

## Artigo

**Obtenção de Aditivo para Querosene de Aviação Através de Coproduto da Indústria Sucrialcooleira****Baumi, J.; Bertosse, C. M.; Guedes, C. L. B.\****Rev. Virtual Quim.*, 2019, 11 (4), 1135-1149. Data de publicação na Web: 28 de agosto de 2019<http://rvq.sbq.org.br>**Obtaining of Additive for Aviation Kerosene from a Co-Product of the Sugar and Alcohol Industry**

**Abstract:** Aviation industry consumes about 177 billion liters of kerosene, moving more than 25,000 aircraft and 6 billion passengers. To achieve this, civil aviation generated around 781 million tons of CO<sub>2</sub> in 2015, corresponding to 2 % of all anthropogenic emissions of this greenhouse gas, with all the energy required coming from fossil sources. This work aims to synthesize 2-isopropyl-5-methyl-2-hexen-1-ol from fusel oil, a sugarcane industry co-product, for the partial replacement of aviation kerosene. The additive obtained mixed in 3 %, 5 % and 10 % contents in Jet A1 kerosene (QAV-1) exhibited viscosity (1,78 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), flash point (>40 °C) and performance (<-54 °C) the current international standards, in addition to a potential biodegradability superior to fossil kerosene and a calorific value estimated in the mixture compatible with those required by ANP n° 37.

**Keywords:** Aviation; biomass; querosene; fusel oil.

**Resumo**

A indústria da aviação consome cerca de 177 bilhões de litros de querosene, movimentando mais de 25.000 aeronaves e 6 bilhões de passageiros. Para isso a aviação civil gerou em 2015 cerca de 781 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> correspondendo a 2 % toda emissão antrópica desse gás estufa sendo que toda energia requerida é oriunda de fontes fósseis. Esse trabalho tem como objetivo sintetizar o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol a partir do óleo fúsel, um coproduto da indústria sucrialcooleira, para a substituição parcial do querosene de aviação. O aditivo obtido misturado em teores de 3 %, 5 % e 10 % no querosene Jet A1 (QAV-1) exibiu propriedades de viscosidade (1,78 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), ponto de fulgor (>40 °C) e desempenho a frio superiores (<-54 °C) as normas internacionais vigentes, além de uma potencial biodegradabilidade superior ao querosene fóssil e um poder calorífico estimado na mistura compatíveis ao requeridos pela ANP n°37.

**Palavras-chave:** Aviação; biomassa; querosene; biocombustível.

\* Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

✉ [carmen@uel.br](mailto:carmen@uel.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20190078](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190078)

## Obtenção de Aditivo para Querosene de Aviação Através de Coproduto da Indústria Sucroalcooleira

Jonathan Baumi, Caroline M. Bertosse, Carmen L. B. Guedes\*

<sup>a</sup> Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445 km 380, Campus Universitário, Cx. Postal 10.011, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

\* [carmen@uel.br](mailto:carmen@uel.br)

*Recebido em 21 de abril de 2019. Aceito para publicação em 4 de junho de 2019*

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
3. Resultados e Discussão
4. Conclusão

### 1. Introdução

Em 2015 a aviação civil gerou cerca de 781 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> correspondendo a 2 % de toda emissão antrópica desse gás de efeito estufa. A *European Aviation Commission* determinou em 2009 que as emissões provenientes da aviação civil deveriam ser reduzidas 20 % até 2020, assim a utilização de fontes renováveis é uma alternativa altamente promissora para que essa meta seja cumprida.<sup>1-2</sup>

A indústria da aviação consome mundialmente cerca de 177 bilhões de litros de combustível, abastecendo mais de 25.000 aeronaves e movimentou mais de 6 bilhões de passageiros sendo que praticamente todo esse volume é oriundo de derivados do petróleo, uma fonte não renovável<sup>3</sup>. O Brasil consumiu cerca 4.5 bilhões de litros de querosene em 2016<sup>4</sup>. Na queima de 1 kg de querosene é gerado em média 14g de NO<sub>x</sub>,

