</sub>, os componentes do denominado gás de síntese (ver Subseção 4.2), o que pode ser feito por meio de fermentação enzimática ou da rota FT, conforme detalhado na sequência.

Muitos efluentes industriais (*e.g.*, as emissões da indústria siderúrgica) são ricos em CO e H<sub>2</sub>, podendo ser convertidos em álcoois por meio de um processo de fermentação enzimática desenvolvido pela empresa americana Lanzatech.<sup>51</sup> O emprego dos álcoois foi abordada na Subseção 4.1.6.

As enzimas utilizadas no processo são capazes de, em condições de escassez de H<sub>2</sub>, gerá-lo a partir da Equação 1 (a denominada reação WGS), de forma que o processo pode ser conduzido com qualquer proporção CO/H<sub>2</sub>.



Não obstante, é válido destacar que, para cada molécula de H<sub>2</sub> que necessite ser produzida pela reação WGS, uma molécula de CO é convertida em CO<sub>2</sub> e não em combustível, reduzindo assim a retenção de carbono do processo.

Gases residuais ricos em CO<sub>2</sub> e até mesmo CO<sub>2</sub> atmosférico (após o devido processo de separação<sup>61</sup>) também podem ser convertidos a combustíveis líquidos. Entretanto, nesse caso, faz-se necessária uma fonte externa de H<sub>2</sub> para converter o CO<sub>2</sub> em CO por meio da reação inversa à apresentada na Equação 1 (denominada então reação RWGS). Na rota PtL-FT, o H<sub>2</sub> é fornecido a partir da eletrólise da água e o gás de síntese produzido é posteriormente convertido em hidrocarbonetos a partir da síntese FT.<sup>22,62,63</sup> Nada impede, entretanto, que o gás de síntese seja, alternativamente, convertido em álcoois por fermentação enzimática.

## 4.2. Etapas comuns: hidroprocessamento e fracionamento

A maior parte das rotas existentes para a síntese de combustíveis hidrocarbônicos alternativos envolve duas etapas em comum: hidroprocessamento e fracionamento. O hidroprocessamento consiste no tratamento térmico, em temperaturas brandas (tipicamente entre 300 e 400 °C) e elevadas pressões de H<sub>2</sub> (tipicamente na faixa de 20 a 100 bar), na presença de um catalisador heterogêneo.<sup>64,65</sup> Esta pode ser a etapa básica do processo de conversão do precursor, como ocorre na rota HEFA (Subseção 4.4), ou apenas uma etapa complementar de um processo maior, como é o caso da maior parte das rotas. Usualmente, o hidroprocessamento é aplicado ao final do processo com um ou mais dos seguintes objetivos:

- promover a hidrogenação de insaturações, as quais causam instabilidade térmica e oxidativa;<sup>33</sup>
- remover o oxigênio presente nas moléculas (HDO), o qual causa efeitos adversos nas propriedades do combustível, conforme já mencionado na Seção 2;
- converter cadeias lineares em ramificadas (HIS), de forma a melhorar as propriedades a frio do combustível (ver discussões pertinentes na Seção 3);
- ajustar a faixa de destilação do combustível, de acordo com a aplicação a que se destina, por meio de reações de HCC.

O favorecimento de um ou outro tipo de reação durante o hidroprocessamento é feito por meio da escolha do catalisador e das condições de processo. Em geral, temperaturas mais elevadas e catalisadores mais ácidos favorecem o HCC. Por sua vez, os catalisadores que têm mostrado maior eficiência para as reações de HDO são os mesmos usualmente empregados na HDS do petróleo e derivados: catalisadores bifuncionais formados por sulfetos de metais de transição do grupo VI (Mo ou W) ativados por um metal promotor com maior número de elétrons (usualmente Ni ou Co), depositados sobre a superfície de um suporte ácido poroso, como a alumina.<sup>64</sup> No que diz respeito à HIS, maiores eficiências têm sido verificadas



para catalisadores bifuncionais que conjugam um metal com função hidrogenante/desidrogenante (Pt, Pd, Ni) com a função ácida de um suporte (principalmente zeólitas).<sup>65</sup>

No que diz respeito ao fracionamento, o que ocorre é que, com exceção da rota SIP (Subseção 4.5), as demais geram misturas contendo hidrocarbonetos em uma ampla faixa de ponto de ebulição (ver Figura 3). Então, de forma similar ao que ocorre no refino do petróleo, a mistura deve ser submetida a uma etapa de destilação fracionada para separação de frações com faixa de ebulição correspondentes às da nafta, gasolina, querosene, óleo diesel e outras.

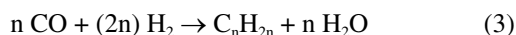
### 4.3. Rota FT

#### 4.3.1. As reações da rota FT

A rota FT consiste na obtenção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, uma mistura de H<sub>2</sub> e CO.<sup>66,67</sup> Se a proporção H<sub>2</sub>/CO for suficientemente alta, tem-se basicamente a formação de alcanos:



Entretanto, na ausência de suficiente H<sub>2</sub>, tem-se também a formação de alcenos:



Existem diferentes mecanismos propostos para a síntese FT, sendo o mecanismo alquil o mais aceito atualmente.<sup>66,67</sup> Segundo Brady e Pettit,<sup>68</sup> este mecanismo consiste em cinco passos básicos: (i) em um primeiro momento, tem-se a quimissorção dissociativa do CO e do H<sub>2</sub> sobre a superfície de um catalisador (Figura 9a); (ii) em um segundo momento, o oxigênio reage com o hidrogênio para formar H<sub>2</sub>O, enquanto o carbono reage com o hidrogênio para formar as espécies CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (Figura 9b); (iii) na sequência, ocorre um processo de polimerização (etapa de propagação) em que o CH<sub>3</sub> é o iniciador e, o CH<sub>2</sub>, o monômero (Figura 9c); (iv) a terminação da cadeia, com formação do produto, pode ocorrer pela adição de hidrogênio para formação de uma parafina (Figura 9d), ou *via* β-eliminação de um hidreto com formação de uma olefina (Figura 9e).

Diversos metais de transição podem ser empregados como catalisador, como aqueles à base de ferro, cobalto e rutênio. Embora apresente menor atividade, o ferro é de longe o mais utilizado devido a sua disponibilidade e baixo custo. Usualmente, o ferro, contendo promotores tais como cobre e potássio, é disperso sobre um suporte de elevada área superficial, tal como alumina, sílica ou zeólita.<sup>69</sup>

Os hidrocarbonetos produzidos, em sua grande maioria lineares, apresentam uma distribuição de massas molares, a qual depende das condições reacionais. Destaca-se que temperaturas mais baixas, entre 200 e 250 °C, favorecem a formação de hidrocarbonetos com massas molares mais

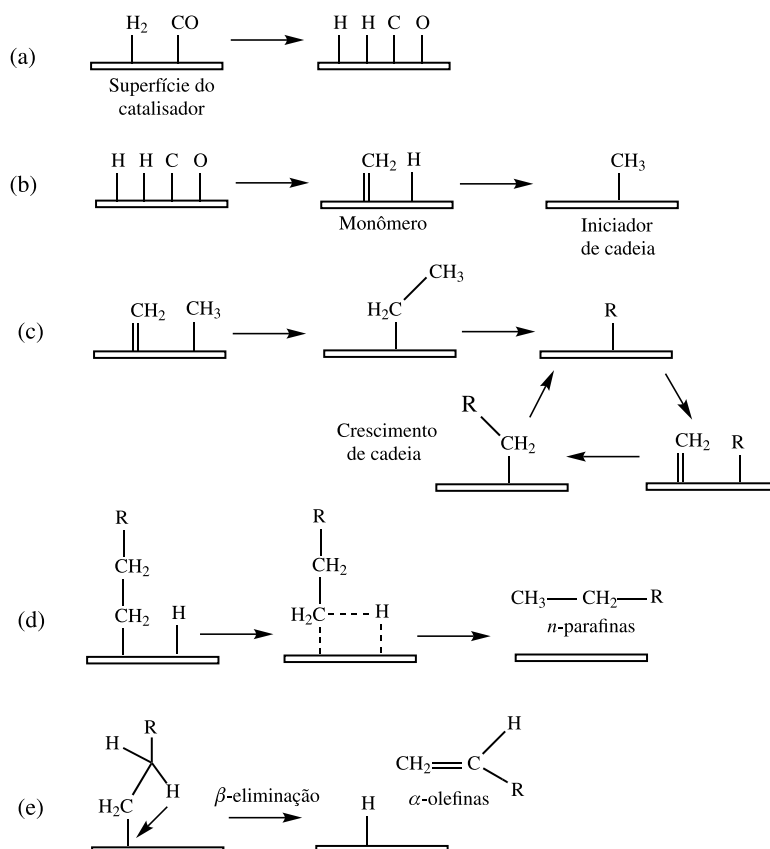


Figura 9. Etapas propostas por Brady e Pettit para o mecanismo alquil da síntese FT.<sup>68</sup>

elevadas (na faixa do diesel ou do querosene), enquanto temperaturas mais elevadas, da ordem de 300 a 350 °C, favorecem a formação de compostos de menores massas molares (na faixa da gasolina).<sup>70</sup>

Além de hidrocarbonetos, o processo FT pode produzir também quantidade apreciável de compostos oxigenados, como álcoois:

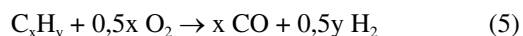


Se o objetivo é a produção de hidrocarbonetos, ao final do processo a mistura obtida deve ser hidroprocessada para remoção de oxigênio. Além disso, o hidroprocessamento usualmente é empregado também com o intuito de melhorar as propriedades a frio do combustível, por meio de reações de HIS.

#### 4.3.2. A obtenção do gás de síntese

O gás de síntese pode ser gerado a partir de praticamente qualquer material rico em carbono, sendo este um ponto altamente positivo da rota FT. Merecem destaque o carvão mineral, o gás natural, a biomassa lignocelulósica e os MSWs. Daí surgem, respectivamente, os termos CtL-FT, GtL-FT, BtL-FT e WtL-FT. A todos os processos que envolvem a obtenção do gás de síntese a partir de material sólido (CtL-FT, BtL-FT e WtL-FT) é usualmente atribuído o termo genérico Gas-FT.

A formação do gás de síntese se dá por meio de reações em temperaturas elevadas e com presença limitada de O<sub>2</sub>:



Nos processos convencionais, são empregadas temperaturas da ordem de 700 a 1600 °C.

Conforme se pode inferir da Equação 2, a síntese de parafinas a partir de precursores orgânicos requer uma proporção H<sub>2</sub>/CO maior do que 2. Entretanto, os gases de síntese obtidos a partir de precursores orgânicos apresentam proporções H<sub>2</sub>/CO de no máximo 2 (valor máximo correspondente a uma razão H/C igual a 4, verificada no caso específico do CH<sub>4</sub>). No caso do carvão mineral, por exemplo, tem-se H/C < 1, o que resulta em um gás de síntese com H<sub>2</sub>/CO < 0,5.

A forma mais direta de contornar esse problema é adicionando-se, ao gás de síntese, H<sub>2</sub> obtido separadamente (por exemplo, a partir da reforma dos alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> gerados como subprodutos do próprio processo FT). Outra forma, é favorecendo a reação WGS (Equação 1), o que pode ser feito pela adição de água durante a geração do gás de síntese, ou utilizando catalisadores de Fe e temperaturas mais elevadas durante a síntese FT (nesse caso, a própria água gerada a partir das reações FT descritas nas Equações 2 e 3 serve como fonte de hidrogênio).<sup>71</sup>

Cabe mencionar, também, a rota PtL-FT, já mencionada na Subseção 4.1.9, que permite converter CO<sub>2</sub> em gás de síntese e, posteriormente, em combustíveis hidrocarbônicos.<sup>22,62,63</sup>

Por fim, é válido destacar que o gás de síntese, antes do uso, deve passar por uma etapa de purificação, para a remoção de contaminantes tais como metais alcalinos, H<sub>2</sub>S, HCN e NH<sub>3</sub>, os quais podem desativar o catalisador empregado na síntese FT. A complexidade desta etapa depende muito do precursor e do processo de gaseificação utilizados. Catalisadores de cobalto, embora apresentem maior atividade, são mais sensíveis à desativação causada por impurezas.<sup>72</sup>

#### 4.3.3. O processo FT na produção de combustíveis

A rota FT é bastante antiga, tendo sido desenvolvida na segunda década do século XX com a finalidade de atender a demanda por combustíveis em situações de escassez do petróleo. Nesse contexto, ela teve destaque, por exemplo, na produção de combustível pela Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial e pela África durante o período de isolamento ocasionado pelo *apartheid*.<sup>73</sup>

De uma maneira geral, a rota envolve custos elevados, principalmente nas etapas de gaseificação de precursores sólidos e de purificação do gás de síntese. Por esse motivo, tem-se mostrado viável economicamente apenas quando operada em larga escala.

Inicialmente, a tecnologia foi voltada para o uso do carvão mineral (rota CtL-FT). Entretanto, com a descoberta de grandes reservas de gás natural, este passou a ser largamente empregado (rota GtL-FT), com as vantagens de que a etapa de gaseificação requer muito menos energia (visto que o precursor já se encontra no estado gasoso) e a etapa de purificação do gás de síntese obtido é facilitada, pois o gás natural apresenta menor teor de contaminantes do que o carvão mineral.

Atualmente, existem diversas plantas industriais com reatores FT produzindo combustíveis, com destaque para o óleo diesel com elevado número de cetano, além de compostos químicos em geral. A maior parte dessas plantas ainda utiliza os processos CtL-FT e GtL-FT. Entretanto, existe grande expectativa de que, em um futuro próximo, a participação das rotas BtL-FT, WtL-FT e PtL-FT aumente bastante.<sup>22,25,26,72,74</sup> Essa expectativa leva em conta as vantagens advindas da diversificação de matérias-primas e do emprego de fontes de energia sustentáveis. Nesse ponto, é válido destacar que a implementação das novas rotas é favorecida pelo fato de que, em relação aos processos CtL-FT e GtL-FT, apenas as etapas de obtenção e purificação do gás de síntese são diferentes.<sup>72</sup>

Por outro lado, existem consideráveis desafios a serem vencidos para o pleno estabelecimento das rotas em questão. Nos casos da BtL-FT e da WtL-FT, além do natural dispêndio de energia com a gaseificação de precursores sólidos, tem-se como ponto desfavorável o elevado teor de oxigênio da biomassa e dos MSWs. Além de representar um desafio extra de logística, devido à menor densidade energética da matéria-prima, o gás de síntese obtido é menos energético e, assim, precisa ser enriquecido com H<sub>2</sub>.<sup>27,75,76</sup> No caso específico da BtL-FT, pode-se citar também a dificuldade de disponibilidade de matéria-prima ao longo de todo o ano, associada à heterogeneidade de diferentes culturas. Já no caso

da WtL-FT, são desafios adicionais a variação da composição e o elevado teor de contaminantes dos MSWs (questão já abordada na Subseção 4.1.8). Já no caso da PtL-FT, os grandes obstáculos são os custos envolvidos na etapa de separação do CO<sub>2</sub> e com a eletricidade necessária para a eletrólise da água.

Atualmente, encontram-se em construção uma grande planta para produção de combustíveis alternativos hidrocarbônicos a partir de biomassa (da *Red Rock Biofuels*) e, outra, a partir de MSWs (da *Fulcrum Bioenergy*). Espera-se que a entrada em operação destas duas plantas sirva como base para o amadurecimento das tecnologias, incentivando a instalação de novas unidades.

O primeiro combustível alternativo certificado para uso na aviação comercial foi produzido a partir da rota CtL-FT. A certificação foi fornecida pela norma DS91-91, em 1999. A certificação se restringia ao combustível produzido pela empresa Sasol, na África do Sul, em blendas de até 50% em QAV convencional. Em 2008, a Sasol chegou a obter a certificação da DS91-9 para emprego de um combustível 100% sintético produzido pela mistura de diversas correntes (algumas ricas em aromáticos) oriundas de um processo FT na refinaria de Secunda, na África do Sul. Entretanto, modificações implementadas na refinaria fizeram com que, por razões econômicas, o combustível 100% sintético logo deixasse de ser produzido.<sup>23,77</sup>

A rota FT foi também a primeira a ser certificada pela ASTM, em 2009. Como todos os processos FT envolvem, inicialmente, a conversão da matéria-prima em gás de síntese, a composição e as propriedades do produto final dependem mais das condições empregadas no processo da síntese FT do que da origem do precursor. Assim, a ASTM aprovou uma especificação genérica para a rota FT, válida para blendas contendo até 50% de querosene sintético produzido a partir de qualquer precursor. Aos combustíveis produzidos foi atribuído o termo FT-SPK.

Recentemente, a Sasol tentou a certificação, pela ASTM, de um combustível 100% alternativo, o FT-SKA. Neste, um adequado teor de compostos aromáticos é garantido pela adição, ao combustível parafínico obtido pela rota CtL-FT, de uma mistura obtida a partir da alquilação de compostos aromáticos derivados da destilação do alcatrão produzido durante a gaseificação do carvão mineral. Entretanto, para frustração da empresa, a ASTM certificou, em 2016, o emprego do combustível também de forma limitada a 50% em blendas com QAV convencional. Dessa forma, as atividades com o FT-SKA acabaram sendo abandonadas, visto que o custo adicional para a preparação da mistura aromática não se justifica se o limite do FT-SKA, na blenda, é igual ao do FT-SPK.

#### 4.4. Rota HEFA

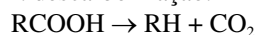
Na rota HEFA, precursores lipídicos são convertidos a combustíveis hidrocarbônicos por meio do hidroprocessamento, cujos detalhes gerais já foram apresentados na Subseção 4.2. O maior desafio para esta rota é a disponibi-

lidade da matéria-prima. Além dos aspectos já discutidos na Subseção 4.1.3, há de se destacar também a competição com a produção de biodiesel. No caso específico do setor aéreo, outro aspecto negativo é que o emprego da atmosfera de H<sub>2</sub> minimiza a formação de compostos cicloparafínicos e aromáticos, o que torna imperativo o uso do biocombustível em blendas com QAV convencional (ver discussão pertinente na Seção 3).