0,8g de SO<sub>x</sub>, 3,15 kg de CO<sub>2</sub>, 4 g de CO, 0,6g de hidrocarbonetos, compostos que tem alto impacto ambiental principalmente ao que se refere ao efeito estufa e a chuva ácida.<sup>3-5</sup>

O querosene de aviação, também conhecido como *Jet Fuel* ou pela sigla QAV, é um combustível de origem do petróleo que está na faixa de destilação entre 150 °C a 300 °C e é usado em motor do tipo turbina de aviões de médio e grande porte.<sup>6</sup>

Na aviação comercial mundial são utilizados principalmente os querosenes Jet A e Jet A1 (conhecido no Brasil como QAV-1), sendo que o Jet A é utilizado somente nos EUA e difere do Jet A1 no ponto que congelamento, que é de -40 °C, superior aos -47 °C.<sup>7</sup>

A Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da resolução Nº 37 de 1/12/2009 - DOU 2.12.2009<sup>8</sup> especificou o padrão técnico do querosene de aviação assim como as normas técnicas para o controle de qualidade. Os

padrões de qualidade dessa resolução são baseados nos padrões internacionais como especificado nas normas ASTM 1655, DefStan 91-91 e na AFQRJOS (*Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated System*).

O querosene de aviação deve possuir alto poder calorífico ( $42,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) aliado a um baixo peso específico ( $0,775$  a  $0,820 \text{ g mL}^{-1}$ ) devido ao peso total das aeronaves, à eficiência energética e à autonomia de voo.<sup>9</sup>

Outra propriedade importante é o ponto de congelamento, pois devido as condições

meteorológicas de trabalho o combustível não deve se solidificar ou formar cristais em temperaturas inferiores a  $-40^\circ\text{C}$  para o Jet A e  $-47^\circ\text{C}$  para o Jet A1<sup>10</sup>. As propriedades desejáveis do querosene tornam o desenvolvimento do bioquerosene bastante complexo e são um grande obstáculo na busca de novas alternativas e processos. Na tabela 1 estão às normas técnicas de qualidade mais usadas mundialmente e as normas vigentes no Brasil.

**Tabela 1.** Especificações do querosene Jet A-1 (QAV-1)

Parâmetro	Unidade	ASTM 1655	Def Stan 91-91	ANP n° 37
Densidade a $15^\circ\text{C}$	$\text{g mL}^{-1}$	0,775 – 0,840	0,775 – 0,840	0,771 – 0,836* (a $20^\circ\text{C}$ )
Viscosidade a $-20^\circ\text{C}$	$\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	8,0 (max)	8,0 (max)	8,0 (max)
Acidez	$\text{mg KOH.g}^{-1}$	0,100	0,0012	0,015
Ponto de Fulgor	$^\circ\text{C}$	38 (min.)	38 (min.)	38 ou 40
Calor de combustão	$\text{MJ kg}^{-1}$	42,8 (min.)	42,8 (min.)	42,8 (min.)
Ponto de Congelamento	$^\circ\text{C}$	-47	-47	-47
Enxofre	%	0,3	0,3	0,3
Aromáticos	%	25	25	25
Ponto de fumaça	Mm	25 (min.)	25 (min.)	25
JFTOT Delta P ( $260^\circ\text{C}$ )	mmHg	25	25	25
Condutividade	$\text{pS m}^{-1}$	50 – 450	50 – 600	50 – 600
Ponto de ebulição final	$^\circ\text{C}$	300 (max.)	300 (max.)	300 (max.)

Observando as normas ASTM D1655, Def Stan 91-91 e a resolução ANP n°37 pode-se concluir que há uma equivalência em praticamente todos os parâmetros, diferindo apenas na condutividade elétrica e teor de acidez.<sup>11</sup>

Entre 2003 e 2008 o preço do querosene de aviação subiu 462 %, chegando a quase

US\$4 por galão e com a crise econômica em 2009 teve forte queda chegando perto de US\$1 por galão. A cotação em outubro de 2016 é de US\$ 1,47 por galão<sup>12</sup>, dados que mostram a imprevisibilidade dos valores desse insumo. O mercado brasileiro acompanha as oscilações do mercado externo apresentando grandes variações que são bastante acentuadas variando 47 % entre os anos de