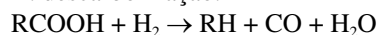
##### 4.4.1. As reações envolvidas

As reações envolvidas na rota HEFA são mostradas na Figura 5. Inicialmente, as insaturações das cadeias graxas são hidrogenadas. Na sequência, estas cadeias são separadas do “esqueleto” de propano por hidrólise ou hidrogenólise, para formar os respectivos ácidos graxos. Finalmente, os ácidos são desoxigenados para formar parafinas (HDO), o que pode ocorrer via três diferentes caminhos:<sup>64,78,79</sup>

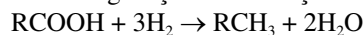
I. descarboxilação:



II. descarbonilação:



III. hidrogenação/desidratação:



Uma vez que a maior parte das matérias-primas lipídicas (*e.g.* gordura animal e óleos de soja, palma, girassol e pinhão manso) é constituída majoritariamente por cadeias lineares com 18 átomos de carbono (C<sub>18</sub>),<sup>80</sup> a maior parte dos compostos gerados durante seu hidroprocessamento consiste, de acordo com os caminhos I, II e III acima apresentados, nos alcanos lineares C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub>.<sup>81,82</sup> Por esse motivo, em condições normais de hidroprocessamento destes precursores, a maior parte do produto obtido encontra-se na faixa do óleo diesel, cerca de 68%, ao passo que cerca de apenas 13% corresponde à faixa do QAV.<sup>83</sup>

É válido mencionar que a proporção da fração correspondente a QAV obtida a partir do hidroprocessamento de precursores lipídicos convencionais pode ser aumentada para até cerca de 50% com a modificação do processo, de forma a favorecer a ocorrência de reações de HCC. Entretanto, esse processamento adicional resulta em aumento dos custos de produção e em um menor rendimento total em combustíveis líquidos.<sup>83</sup>

O emprego de óleos vegetais constituídos por cadeias graxas menores, de tamanho similar aos das moléculas de querosene, têm sido investigado com vistas a otimizar o rendimento da fração destinada à aviação. Este é o caso, por exemplo, dos óleos de coco e babaçu, composto principalmente por cadeias graxas C<sub>12</sub>. Entretanto, trata-se de estudos ainda recentes, de forma que uma eventual implementação da ideia depende de um desenvolvimento adequado da cadeia de suprimento da matéria-prima.<sup>84</sup>

Dentro do contexto exposto, o produto principal das

plantas industriais que operam a rota HEFA atualmente é, de longe, o denominado diesel verde, também conhecido como biodiesel avançado, HRD ou HVO. Em 2019, mais de 6 bilhões de litros desse combustível foram comercializados no mundo.<sup>27</sup>

Para a produção de SAF, a fração de interesse deve ser separada por destilação e, idealmente, submetida ainda a uma etapa posterior de HIS para ajuste das propriedades às especificações da ASTM. Entretanto, visto o baixo rendimento em SAF e os elevados custos envolvidos na implementação das etapas adicionais de processamento, a maior parte das empresas que operam a rota HEFA acabam optando por não produzir SAF; em vez disso, vendem a mistura obtida para ser utilizada integralmente como HVO. Em 2019, apenas duas empresas (a Neste e a World Energy) dedicaram-se à produção comercial de SAF, resultando em 140 milhões de litros do biocombustível (o potencial estimado, visto as plantas HEFA em operação, seria de cerca de 1 bilhão de litros). A mudança neste panorama depende muito da implementação de políticas e incentivos para o emprego dos SAFs.<sup>27</sup>

Em que pese ser um produto secundário das plantas HEFA, o SAF assim obtido corresponde a quase todo SAF utilizado atualmente. O primeiro voo teste empregando o biocombustível foi realizado em 2008 pela companhia aérea Virgin Atlantic.<sup>85</sup> Em 2011, o SAF produzido pelo hidroprocessamento de óleos vegetais e gorduras animais (denominado HEFA-SPK, HRJ ou bio-SPK) foi certificado pela ASTM para emprego, até 50%, em blendas com QAV convencional. No Brasil, o primeiro voo comercial utilizando HEFA-SPK (assim como qualquer tipo de SAF) ocorreu em 2013, operado pela companhia Gol.<sup>28</sup> Em 2016, o aeroporto de Oslo tornou-se o primeiro do mundo a fornecer regularmente SAF (o HEFA-SPK) por meio de seu sistema de hidrantes, no que foi seguido por outros aeroportos.<sup>86</sup>

Em 2020, foi aprovada uma rota adicional envolvendo o hidroprocessamento do óleo obtido a partir de uma microalga específica, a *Botryococcus braunii*.<sup>26</sup> O processamento do óleo da microalga é basicamente o mesmo empregado nos processos com os óleos vegetais e gorduras animais; porém, o isolamento do óleo é realizado, após secagem do precursor, via extração com solvente, visto que, nas microalgas, ao contrário do usual em outros precursores, a localização dos lipídios é intracelular.<sup>87</sup> O SAF obtido, denominado HC-HEFA-SPK, foi limitado a um máximo de 10% nas blendas com QAV convencional. Atualmente, o biocombustível é suprido regularmente para voos partindo do Aeroporto Internacional de Tóquio.<sup>88</sup>

Finalizando esta Seção, é válido mencionar que a Boeing e a Neste têm despendido esforços visando a obter certificação para uso de menores proporções de HVO em blendas com QAV convencional, sendo que voos testes já foram realizados empregando 15% de HVO. A rota é conhecida como HFP-HEFA. Visto as vantagens da produção do HVO em relação ao HEFA-SPK, conforme acima detalhado, a certificação em questão tem grande

potencial para aumentar significativamente a participação dos biocombustíveis no setor aéreo.<sup>26</sup>

#### 4.5. Fermentação de açúcares

A fermentação de açúcares monossacarídeos por microrganismos tais como leveduras e bactérias pode ser empregada para a produção de uma vasta gama de compostos orgânicos. A glicólise é uma etapa comum aos processos de fermentação. Nela, açúcares como a glicose são convertidos a ácido pirúvico, conforme mostrado na Figura 10.<sup>89</sup>

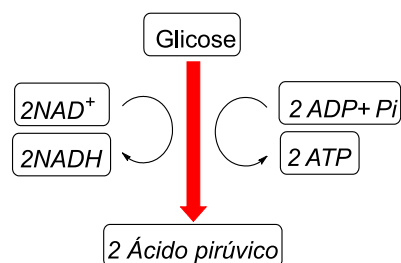


Figura 10. Esquema representando a etapa de glicólise.

Na sequência, diferentes rotas podem gerar inúmeros produtos, a depender do microrganismo e das condições aplicadas. O de maior relevância, sem dúvidas, é o etanol. No entanto, a empresa norte-americana Amyris desenvolveu organismos geneticamente modificados que permitem, a partir da fermentação aeróbica de açúcares pela via do mevalonato, produzir uma vasta gama de hidrocarbonetos pertencentes à classe dos terpenos, os quais têm inúmeras aplicações.<sup>26,90,91</sup> A empresa possui, atualmente, diversas plantas operando a tecnologia em escala comercial em diversas regiões do mundo, inclusive no Brasil.

No processo biológico, o ácido pirúvico proveniente da glicólise é transformado no IPP, o qual pode ser convertido em seu isômero DMAPP por uma enzima isomerase. Moléculas de IPP e DMAPP podem ligar-se no modo cabeça-cauda para formar GPP, conforme mostrado na Figura 11.<sup>91,92</sup>

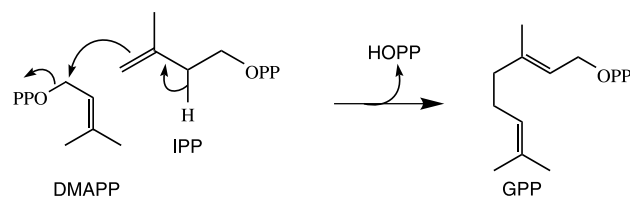
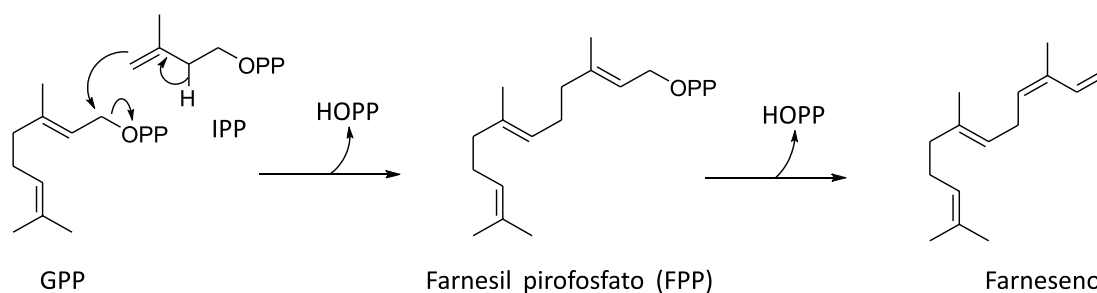


Figura 11. Reações envolvidas na formação do GPP a partir do IPP e DMAPP.

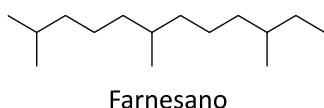
O GPP pode dar origem a uma série de terpenos  $C_{10}$  (denominados monoterpênos) ou, ainda, sofrer a adição de sucessivas moléculas de IPP e formar terpenos  $C_{15}$  (sesquiterpenos),  $C_{20}$  (diterpenos),  $C_{25}$  (sesterterpenos) e assim por diante.<sup>91,92</sup> Destacamos aqui o processo desenvolvido pela Amyris, em parceria com a francesa Total,



**Figura 12.** Formação do sesquiterpeno farneseno a partir do GPP.

para produção do sesquiterpeno farneseno (Figura 12), o qual serve como plataforma para a síntese de outros compostos com grande número de aplicações, como na fabricação de fármacos e biocombustíveis.<sup>26,90</sup>

Inicialmente, a operação da Amyris foi voltada para a produção de biocombustível a ser empregado pela frota de ônibus metropolitanos de São Paulo e no setor de aviação. Para isso, o farneseno é hidrogenado a farnesano, uma parafina  $C_{15}$  trirramificada (2,6,10-trimetildodecano; Figura 13).<sup>26,90</sup>



**Figura 13.** Molécula de farnesano.

É válido destacar o efeito positivo que as ramificações trazem para as propriedades a frio do combustível (o que, conforme já discutido na Seção 3, é de grande relevância para os combustíveis de aviação): o farnesano apresenta ponto de fusão  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  enquanto, para seu isômero linear pentadecano, o valor é muito mais elevado,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

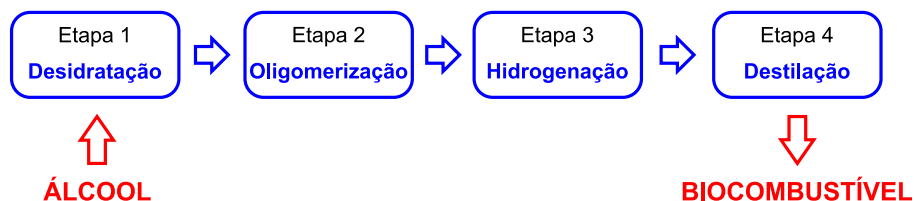
Em 2014, a ASTM certificou o emprego, na aviação, de blendas contendo até 10% do farnesano. O SAF foi denominado HSF-SIP ou SIP-SPK. Anteriormente, o termo empregado era DSHC. O principal motivo para a limitação a apenas 10% do SIP-SPK é o fato de que o combustível consiste em uma única molécula, e não em uma mistura com ampla faixa de destilação, como no caso do QAV convencional.