2008-2009, 25 % entre 2014-2016 e comparando 2009-2014 o aumento chegou a 75 %.<sup>11-13</sup>

Na indústria da aviação civil o fator impactante nos custos operacionais é o combustível que corresponde por aproximadamente 40 % do total, seguido pelas aeronaves com 20 % e despesas operacionais com 17 %. Sendo assim é de suma importância o aumento na oferta de QAV, com novos processos e novas fontes de matéria-prima.<sup>14</sup>

Atualmente o uso de biocombustíveis na aviação sofre com os altos custos de produção, que apesar de estar diminuindo, ainda equivalem de 2 a 4 vezes o preço do combustível de origem fóssil. Esta diferença já chegou a 30 vezes em anos anteriores.<sup>14</sup>

Sgouridis e colaboradores estimam que 0,5 % do QAV usado no mundo em 2009 veio de origens renováveis e projeta que em 2024 essa parcela será entre 15,5 % e 30,5 %, dependendo das políticas públicas e investimentos haverá uma capacidade de transporte aumentada em 140 % com emissões 20 % menores se comparados a ano de 2004.<sup>15</sup>

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

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento a produção de cana-de-açúcar na safra 2017-18 foi de 624,3 milhões de toneladas e a produção nacional de açúcar foi de 37,7 milhões de toneladas, enquanto a fabricação de etanol foi de 27,778 bilhões de litros nesse ano.<sup>16</sup>

O óleo fúsel é um dos coprodutos da fermentação para produção de etanol combustível composta pela fração menos

volátil da destilação. O termo “fúsel” é derivado do alemão e significa “inferior”, a composição desse coproduto pode variar de acordo com substrato utilizado e condições fermentativas, assim como o seu rendimento que pode ser de 1 até 11 L para cada 1000 L de etanol produzido.<sup>17-18</sup>

Há dois componentes, os álcoois isoamílico e isobutílico, que juntos contribuem com até 65 % do óleo fúsel segundo Perez (2001) e até 85 % segundo Patil *et. al.* (2002).<sup>19</sup>

Estudos utilizando óleo fúsel como biocombustível adicionado a combustíveis fósseis veiculares indicaram que, em misturas com gasolina veicular houve impacto positivo nas emissões gasosas com diminuição de NO<sub>x</sub>, HC e CO, aumento de octanagem e devido ao seu poder calorífico ser inferior a gasolina há um aumento no consumo de combustível. Em misturas com o diesel houve um aumento na emissão de CO em até 35 % e CO<sub>2</sub> em 10 %, além de uma ignição mais difícil devido ao alto calor de vaporização e baixo número de cetanos.<sup>20-23</sup>

O objetivo desse trabalho é sintetizar o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol a partir do álcool isoamílico oriundo da indústria sucroalcooleira e avaliar seu potencial para aplicação como aditivo do querosene de aviação QAV-1.

## 2. Materiais e Métodos

O álcool isoamílico, o material de partida, foi obtido na fração destilada a 130 °C do óleo fúsel da safra 2014/15 fornecido pela USIBAN S.A. localizada no município de Bandeirantes/PR. O querosene QAV-1 (Jet A1) utilizado foi da distribuidora BR Aviation no Aeroporto José Richa (Londrina/PR).

As amostras analisadas foram nomeadas com a letra K seguido do teor de 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol em volume. A síntese do aditivo é realizada em 3 etapas de síntese:

*Síntese do Isovaleraldeído:* A primeira etapa de obtenção do aditivo consiste na

oxidação do álcool isoamílico em isovaleraldeído utilizando ácido tricloisocianúrico (TCCA) como cooxidante, diclorometano como solvente, e TEMPO

(tetrametilpiperidiloxil) como oxidante em quantidades catalíticas. O mecanismo da reação de oxidação está na Figura 1.<sup>24</sup>