A Gol foi a primeira companhia a operar voos comerciais com blendas contendo 10% de SIP-SPK, no que foi seguida por outras empresas. Entretanto, atualmente a Amyris tem direcionado o farnesano que produz para os mercados de produtos químicos e farmacêuticos, onde o composto possui maior valor agregado.<sup>26</sup>

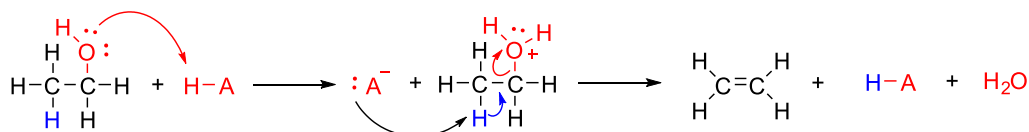
#### 4.6. ATJ-SPK

No processo ATJ, inicialmente um álcool é desidratado a alqueno e, por oligomerização, é gerada uma mistura de olefinas terminais com ampla distribuição de massas molares. Após hidrogenação, a mistura é então fracionada.<sup>22,25,26</sup> É válido destacar que, nesta rota, o rendimento em QAV atinge cerca de 70%.<sup>27</sup> Um esquema do processo é mostrado na Figura 14.

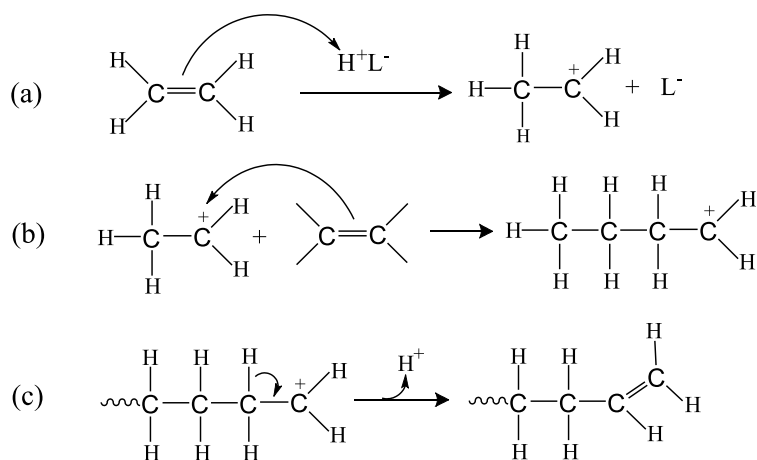
Em princípio, o processo ATJ é muito simples, pois todas as quatro etapas envolvidas são amplamente utilizadas na indústria. A desidratação de álcoois é uma reação clássica, usualmente catalisada por ácido (Figura 15).<sup>93</sup> A oligomerização, por sua vez, foi um dos primeiros processos comerciais empregados na indústria do petróleo. Trata-se de uma reação de adição, também usualmente catalisada por ácido. Entre os catalisadores mais empregados, destacam-se diferentes zeólitas e catalisadores Ziegler-Natta. Na catálise ácida, inicialmente tem-se a protonação de um carbono da ligação dupla, com formação um carbocátion (Figura 16a) que, na sequência, é atacado pelos elétrons pi de uma outra molécula de alceno (Figura 16b). Então, o carbocátion



**Figura 14.** Esquema da rota ATJ.



**Figura 15.** Mecanismo para a reação de desidratação de álcoois.<sup>93</sup>



**Figura 16.** Mecanismo da reação de oligomerização de alcenos via adição catalisada por ácido.<sup>93</sup>

formado na reação da Figura 16b, de maior massa molar, pode ser atacado por outra molécula de alceno (Figura 16c), e assim sucessivamente. Tem-se, portanto, uma reação em cadeia, em que a reação da Figura 16a representa a etapa de iniciação e, as das Figuras 16b e 16c, as etapas de propagação. A terminação ocorre quando um carbocátion perde um próton para formar um alceno (Figura 16d).<sup>93</sup> Ao final, a hidrogenação dos alcenos é realizada por hidroprocessamento para dar origem a uma mistura de alcanos lineares.

A distribuição de tamanho das cadeias depende muito das condições de reação e do catalisador empregados. Apenas a título de ilustração, para um processo industrial tendo etanol como precursor, o catalisador Ziegler-Natta e conduzido a 200 °C e 250 bar, Weissmehl e Arpe reportaram rendimentos de 5% para C<sub>4</sub>, 50% para C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>, 30% para C<sub>12</sub> e C<sub>14</sub>, 12% para C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, e 3% para C<sub>20</sub> e C<sub>20+</sub>.<sup>94</sup>

Apesar da simplicidade, a rota ATJ apresenta um inconveniente: partindo-se do etanol (álcool usualmente obtido a partir da fermentação de açúcares), as moléculas obtidas são lineares. Dessa forma, se o objetivo for a produção de SAF, uma etapa de hidroprocessamento deve ser realizada de maneira a propiciar a HIS da mistura para ajuste das propriedades a frio.

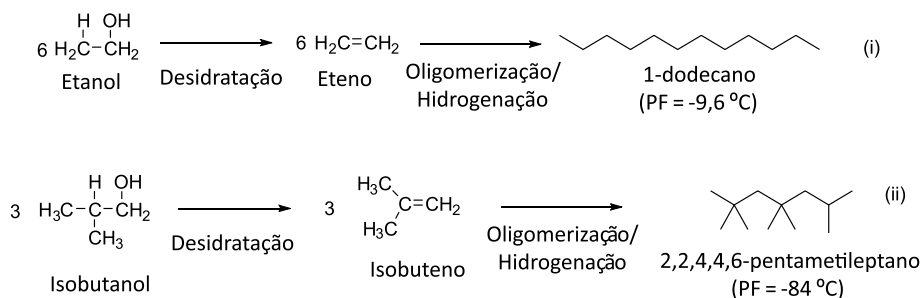
Este inconveniente pode ser contornado empregando-se o isobutanol como álcool de partida. Neste caso, moléculas multirramificadas são obtidas e o combustível produzido apresenta propriedades a frio adequadas. Esta

situação é ilustrada na Figura 17, que compara a obtenção de parafinas C<sub>12</sub> a partir do etanol e do isobutanol. No primeiro caso, tem-se como produto o dodecano, o qual apresenta ponto de fusão -9,6 °C; já no segundo caso, tem-se a formação do 2,2,4,4,6-pentametilheptano como produto principal, o qual apresenta ponto de fusão bastante mais baixo, -84,0 °C.

Neste ponto, é válido destacar que o emprego de microorganismos modificados tem permitido a obtenção de álcoois como o isobutanol com ótimos rendimentos.<sup>95</sup> A empresa americana Gevo possui um processo para produção de isobutanol em escala comercial e tem produzido, a partir de sua oligomerização, gasolina de alta octanagem e SAF.<sup>96,97</sup>

O SAF em questão foi certificado pela ASTM, em 2016, para ser usado na proporção de até 30% em blendas com QAV convencional. Em 2018, houve uma atualização da certificação da ASTM, sendo incluído também o ATJ/SPK produzido a partir do etanol. Além disso, a porcentagem máxima do SAF nas blendas foi aumentada para 50%.

As empresas Swedish Biofuel e Byogy desenvolveram uma modificação do processo ATJ, mais especificamente na etapa final de hidroprocessamento, de forma a gerar considerável teor de aromáticos.<sup>26</sup> O SAF obtido, denominado ATJ-SKA, encontra-se em avaliação pela ASTM e, devido a sua composição mais próxima à do QAV convencional, existe expectativa de que venha a ser certificado para emprego na forma pura.



**Figura 17.** Reações de obtenção de parafinas C<sub>12</sub> a partir do processo ATJ tendo como álcool de partida o (i) etanol e o (ii) isobutanol.

Os maiores desafios para a difusão do emprego dos combustíveis derivados da tecnologia ATJ são de natureza econômica, pois é mais lucrativo vender o isobutanol para emprego na indústria química e, o etanol, para uso como combustível para o transporte terrestre, do que realizar todo o dispendioso processo de transformação deles em combustíveis hidrocarbônicos.