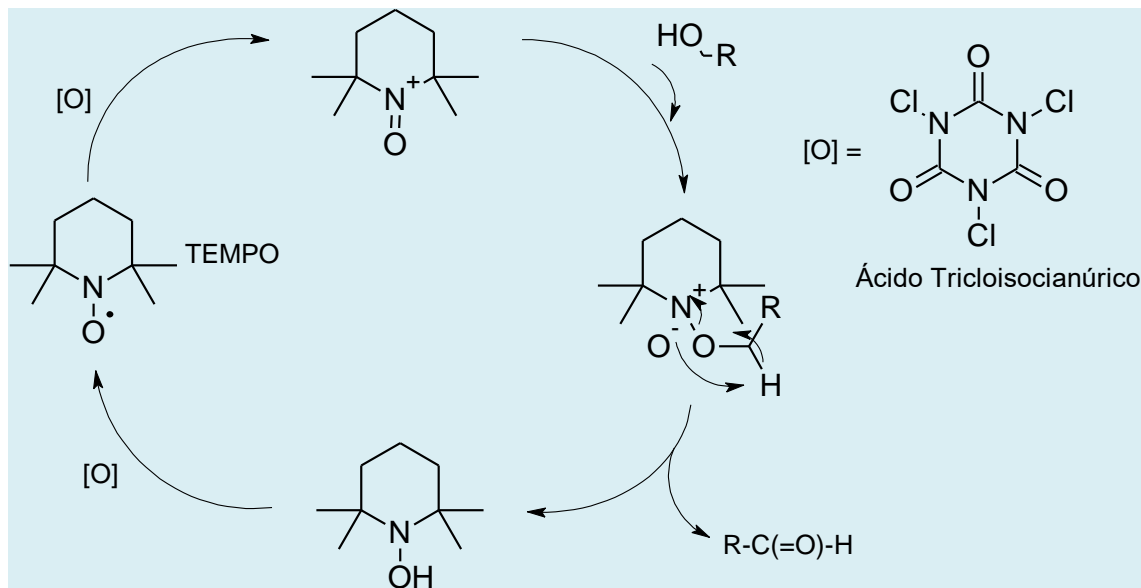


Figura 1. Mecanismo da reação de oxidação de um álcool primário com TEMPO/TCCA

Adiciona-se o álcool isoamílico ao TCCA (0,7 eq) e TEMPO (0,01 eq) previamente solubilizados em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em um balão de fundo redondo revestido com papel alumínio sob agitação magnética, temperatura constante de 20 °C por 15 min, para se obter 96 % de

isovaleraldeído (Figura 2). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,75 (t, 1H,  $J = 6,8$  Hz), 2,38 (t, 2H,  $J=6,8$  Hz), 2,10 (m, 1H,  $J = 6,6$  Hz), 0,95 (d, 6H,  $J = 6,6$  Hz).

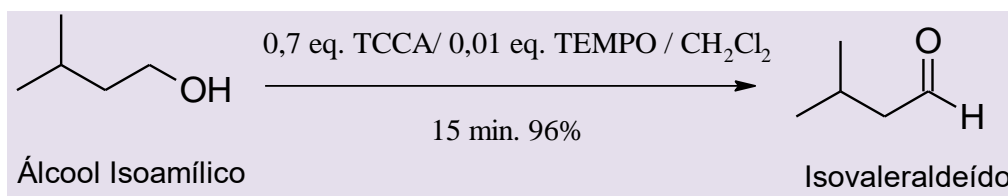
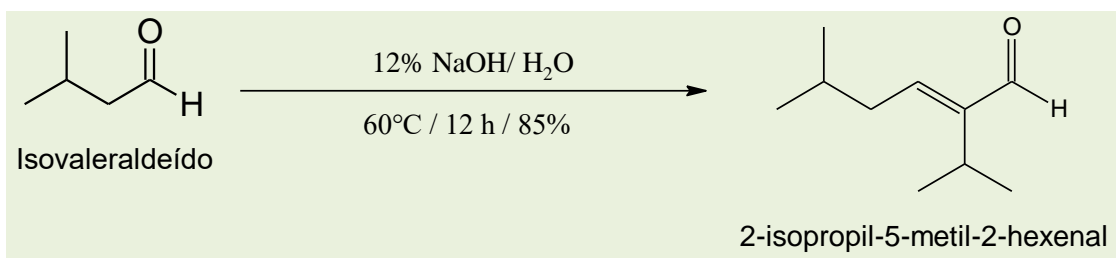


Figura 2. Síntese do Isovaleraldeído

*Síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal:* A segunda etapa (Figura 3) consiste na condensação aldólica do isovaleraldeído em meio alcalino. As reações foram realizadas utilizando-se NaOH aquoso a 12 % (m/v). Adiciona-se o isovaleraldeído em na solução

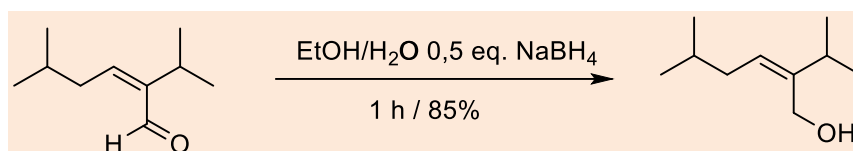
alcalina e mantem-se o meio reacional sob agitação magnética e temperatura de 60 °C. O tempo reacional é de 12h. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9,3 (s, 1H), 6,3(t, 1H), 2,89 (m,1H), 2,26 (t, 2 H), 1,18 (d, 6H),  $\delta$  0,98 (d, 6H).



**Figura 3.** Síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal

*Síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol:* A terceira etapa (Figura 4) consiste na redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal utilizando borohidreto de sódio. Adiciona-se o aldeído de partida em uma solução etanol/água na relação 3:1 contendo

boroidreto de sódio (0,5 eq) em banho de gelo a 15 °C sob agitação magnética. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ 5,38 (t; 1H; J = 7,5 Hz), 4,10 (s; 2H;), 2,8 (m; 1H; J = 7,1 Hz), 1,94 (m; 2H; J = 7,1 Hz), 1,64 (m; 1H; J = 6,6 Hz), 1,02 (m; 6H; J = 7,1 Hz), 0,88 (m; 6H; J = 6,6 Hz).



**Figura 4.** Redução do 2-isopropil-5-metil-2-hexenal

*Cromatografia Gasosa – Detecção por ionização de chama (GC-FID):* Para a análise de álcoois e ésteres empregou-se um Cromatógrafo gasoso Shimadzu CG 2010 Plus equipado com uma coluna HPFFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 mm, polietileno glicol modificado). A temperatura do detector foi fixada em 50 °C; injetor em 250 °C; modo de injeção com divisão na razão 1:15; volume de injeção 1,00 uL; fluxo do gás de arraste na coluna (N<sub>2</sub>): 1 mL min<sup>-1</sup> Os fluxos dos gases para alimentação do detector foram: 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> e 300 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético. O programa de temperatura utilizado foi: 50 °C (isotérmico durante 5 min) depois a 2 °C min<sup>-1</sup> até 100 °C (isotérmico durante 3 min).

*Biodegradabilidade Estimada:* Para determinar a biodegradabilidade do

composto sintetizado foi utilizado o software BIOWIN, integrante da EPI (*Estimation Programs Interface*) Suite™. São 7 modelos matemáticos aplicados desenvolvidos pela EPA (Environmental Protection Agency) e pela Syracuse Research Corp. (SRC): Linear (M1), não linear (M2), biodegradação total (M3) e primária (M4), linear MITI (*Ministry of Internation Trade and Industry*)(M5), não linear MITI (M6) e biodegradação anaeróbia (M7).

*Ensaio Físico-químicos:* Foram realizados ensaios para verificar a conformidade das misturas com a resolução ANP n°37. Na Tabela 2 estão listados os parâmetros e as normas que foram aplicadas:

**Tabela 2.** Parâmetros físico-químicos e normas técnicas

Parâmetro	Norma
Massa Específica	NBR 7148
Ponto de Fulgor	NBR 7974
Corrosividade ao Cobre	NBR 14359
Ponto de Congelamento	NBR 7975
Viscosidade Cinemática	NBR 10441