#### 4.7. Pirólise

Existem diferentes rotas para produção de SAF a partir da pirólise (catalítica ou não) de diferentes precursores, com destaque para a biomassa lignocelulósica. A pirólise consiste no tratamento térmico, em temperaturas da ordem de 400-600 °C, em ausência de O<sub>2</sub>. No processo, são gerados: um material carbonáceo sólido; gases; uma fase aquosa; um bio-óleo rico em compostos oxigenados. Este bio-óleo apresenta características indesejáveis para o emprego como combustível, tais como elevadas acidez e corrosividade, baixo poder calorífico e reduzidas estabilidades térmica e química. Entretanto, ele pode ser hidroprocessado para gerar uma mistura constituída basicamente por hidrocarbonetos, a qual é destilada para resultar em frações com emprego como gasolina, querosene e óleo diesel.<sup>29,98-107</sup>

Usualmente, o aquecimento durante a pirólise é realizado de forma muito rápida, a taxas em torno de 500 °C/s (a então denominada pirólise rápida). O pequeno tempo de residência dos voláteis é importante para impedir uma decomposição excessiva do material, o que prejudicaria o rendimento em bio-óleo.<sup>98,99</sup>

O emprego de catalisadores (uma zeólita, usualmente) durante a pirólise permite melhorar a qualidade do bio-óleo obtido (por exemplo, reduzindo o teor de oxigênio), facilitando assim seu posterior hidroprocessamento.<sup>100</sup> Esta é a base do processo denominado HPO, empregado com biomassa lignocelulósica.<sup>25</sup> Por outro lado, é válido mencionar que, durante o processo, tem-se considerável formação de coque, o que pode provocar a desativação do catalisador.<sup>101</sup>

Neste ponto, é válido destacar uma rota desenvolvida pela empresa americana Kior em que a pirólise catalítica de biomassa lignocelulósica é realizada em um reator de leito fluidizado, de forma similar ao processo FCC empregado no refino do petróleo.<sup>25</sup> Em comparação aos reatores de leito fixo, a grande vantagem deste modelo é que, após a separação dos produtos, o catalisador é regenerado antes de ser reinserido no sistema. A regeneração é realizada por meio da combustão do coque depositado.<sup>33</sup> O combustível obtido, denominado HDCJ/Kior, esteve próximo de ser certificado pela ASTM; entretanto, a falência da Kior, em 2014, paralisou o processo de certificação.<sup>25</sup>

Outra forma de diminuir a formação de coque é realizar a pirólise em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> (hidropirólise), o que contribui para a estabilização e desoxigenação dos voláteis gerados pela decomposição do precursor. Assim,

reduz-se a ocorrência de reações de polimerização e, conseqüentemente, a formação de coque. Além disso, é gerado um bio-óleo de melhor qualidade.<sup>102</sup> Esta é a base de um processo desenvolvido em parceria pelas empresas GTI e Shell, denominado IH<sup>2</sup>, o qual se encontra em fase final de certificação pela ASTM.<sup>26</sup>

Um aspecto importante das rotas que envolvem a pirólise de material lignocelulósico é que, via de regra, os anéis alifáticos e aromáticos presentes na composição da celulose e da lignina, respectivamente, acabam remanescendo no bio-óleo. Isso contribui para que o combustível obtido apresente teores de cicloparafinas e/ou aromáticos relativamente elevados, conforme pode ser verificado na Figura 2 para o processo HDCJ/Kior.

Neste contexto, é válido destacar as rotas de conversão de lignina em SAF, usualmente denominadas LTJ. O bio-óleo resultante é rico em compostos fenólicos e, dessa forma, a depender das condições de hidroprocessamento do bio-óleo, são geradas frações com teores bastante elevados de aromáticos, as quais têm aplicação na formulação de gasolina de elevada octanagem ou como aditivos em SAFs com baixos teores de aromáticos.<sup>103</sup>

Por outro lado, o hidroprocessamento da lignina pode ser conduzido de maneira a favorecer reações de hidrogenação dos anéis aromáticos e, até mesmo, de abertura de anel. Assim, são obtidas misturas com maiores teores de compostos parafínico (cíclicos e de cadeia aberta), as quais podem ser empregadas então como SAF.<sup>104-107</sup> Esta é a base para o projeto Biorefly, desenvolvido pela empresa Biochemtex para produção de SAF a partir da hidropirólise catalítica da lignina gerada como subproduto em unidades de etanol celulósico.<sup>104</sup> Atualmente, o processo encontra-se em estágio de demonstração em escala industrial.

As rotas baseadas na pirólise podem ser empregadas com outros tipos de matérias-primas como, por exemplo, MSWs ou biomassa de algas. Entretanto, é válido destacar que, no caso dos MSWs, o elevado teor de contaminantes (ver Subseção 4.1.8) representa um desafio ainda maior do que na rota WtL-FT, visto que é mais difícil eliminar os contaminantes em um processo que envolve a liquefação direta dos MSWs do que em um processo que envolve sua gaseificação.

#### 4.8. Hidrotermólise

A hidrotermólise pode ser empregada para a conversão de materiais orgânicos, especialmente derivados de biomassa, em combustíveis hidrocarbônicos (rota HTL). Ela consiste no tratamento térmico, em atmosfera de água, sob elevada pressão, em presença ou não de um catalisador. Valores de pressão e temperatura tipicamente empregados são 210 bar e 400-475 °C, respectivamente. Assim como ocorre na pirólise, são gerados um sólido, gases, uma fase aquosa e um bio-óleo. O bio-óleo é então hidroprocessado, resultando em uma mistura de hidrocarbonetos que é posteriormente fracionada.<sup>26,29,108,109</sup>

Em comparação com a pirólise, as temperaturas mais brandas empregadas na hidrotérmolise minimizam a degradação do precursor e a formação de produtos gasosos. Já a presença de água reduz a formação de coque e propicia a obtenção de um bio-óleo de melhor qualidade, com menor teor de oxigênio, o que facilita seu hidrotérmolise.<sup>109</sup>

A HTL tem-se mostrado muito interessante para trabalhar com biomassa de algas visto que, ao contrário de outras rotas como a pirólise, não requer a secagem do precursor. Além disso, estudos têm apontado que, em relação à HTL de biomassa lignocelulósica, um bio-óleo com maior densidade energética pode ser obtido a partir da biomassa de algas, e com maior rendimento.<sup>110</sup>

Um tipo específico de HTL que merece atenção especial é a denominada rota CHJ (ou CH), que envolve a hidrotérmolise de precursores lipídicos.<sup>26,29,109</sup> Em comparação com a rota que envolve o hidrotérmolise de lipídios (HEFA), a rota CHJ apresenta como grande vantagem o fato de produzir um combustível com composição muito mais similar ao QAV convencional, com elevados teores de aromáticos e parafinas ramificadas e cíclicas, conforme pode ser aferido na Figura 2. Isso ocorre porque o sistema empregado é muito mais reativo. Em primeiro lugar, porque a água provoca a ocorrência de reações de hidrólise.<sup>109</sup> Em segundo lugar porque, sem o emprego de uma atmosfera de H<sub>2</sub>, tem-se abundante ocorrência de insaturações, as quais atuam como substrato para uma série de reações, como craqueamento, ciclização, isomerização e entrecruzamento de cadeias.<sup>33</sup>

As companhias americanas ARA e Chevron detêm a propriedade intelectual do processo, denominado *Biofuels Isoconversion*, que utiliza a rota CHJ; os combustíveis produzidos são chamados Readidiesel e Readijet.<sup>26</sup> Em 2012, foi realizado o primeiro voo teste utilizando o Readijet na forma pura. Esta foi, também, a primeira vez que um voo foi operado com um combustível produzido integralmente a partir de fonte renovável.<sup>21</sup> A rota CHJ foi certificada pela ASTM, em 2020; entretanto, por cautela, a ASTM certificou apenas o emprego de blendas contendo até 50% do Readijet.

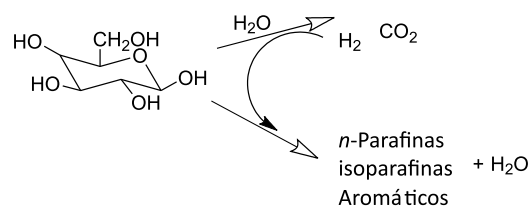
Uma vez que a rota CHJ utiliza precursores lipídicos, ela enfrenta os mesmos desafios de disponibilidade e sustentabilidade da matéria-prima enfrentado pela rota HEFA (ver discussões pertinentes nas subseções 4.1.3 e 4.4). Além disso, a tecnologia ainda se encontra em estágio inicial de desenvolvimento e o custo do processo é relativamente elevado. Mesmo assim, a ARA e a Chevron possuem projetos em andamento para escalonamento da produção.<sup>26</sup>

#### 4.9. HDO-SK / HDO-SAK

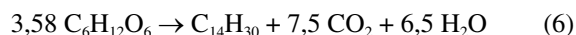
A empresa americana Virent desenvolveu um processo, denominado *Bioforming*, que permite a conversão catalítica de material celulósico e açúcares monossacarídeos a

hidrocarbonetos. Basicamente, o precursor é primeiramente hidrogenado e hidrogenolizado para formar compostos oxigenados de cadeia curta (glicerol, etilenoglicol, etc) solúveis em água. Na sequência, na APR, que é a etapa-chave do processo, estes compostos reagem com água em presença de um catalisador, a temperaturas e pressões moderadas (da ordem de 200 a 300 °C e de 10 a 90 bar, respectivamente), para formar compostos tais como alcanos, álcoois, aldeídos e cetonas, além de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os compostos orgânicos da mistura obtida possuem, em sua maioria, seis ou menos átomos de carbono; entretanto, eles são condensados em uma etapa posterior, que envolve também a HDO das cadeias. Finalmente, a mistura obtida é fracionada.<sup>25,26,111,112</sup>

O esquema geral para o processo, segundo Blommel,<sup>112</sup> é descrito na Figura 18. O autor propõe, ainda, a seguinte estequiometria para o processo:



**Figura 18.** Esquema geral para a conversão catalítica de açúcares a hidrocarbonetos (baseado na referência 112).



Atualmente, a Virent tem focado a atenção no desenvolvimento de dois diferentes tipos de tratamento para a etapa de condensação/HDO (pós-APR). No primeiro deles, é utilizado um catalisador sólido básico multifuncional, sendo obtida uma mistura composta principalmente por cicloparafinas (~81%), além de parafinas lineares e ramificadas. Após destilação, são geradas frações na faixa de gasolina, óleo diesel e querosene. Este tratamento é denominado RPN, CPK ou HDO-SK. Já o segundo tratamento consiste no emprego de um catalisador sólido ácido (usualmente uma zeólita ZMS-5 modificada), com o que se obtém uma mistura com elevado teor de aromáticos. Após fracionamento, uma fração mais leve é empregada na formulação de gasolinas com elevada octanagem e, outra, na faixa de C<sub>9</sub> a C<sub>11</sub>, denominada HDO-SAK ou ARJB, é empregada na aviação. Entretanto, como o HDO-SAK apresenta teor de aromáticos bastante elevado (em torno de 80%), ele deve ser empregado apenas como aditivo em misturas com outros QAVs sintéticos pobres em aromáticos, como o próprio HDO-SK.<sup>112</sup>

#### 4.10. Coprocessamento

Uma outra forma de se obter combustíveis hidrocarbônicos a partir de fontes alternativas é por meio do coprocessamento de precursores alternativos nas refinarias de petróleo. Como exemplo, pode-se citar o processo HBIO implementado no Brasil, em 2007, pela Petrobras.<sup>113</sup> No processo, pequenas



proporções de óleos vegetais (até 10%) eram adicionadas durante a etapa de hidrotreatamento do diesel de petróleo. No processo, o óleo vegetal era convertido a hidrocarbonetos por meio de reações semelhantes às aquelas descritas para a rota HEFA na Subseção 4.4.1. Entretanto, após a brusca queda na cotação do petróleo, em 2008, a Petrobras deixou de empregar o processo.