O poder calorífico superior estimado foi calculado pela equação de Vandralek:

$$\text{Equação 1. } PC \text{ (kJ kg}^{-1}\text{)} = 4,18 \times (85C + 270H + 26(S-O))^{25}$$

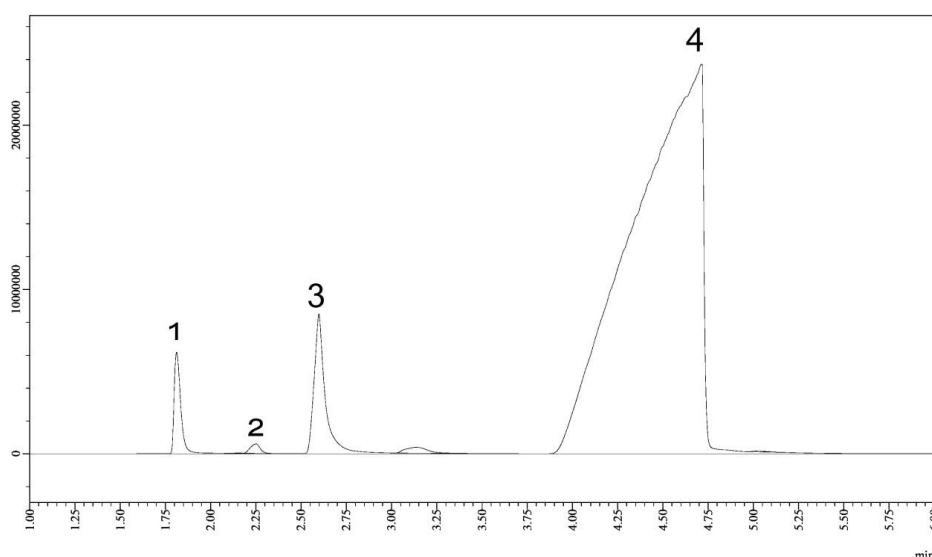
Considerando:

C = % de carbono; H = % de hidrogênio; O = % de oxigênio; S = % de enxofre.

### 3. Resultados e Discussão

O óleo fúsel cedido pela USIBAN da safra 2014-15 foi caracterizado e o álcool isoamílico destilado desse coproduto. A caracterização

cromatográfica (Figura 4) indicou a concentração de 88,5 % de álcool isoamílico do produto seco, um teor bastante elevado comparando-se com outros autores, que apontam concentração média entre 40 % e 60 %.



**Figura 4.** Cromatograma da Óleo Fúsel (USIBAN-14)

**Tabela 3.** Caracterização do óleo fúsel USIBAN 2014-15

Pico	Tempo de Retenção (min.)	Área (%)	Composto
1	2,9	2,11	Etanol
2	3,8	0,38	n-Propanol
3	4,4	5,03	Isobutanol
4	6,2	88,5	Isoamílico

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

Para obtenção de novos biocombustíveis é necessário analisar algumas propriedades que são de suma importância para seu desempenho e aplicabilidade em motores. O poder calorífico é o parâmetro que indica a

quantidade de energia que é liberada na queima de um quilograma de combustível, expresso em  $\text{kJ kg}^{-1}$ . Quanto maior o poder calorífico de um combustível, maior é o rendimento e autonomia do motor, pois menores quantidades seriam queimadas para se obter determinada energia.

Na tabela 4 há um comparativo do poder calorífico dos compostos presentes nesse trabalho:

**Tabela 4.** Poder Calorífico dos compostos presentes na rota de síntese do aditivo

Composto	Poder Calorífico ( $\text{MJ kg}^{-1}$ )
Resolução ANP °37	42,80 (min.)
Álcool Isoamílico	37,60
Isovaleraldeído	36,75
2-isopropil-5-metil-2-hexenal	39,68
2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol	40,65

Observando a tabela 4 pode-se observar que o 2-isopropil-5-metil-hexen-1-ol é adequado para misturas com QAV-1, apesar de ter poder calorífico inferior ao do querosene QAV-1 em 5,1 %. Deve-se considerar que o composto sintetizado em mistura de 5 % com QAV-1 causa somente diminuição de em média 0,5 % no poder calorífico estimado. Menor poder calorífico implica em menor autonomia de voo devido a um maior consumo de combustível, que em baixos teores nas misturas podem ser

aceitáveis e estarem dentro das normas de qualidade.