Recentemente, a ASTM certificou, para a produção de QAV, o coprocessamento de até 5% de óleos vegetais, gorduras animais ou alcanos de maior massa molar gerados como subproduto da rota FT. Diferentemente do que ocorre para as demais rotas, a certificação do coprocessamento não se deu por meio de anexo à norma ASTM D7566, que trata dos combustíveis alternativos para aviação; em vez disso, foram implementados ajustes à norma ASTM D1655, que especifica os QAVs de uma maneira geral.<sup>12</sup>

## 5. Considerações Finais

Apesar da existência de variadas rotas para a síntese de combustíveis hidrocarbônicos alternativos, conforme mostrado ao longo do texto, a obtenção destes a preços competitivos com os derivados de petróleo ainda é um grande desafio, principalmente no que diz respeito ao setor de aviação, que demanda combustíveis com características muito específicas.

Atualmente, a rota HEFA é a que tem mostrado os melhores resultados e que tem sido responsável pela maioria absoluta da produção de combustíveis sustentáveis hidrocarbônicos. O principal ponto favorável da rota é o domínio existente sobre a tecnologia envolvida. Em contrapartida, o custo, a disponibilidade e a sustentabilidade dos precursores lipídicos representam um grande desafio. Além disso, os biocombustíveis produzidos pela rota HEFA são formados basicamente por alcanos lineares com ponto de ebulição na faixa do diesel. Dessa forma, se o objetivo é o emprego na aviação, faz-se necessário um hidrotreatamento adicional para ajuste das propriedades. Tudo isso faz com que, atualmente o custo de produção do HEFA-SPK seja em torno de 3 a 6 vezes o do QAV convencional.<sup>27</sup>

Nesse ponto, é válido mencionar que a rota CHJ resulta em um combustível com características bastante mais apropriadas para a aviação; porém, as limitações inerentes aos precursores lipídicos são as mesmas da rota HEFA.

Nesse contexto, parece inexorável que, nos próximos anos, as rotas que utilizam precursores abundantes, de baixo custo e mais sustentáveis assumam a liderança na produção dos combustíveis hidrocarbônicos alternativos. Entre esses precursores, destacam-se a biomassa lignocelulósica, especialmente resíduos florestais e da agroindústria, os MSWs, os gases residuais e o CO<sub>2</sub> atmosférico.

Assim, as prováveis rotas responsáveis, no médio prazo, pelo esperado avanço da indústria de combustíveis sustentáveis são: BtL-FT, WtL-FT, PtL-FT, ATJ e HDO-SK

/HDO-SAK, aquelas que envolvem os processos de pirólise ou hidrotermólise (HPO, HDCJ/Kior, IH<sup>2</sup>, LTJ, HTL) e ATJ (a partir de álcool celulósico). Entretanto, como estas rotas ainda se encontram em fase de escalonamento e de desenvolvimento da tecnologia e da cadeia de suprimento de matérias-primas, ainda não é possível estabelecer com precisão quais serão capazes de fornecer os combustíveis a preços competitivos. No caso da ATJ, há de se destacar, também, o elevado valor agregado do etanol e do isobutanol, conforme mencionado na Subseção 4.6, o que diminui a atratividade da rota para conversão destes em combustíveis hidrocarbônicos.

Com vistas a permitir o emprego de SAFs de forma integral, esforços têm sido direcionados à implementação de modificações em rotas existentes, com vistas à obtenção de combustíveis com composição mais similar à do QAV convencional. Entretanto, estas modificações aumentam ainda mais os custos de produção. Dessa forma, a solução mais plausível para contornar o problema em questão parece ser a combinação de combustíveis obtidos a partir de diferentes rotas, com composição e características diferentes, de forma que a mistura final possa atender os requisitos necessários. Este procedimento também seria importante do ponto de vista da multiplicidade de matérias-primas.

Por tudo o que foi visto, fica claro que o setor de combustíveis sustentáveis hidrocarbônicos carece de substancial evolução em aspectos tais como custo, sustentabilidade e tecnologia. As evidências apontam que, embora o mercado de créditos de carbono deva contribuir para tornar o setor mais competitivo, ele continuará fortemente dependente, ao menos no curto e médio prazos, de subsídios e políticas públicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro (Código de Financiamento 001).

## Informações Suplementares

Informações Suplementares quanto ao emprego do termo biodiesel e Descrição dos acrônimos utilizados no texto principal estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.sbq.org.br/>.

## Referências Bibliográficas

1. Mawad, M. M.; Origin of Petroleum: A New Theory of Its Formation. *Journal of Power and Energy Engineering* **2020**, *8*, 63. [Crossref]
2. Sítio da Britannica, World distribution of oil. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/petroleum/World-distribution-of-oil>>. Acesso em: 14 março 2022.

3. Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S.; Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 317. [Crossref]
4. Rico, J. A. P.; Sauer, I. L.; A review of Brazilian biodiesel experiences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 513. [Crossref]
5. Nygren, E.; Aleklett, K.; Höök, M.; Aviation fuel and future oil production scenarios. *Energy Policy* **2009**, *37*, 4003. [Crossref]
6. Sítio da The Royal Society, Climate Change Evidence & Causes. Disponível em: <[https://royalsociety.org/~media/royal\\_society\\_content/policy/projects/climateevidence-causes/climatechange-evidence-causes.pdf](https://royalsociety.org/~media/royal_society_content/policy/projects/climateevidence-causes/climatechange-evidence-causes.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
7. Sítio do Air Transport Action Group (ATAG), Facts & Figures. Disponível em: <<https://www.atag.org/facts-figures.html>>. Acesso em: 14 março 2022.
8. Mohajan, H. K.; Acid Rain is a Local Environment Pollution but Global Concern. *Open Science Journal of Analytical Chemistry* **2018**, *3*, 47. [Link]
9. Vallero, D.; *Fundamentals of Air Pollution*, 5a. ed., Elsevier: Amsterdam, 2014.
10. Rye, L.; Blakey, S.; Wilson, C. W.; Sustainability of supply or the planet: a review of potential drop-in alternative aviation fuels. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 17. [Crossref]
11. Gheewala, S. H.; Damen, B.; Shi, X.; Biofuels: economic, environmental and social benefits and costs for developing countries in Asia. *WIREs Climate Change* **2013**, *4*, 497. [Crossref]
12. Sítio do Portal Statista, Leading countries based on biofuel production worldwide in 2020\*. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/274168/biofuel-production-in-leading-countries-in-oil-equivalent/>>. Acesso em: 14 março 2022.
13. Sítio do Instituto Francês do Petróleo (IFP Énergies Nouvelles), Biofuels in the road transport sector. Disponível em: <<https://www.ifpenergiesnouvelles.com/article/biofuels-dashboard-2020>>. Acesso em: 14 março 2022.
14. Sítio do Portal Lubes, Mercado de combustíveis – ANP fala sobre regulação. Disponível em: <<https://portallubes.com.br/2018/10/mercado-de-combustiveis/>>. Acesso em: 14 março 2022.
15. Sítio da International Civil Aviation Organization (ICAO), ICAO Global Framework for Aviation Alternative Fuels. Disponível em: <[www.icao.int/environmentalprotection/GFAAF/Pages/default.aspx](http://www.icao.int/environmentalprotection/GFAAF/Pages/default.aspx)>. Acesso em: 12 maio 2021.
16. Sítio do U.S. Department of Energy, Sustainable Aviation Fuel - Review of Technical Pathways. Disponível em: <<https://www.energy.gov/sites/default/files/2020/09/f78/beto-sust-aviation-fuel-sep-2020.pdf>>. Acesso em: 12 maio 2021.
17. Hari, T.K.; Yaakob, Z.; Binitha, N.N.; Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*, 1234. [Crossref]
18. Santana, P. M. B.; Meira, M.; Tentardini, E. K.; Effects of Adding Some Natural Substances to Biodiesel to Control its Effect on Carbon Steel Corrosion. *Materials Research* **2015**, *18*, 164. [Crossref]
19. Yemashova, N. A.; Murygina, V. P.; Zhukov, D. V.; Zakharyantz, A. A.; Gladchenko, M. A.; Appanna, V.; Kalyuzhnyi, S. V.; Biodeterioration of crude oil and oil derived products: a review. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology* **2007**, *6*, 315. [Crossref]
20. Yaakob, Z.; Narayanan, B. N.; Padikkaparambil, S.; Unni K. S.; Akbar P. M.; A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2014**, *35*, 136. [Crossref]
21. Wang, W.-C.; Tao, L.; Markham, J.; Zhang, Y.; Tan, E.; Batan, L.; Warner, E.; Bidy, M.; National Renewable Energy Laboratory Page, Review of Biojet Fuel Conversion Technologies - Technical Report. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66291.pdf>> Acesso em: 10 março 2022.
22. van Dyk, S.; Saddler, J.; Progress in Commercialization of Biojet/Sustainable Aviation Fuels (SAF): Technologies, potential and challenges. IEA Bioenergy: Task 39, 2021. [Link]
23. Zschocke, A.; Scheuermann, S.; Ortner, J.; High Biofuel Blends in Aviation (HBBA): ENER/C2/2012/420-1 Final Report, Editora Deutsche Lufthansa, 2012. [Link]
24. Sítio da Chevron Products Company, Aviation Fuels – Technical Review. Disponível em: <<https://www.chevron.com/~media/chevron/operations/documents/aviation-tech-review.pdf>>. Acesso em: 12 março 2022.
25. Quignard, A.; CORE – Jet Fuel. Coordinating research and innovation in the field of sustainable alternative fuels for aviation. Work Package 5, D5.2: Final Report on Technical Compatibility, Certification and Deployment, 2016. [Link]
26. Humphris-Bach, A.; Groves, L.; Sikova, I.; Sharp, J.; Bauen, A.; Sim, C.; Bitossi, N.; Harris, A.; Targeted Aviation Advanced Biofuels Demonstration Competition – Feasibility Study. Final report for Department for Transport, United Kingdom, 2020. [Link]
27. Sítio da International Renewable Energy Agency (IRENA), Reaching Zero With Renewables – Eliminating CO<sub>2</sub> emissions from industry and transport in line the 1.5°C climate goal. Disponível em: <[https://www.irena.org/~media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Sep/IRENA\\_Reaching\\_zero\\_2020.pdf](https://www.irena.org/~media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Sep/IRENA_Reaching_zero_2020.pdf)>. Acesso em: 12 março 2022.
28. Cortez, L. A. B.; Nigro, F. E. B.; Nassar, A. M.; Cantarella, H.; Nogueira, L. A. H.; de Moraes, M. A. F. D.; Leal, R. L. V.; Franco, T. T.; Schuchardt, U. Roadmap for sustainable aviation biofuels for Brazil: A Flightpath to Aviation Biofuels in Brazil; Cortez, L. A. B.; eds.; Editora Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 2014. [Link]
29. Wang, W. C.; Tao, L.; Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *53*, 801. [Crossref]
30. Yang, J.; Xin, Z.; He, Q. (S.); Corscadden, K.; Niu, H.; An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. *Fuel* **2019**, *237*, 916. [Crossref]
31. Lokesh, K.; Sethi, V.; Nikolaidis, T.; Goodger, E.; Nalianda, D.; Life cycle greenhouse gas analysis of biojet fuels with a technical investigation into their impact on jet engine performance. *Biomass and Bioenergy* **2015**, *77*, 26. [Crossref]
32. Sítio da Chevron Products Company, Alternative Jet Fuels. Disponível em: <<https://www.chevron.com/~media/chevron/>>