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura a pressão de 101,3 kPa em que o combustível é submetido a uma fonte de ignição se inflame sem sustentar combustão. Esse parâmetro também é considerado como fator de segurança no manuseio e transporte do combustível, pois está relacionado diretamente com a sua inflamabilidade. Os pontos de fulgor obtidos estão na tabela 5.<sup>26</sup>



**Tabela 5.** Ponto de fulgor das misturas com querosene QAV-1

Amostra	Ponto de Fulgor (°C)
Norma ANP n° 37	40(min.)
Querosene QAV-1	44,333 ± 0,577
Querosene K10	45 ± 0
Querosene K5	43,666 ± 0,577
Querosene K3	44 ± 0
2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol (K100)	72,7 ± 0,577

Observando a tabela 5 pode-se afirmar que as misturas do querosene QAV-1 com o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol estão em conformidade com os valores estabelecidos pela ANP. O composto sintetizado puro tem um ponto de fulgor elevado (72,7 °C) e a tendência é que conforme se aumente seu teor no querosene, maior será o ponto de fulgor da mistura.

Uma propriedade vital para o sucesso de um potencial bioquerosene é a sua temperatura de congelamento, que é um problema principalmente em bioquerosene composto por ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa.

**Tabela 6.** Ponto de Congelamento das amostras analisadas.

Amostra	Ponto Congelamento (°C)
Norma ANP n° 37	-47 °C
Querosene QAV-1	<-54 °C
Querosene K10	<-54 °C
Querosene K5	<-54 °C
Querosene K3	<-54 °C

Os valores obtidos (Tabela 6) mostram que o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nas misturas possui um desempenho a frio superior aos requeridos nas normas vigentes de -47 °C.

A massa específica é uma propriedade de suma importância, pois combustíveis muito densos podem causar excesso de peso na

aeronave, assim como densidades muito baixas estão relacionados abaixo poder calorífico devido a menor relação molar por litro.

Na Tabela 7 encontram-se os valores de massa específica, das amostras contendo misturas e os compostos puros.

**Tabela 7.** Massa Específica das amostras analisadas

Amostra	Massa Específica (g mL <sup>-1</sup> ) (15 °C)
Resolução ANP n°37	0,771 – 0,836
Querosene K10	0,79
Querosene K5	0,78
2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol (K100)	0,84
Querosene QAV-1	0,78

O 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol puro (0,84 g mL<sup>-1</sup>) excedeu o valor máximo de massa específica da resolução ANP n° 37 (0,836 g mL<sup>-1</sup>), fator não significativamente impactante já que a intenção é aplicação em misturas com teor de até 10 %, sendo a densidade menor que 0,8 g mL<sup>-1</sup> na maior mistura. Comparando com ésteres de ácidos graxos que possuem densidade próxima de 1 g mL<sup>-1</sup>, o aditivo se torna uma escolha mais vantajosa principalmente levando em consideração que o peso de combustível é essencial na aviação.<sup>27</sup>

As análises de corrosividade ao cobre mostraram que as placas não sofreram ataque do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol (K100) obtendo resultados superiores em relação ao querosene QAV-1 puro, sendo a maior parte da corrosão causada pelo enxofre contido nos derivados de petróleo e ausente no composto sintetizado. Os resultados da análise são

expressos de 1 a 4 acompanhado das letras a,b,c,d ou e, sendo que quanto menor o número e a letra, menor a corrosividade. Na Figura 5 estão dispostas as placas de cobre utilizadas no ensaio.

Observando as placas de cobre pós-ensaio pode-se prever que quanto maior a quantidade do aditivo menor será a corrosão causada pelo combustível.

A viscosidade cinemática é um parâmetro que se destaca no querosene, porque o combustível deve se manter fluído mesmo em condições de frio extremo, sendo desejável um baixo valor, pois há o favorecimento da atomização e de bombeamento para a câmara de combustão. Os valores de viscosidade determinados foram das amostras foram: K3 (1,765 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), K5 (1,789 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) e K10 (1,815 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), ficando bem abaixo do valor máximo determinado pela ANP que é de 8,00 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> (Tabela 9).