- [operations/documents/chevron-alternative-jet-fuels.pdf](#)>. Acesso em: 14 março 2022.
33. Prauchner, M. J.; Brandão, R. D.; de Freitas Júnior, A. M.; Oliveira, S. C.; Combustíveis Derivados do Petróleo: Obtenção, Propriedades e Usos. *Revista Virtual de Química*, **2022**. [Crossref]
  34. Sítio da Empresa de Pesquisa Energética (epe), Matriz Energética e Elétrica. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-eeletrica>>. Acesso em: 14 março 2022.
  35. Sítio da Fundação Getúlio Vargas (FGV), Dados – Matriz Energética. Disponível em: <<https://fgvenergia.fgv.br/dados-matriz-energetica>>. Acesso em: 14 março 2022.
  36. Sítio da International Energy Agency (IEA), Outlook for biogás and biomethane – Prospects for organic growth. Disponível em: <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/03aeb10c-c38c-4d10-bcec-de92e9ab815f/Outlook\\_for\\_biogas\\_and\\_biomethane.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/03aeb10c-c38c-4d10-bcec-de92e9ab815f/Outlook_for_biogas_and_biomethane.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
  37. Abanades, S.; Abbaspour, H.; Ahmadi, A.; Das, B.; Ehyaei, M. A.; Esmailion, F.; El Haj Assad, M.; Hajilounezhad, T.; Jamali, D. H.; Hmida, A.; Ozgoli, H. A.; Safari, S.; AlShabi, M.; Bani-Hani, E. H.; A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe. *International Journal of Environmental Science and Technology, Center for Environment and Energy Research and Studies (CEERS)*, **2021**. [Crossref]
  38. Sítio da World Biogas Association, Global Potential of Biogas. Disponível em: <[https://www.worldbiogasassociation.org/wp-content/uploads/2019/07/WBA-globalreport-56ppa4\\_digital.pdf](https://www.worldbiogasassociation.org/wp-content/uploads/2019/07/WBA-globalreport-56ppa4_digital.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
  39. Tromp, P. J. J.; Moulijn, J.; Em *New trends in coal science*; Yuda, Y., eds.; Kluwer Academic Publishers: Boston, 1987, cap. 14.
  40. Sítio da Oil & Fats International (OFI), LMC report shows demand for lipid feedstocks in biofuels can be met to 2030 without affecting food resources. Disponível em: <<https://www.ofimagazine.com/news/lmc-report-shows-demand-for-lipid-feedstocks-in-biofuels-can-be-met-to-2030-without-affecting-food-resources>>. Acesso em: 15 março 2022.
  41. Ribeiro, B. D.; Castro, A. M.; Coelho, M. A. Z.; Freire, D. M. G.; Production and Use of Lipases in Bioenergy: A Review from the Feedstocks to Biodiesel Production. *Enzyme Research* **2011**. [Crossref]
  42. Shaah, M. A. H.; Hossain, Md. S.; Allafi, F. A. S.; Alsaedi, A.; Ismail, N.; Kadir, M. O. A.; Ahmad, M. I.; A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production technologies. *RSC Advances* **2021**, *11*, 25018. [Crossref]
  43. Peng, L.; Fu, D.; Chu, H.; Wang, Z.; Qi, H.; Biofuel production from microalgae: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *18*, 285. [Crossref]
  44. Castro, H. F.; Processos Químicos Industriais II: Papel e Celulose. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: 20 setembro 2021.
  45. Leisola, M.; Pastinen, O.; Axe, D. D.; Lignin-Designed Randomness. *BIO-Complexity* **2012**, *3*, 1. [Crossref]
  46. Dahmen, N.; Lewandowski, I.; Zibek, S.; Weidtmann, A.; Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *Global Change Biology Bioenergy* **2019**, *11*, 107. [Crossref]
  47. Tye, Y. Y.; Lee, K. T.; Abdullah, W. N. W.; Leh, C. P.; The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *60*, 155. [Crossref]
  48. Saini, J. K.; Saini, R.; Tewari, L.; Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *Biotech* **2015**, *5*, 337. [Crossref]
  49. Hoang, T-D.; Nghiem, N.; Recent Developments and Current Status of Commercial Production of Fuel Ethanol. *Fermentation* **2021**, *7*, 314. [Crossref]
  50. Zabed, H.; Sahu, J. N.; Boyce, A. N.; Faruq, G.; Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *66*, 751. [Crossref]
  51. Sítio da U.S. Department of Energy, The LanzaTech process is driving innovation. Disponível em: <[https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/07/f35/BETO\\_2017WTE-Workshop-SeanSimpson-LanzaTech.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/07/f35/BETO_2017WTE-Workshop-SeanSimpson-LanzaTech.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
  52. Sítio da Renewable Fuels Association (RFA), Annual Ethanol Production – U.S. and World Ethanol Production. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>>. Acesso em: 14 março 2022.
  53. Bajwa, D. S.; Pourhashem, G.; Ullah, A. H.; Bajwa, S. G.; A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products* **2019**, *139*, 111526. [Crossref]
  54. Kaza, S.; Yao, L. C.; Bhada-Tata, P.; Van Woerden, F.; *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*; World Bank Publications: Washington, DC, USA, 2018. [Link]
  55. Zupančič, M.; Možic, V.; Može, M.; Cimerman, F.; Golobič, I.; Current Status and Review of Waste-to-Biogas Conversion for Selected European Countries and Worldwide. *Sustainability* **2022**, *14*, 1823. [Crossref]
  56. Sítio da International Agency Bioenergy (IEA Bioenergy), Municipal Solid Waste and its Role in Sustainability. Disponível em: <[https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/40\\_IEAPositionPaperMSW.pdf](https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/40_IEAPositionPaperMSW.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
  57. Sipra, A. T.; Gao, N.; Sarwar, H.; Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for biofuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Processing Technology* **2018**, *175*, 131. [Crossref]
  58. Pieta, I. S.; Epling, W.; Sek, A.; Lisowski, P.; Waste into Fuel-Catalyst and Process Development for MSW Valorisation. *Catalysts* **2018**, *8*, 113. [Crossref]
  59. Coordinating Lead Authors: Myhre, G.; Shindell, D.; Review Editors: Jacob, D.; Ravishankara, A. R.; Shine, K.; Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. Em: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to*

- the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Stocker, T.F. e col., eds.; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013, cap. 8. [Link]
60. Christensen, T. H.; Em: *Solid Waste Technology & Management*; Christensen, T. H.; Scharff, H.; Hjelmar, O., eds.; Blackwell Publishing Ltd.: New Jersey, 2011, cap. 10. [Link]
  61. Prauchner, M. J.; Oliveira, S. C.; Rodríguez-Reinoso, F.; Tailoring Low-Cost Granular Activated Carbons Intended for CO<sub>2</sub> Adsorption. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*, 581133. [Crossref]
  62. Schmidt, P.; Weindorf, W.; German Environment Agency Page, Power-To-Liquids Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel. Disponível em: <[https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/161005\\_uba\\_hintergrund\\_ptl\\_barrierrefrei.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/161005_uba_hintergrund_ptl_barrierrefrei.pdf)>. Acesso em: 14 março 2022.
  63. Schmidt, P.; Batteiger, V.; Roth, Arn; Weindorf, W.; Raksha, T.; Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation: A Review. *Chemie Ingenieur Technik* **2018**, *90*, 127. [Crossref]
  64. Mohammad, M.; Hari, T. K.; Yaakob, Z.; Sharma, Y. C.; Sopian, K.; Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *22*, 121. [Crossref]
  65. Gong, S.; Chen, N.; Nakayama, S.; Qian, E. W.; Isomerization of n-alkanes derived from jatropha oil over bifunctional catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *370*, 14. [Crossref]
  66. Ail, S. S.; Dasappa, S.; Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 267. [Crossref]
  67. Teimouri, Z.; Abatzoglou, N.; Dalai, A. K.; Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C<sub>5</sub>+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts* **2021**, *11*, 330. [Crossref]
  68. Brady, R. C.; Pettit, R.; Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 6181. [Crossref]
  69. Luque, R.; de la Osa, A. R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Valverde, J. L.; Sanchez, P.; Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer-Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy & Environmental Science*. **2012**, *5*, 5186. [Crossref]
  70. Todic, B.; Nowicki, L.; Nikacevic, N.; Bukur, D. B.; Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catalysis Today* **2016**, *261*, 28. [Crossref]
  71. Bukur, D. B.; Todic, B.; Elbashir, N.; Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. *Catalysis Today* **2016**, *275*, 66. [Crossref]
  72. Ail, S. S.; Dasappa, S.; Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario. *Renewable Sustainable Energy Reviews* **2016**, *58*, 267. [Crossref]
  73. Schulz, H.; Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *186*, 3. [Crossref]
  74. Karka, P.; Johnsson, F.; Papadokonstantakis, S.; Perspectives for Greening European Fossil-Fuel Infrastructures Through Use of Biomass: The Case of Liquid Biofuels Based on Lignocellulosic Resources. *Frontiers in Energy Research* **2021**, *9*, 636782. [Crossref]
  75. Karatzos, S.; McMillan, J. D.; Saddler, J. N.; International Agency Bioenergy (IEA Bioenergy). The Potential and Challenges of Drop-in Biofuels. Disponível em: <<https://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2014/01/Task-39-Drop-in-Biofuels-Report-FINAL-2-Oct-2014-ecopy.pdf>>. Acesso em: 17 fevereiro 2022.
  76. Rhyner, U. Em *Synthetic Natural Gas: From Coal, Dry Biomass, and Power-to-Gas Applications*; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A., eds.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2016, cap. 3.
  77. Moses, C. A.; Roets, P. N. J.; Properties, characteristics, and combustion performance of Sasol fully synthetic jet fuel. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* **2009**, *131*, 1. [Crossref]
  78. Gong, S.; Shinozaki, A.; Qian, E. W.; Role of Support in Hydrotreatment of Jatropha Oil over Sulfided NiMo Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 13953. [Crossref]
  79. Snare, M.; Kubickova, I.; MakI-Arvela, P.; Eranen, K.; Murzin, D. Y.; Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 5708. [Crossref]
  80. Firestone, D.; *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes*, 3a. ed., AOCS Press, David Firestone: USA, 2013.
  81. Veriansyah, B.; Han, J. Y.; Kim, S. K.; Hong, S.-A.; Kim, Y. J.; Lim, J. S.; Shu, Y.-W.; Oh, S.-G.; Kim, J.; Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel* **2012**, *94*, 578. [Crossref]
  82. Gong, S.; Shinozaki, A.; Shi, M.; Qian, E. W.; Hydrotreating of Jatropha Oil over Alumina Based Catalysts. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 2394. [Crossref]
  83. Pearlson, M.; Wollersheim, C.; Hileman, J. I.; A Techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2013**, *7*, 89. [Crossref]
  84. Brandão, R. D.; de Freitas Júnior, A. M.; Suarez, P. A. Z.; Prauchner, M. J.; The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. *Biomass Conversion and Biorefinery* **2021**, *11*, 837. [Crossref]
  85. Sítio do Green Car Congress, Virgin Atlantic Uses Biojet Fuel Blend in 747 Test Flight; Babassu and Coconut Oil as Feedstocks. Disponível em: <<https://www.greencarcongress.com/2008/02/virgin-atlantic.html>>. Acesso em: 17 setembro 2021.
  86. Sítio da International Air Transport Association (IATA), Sustainable Aviation Fuels. Disponível em: <<https://www.iata.org/contentassets/ed476ad1a80f4ec7949204e0d9e34a7f/fact-sheet-alternative-fuels.pdf>>. Acesso em: 21 setembro 2021.
  87. Pragya, N.; Pandey, k. k.; Sahoo., P. K.; A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *24*, 159. [Crossref]
  88. Sítio da New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Sustainable Aviation Fuel Produced

- from Waste Wood and Microalgae Supplied to Regular Flights - Contributing to Carbon Neutrality by 2050 With the Goal of Social Implementation of SAF. Disponível em: <[https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en\\_100437.html](https://www.nedo.go.jp/english/news/AA5en_100437.html)>. Acesso em: 21 setembro 2021.
89. Vieira, R.; *Fundamentos de Bioquímica. Textos didáticos*. Universidade Federal do Pará: Belém - Pará, 2003. [[Link](#)]
  90. Sítio da Organização Brasileira para o Desenvolvimento da Certificação Aeronáutica (DCA-BR), Seminário Combustíveis Alternativos para Aviação. Disponível em: <<http://www.dcabr.org.br/download/eventos/eventosrealizados/2011/07.pdf>>. Acesso em: 17 setembro 2021.
  91. Ninkuu, V.; Zhang, L.; Yan, J.; Fu, Z.; Yang, T.; Zeng, H.; Biochemistry of Terpenes and Recent Advances in Plant Protection. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22*, 5710. [[Crossref](#)]
  92. Oliveira, L. E. M.; Setor Fisiologia Vegetal do Departamento de Biologia da Universidade Federal de Lavras Page, Temas em Fisiologia Vegetal. Disponível em: <<http://www.ledson.ufla.br/metabolismosecundario/terpenos/>>. Acesso em: 17 setembro 2021.
  93. Vollhardt, P.; Schore, N. E.; *Química Orgânica - Estrutura e Função*, 6a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2013.
  94. Weissmehl, K.; Arpe, H. J.; *Industrial Organic Chemistry*, 3a, ed., VCH Publishers: New York, 1997.
  95. Atsumi, S.; Hanai, T.; Liao, J. C.; Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature* **2008**, *451*, 86. [[Crossref](#)]
  96. Buelter, T.; Meinhold, P.; Feldman, R. M. R.; Hawkins, A. C.; Urano, J.; Bastian, S.; Arnold, F.; *U.S. Englewood, Pasadena*, *13/269,937* **2012**. (US 8097440 B1)
  97. Sítio da GEVO Company, An Overview of Gevo's Biobased Isobutanol Production Process. Disponível em: <[https://gevo.com/wp-content/uploads/2019/11/Gevo-WP\\_Isobutanol.1.pdf](https://gevo.com/wp-content/uploads/2019/11/Gevo-WP_Isobutanol.1.pdf)>. Acesso em: 17 março 2022.
  98. Bridgwater, A. V.; Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91*, 87. [[Crossref](#)]
  99. Linck, M.; Felix, L.; Marker, T.; Roberts, M.; Integrated biomass hydrolysis and hydrotreating: a brief review. *WIREs Energy and Environment* **2014**, *3*, 575. [[Crossref](#)]
  100. Brown, T. R.; Thilakaratne, R.; Brown, R. C.; Hu, G.; Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing. *Fuel* **2013**, *106*, 463. [[Crossref](#)]
  101. Agblevor, F. A.; Mante, O.; Abdoulmoumine, N.; McClung, R.; Production of Stable Biomass Pyrolysis Oils Using Fractional Catalytic Pyrolysis. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 4087. [[Crossref](#)]
  102. Resende, F. L. P.; Recent advances on fast hydrolysis of biomass. *Catalysis Today* **2016**, *269*, 148. [[Crossref](#)]
  103. Laskar, D. D.; Tucker, M. P.; Chen, X.; Helms, G. L.; Yang, B.; Noble-metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass-derived lignin to aromatic hydrocarbons. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 897. [[Crossref](#)]
  104. Chiamonti, D.; Buffi, M.; Palmisano, P.; Redaelli, S.; Lignin-Based Advanced Biofuels: a Novel Route Towards Aviation Fuels. *Chemical Engineering Transactions* **2016**, *50*, 109. [[Crossref](#)]
  105. Bai, J.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Wang, C.; Ma, L.; Synthesis of High-Density Components of Jet Fuel from Lignin-Derived Aromatics via Alkylation and Subsequent Hydrodeoxygenation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2021**, *9*, 7112. [[Crossref](#)]
  106. Cheng, F.; Brewer, C. E.; Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *72*, 673. [[Crossref](#)]
  107. Ruan, H.; Qin, Y.; Heyne, J.; Gieleciak, R.; Feng, M.; Yang, B.; Chemical compositions and properties of lignin-based jet fuel range hydrocarbons. *Fuel* **2019**, *256*, 115947. [[Crossref](#)]
  108. Balan, V.; Chiamonti, D.; Kumar, S.; Review of US and EU initiatives toward development, demonstration, and commercialization of lignocellulosic biofuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2013**, *7*, 732. [[Crossref](#)]
  109. Li, L.; Coppola, E.; Rine, J.; Miller, J. L.; Walker, D.; Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1305. [[Crossref](#)]
  110. Costanzo, W.; Hilten, R.; Jena, U.; Das, K. C.; Kastner, J. R.; Effect of low temperature hydrothermal liquefaction on catalytic hydrodenitrogenation of algae biocrude and model macromolecules. *Algal Research* **2016**, *13*, 53. [[Crossref](#)]
  111. Blommel, P. G.; Keenan, G. R.; Rozmiarek, R. T.; Cortright, R. D.; Catalytic conversion of sugar into conventional gasoline, diesel, jet fuel, and other hydrocarbons. *International Sugar Journal* **2008**, *110*, 672. [[Link](#)]
  112. Blommel, P. G.; "Catalytic conversion of carbohydrates to hydrocarbons". *DOE Biomass R&D TAC Meeting*, 2011, Washington, DC, 88.
  113. Sítio da Biodieselbr, H-Bio: O novo diesel da Petrobras. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/destaques/2006/h-bio-novo-diesel-petrobras>>. Acesso em: 25 setembro 2021.