**Tabela 8.** Resultados dos ensaios de corrosividade ao cobre das amostras analisadas

Amostra	Resultado (NBR 14359)
Resolução ANP °37	1b (min.)
Querosene QAV-1	1b
2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol	1a



**Figura 5.** Placas de cobre pós-ensaio (a) QAV puro (b) KE100 (c) Placa pré-ensaio

Considerando o ponto de congelamento inferior a  $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a baixa viscosidade das misturas,  $<2\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ , pode-se dizer o aditivo tem um excelente desempenho a frio comparando com ésteres de ácidos graxos de coco, babaçu, palma, soja, que possuem

ponto de congelamento superior a  $<-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e viscosidade cinemática superiores a  $12\text{ mm}^2\text{ s}^{-1}$ . (LLHAMAS)

Tendo em vista os valores de viscosidade cinemática e ponto de congelamento

**Tabela 9.** Viscosidade cinemática a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  das amostras de querosene

Amostra	Viscosidade Cinemática ( $\text{mm}^2\text{ s}^{-1}$ ) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Resolução ANP n°37	8,00 (max.)
Querosene QAV-1	1,759
Querosene K10	1,815
Querosene K5	1,789
Querosene K3	1,765

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

Para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol os modelos M1 e M2 indicaram que a sua biodegradabilidade é rápida com índices de 0,8319 e 0,8707, considerando valores acima de 0,5 é de rápida degradação. Nos modelos M3 e M4 o prazo de degradação é determinado pela comparação do valor calculado com os valores constantes: 1-anos,

2-meses, 3-semanas, 4-dias, 5-horas. Assim a biodegradação primária (3,01) ocorre em alguns dias e a total (3,75) em semanas.

**Tabela 10.** Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos testes M1, M2, M3 e M4

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

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

Os modelos M5 e M6 obtiveram os valores de 0,4137 e 0,4462 respectivamente, indicando que o composto não é altamente biodegradável. Apesar de possuir relativa baixa biodegradabilidade ainda sim é superior ao encontrado em hidrocarbonetos presentes

em combustíveis de aviação, que possuem índices inferiores a 0,20.

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

**Tabela 11.** Estimativa de biodegradabilidade para o 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol nos testes M5, M6 e M7

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

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

Para considerarmos uma possível comercialização e a potencial substituição parcial do querosene QAV-1 fóssil pelo

composto sintetizado nesse trabalho, temos que relacionar o consumo bruto de

combustível e a geração de óleo fúsel como matéria-prima.

Em 2017 o Brasil produziu cerca de 27,8 bilhões de litros de etanol combustível, somando o hidratado e o anidro, podendo ter gerado 280 milhões de litros de óleo fúsel que de acordo com a literatura consultada corresponde a até 1 % do volume produzido de etanol.<sup>16</sup>

Considerando que a síntese do 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol tenha tido um rendimento global de aproximadamente de 60 % e tendo em vista que do total de óleo fúsel, 88 % seja constituído de álcool isoamílico tem-se: 246 milhões de litros de álcool isoamílico que produziram 147 milhões de litros de 2-isopropil-5-metil-2-hexen-1-ol.

Com a obtenção de 147 milhões de litros há a possibilidade de se substituir 2 % do querosene QAV-1 (Jet A1) consumido no país, considerando que o volume consumido de querosene de aviação no Brasil em 2016 foi 6,765 bilhões de litros.

Apesar dos percentuais de substituição serem modestos, a utilização do óleo fúsel como matéria-prima tem a vantagem de ser um coproduto da indústria sucroalcooleira e ser produzido nacionalmente. O que poderia causar redução de importação de querosene de aviação na ordem de R\$ 226 milhões, considerando o preço médio do litro de R\$1,54 sem impostos, favorecendo a balança comercial e agregando valor a cadeia produtiva do etanol. O meio ambiente também seria beneficiado com a mitigação de aproximadamente 15 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> emitidos anualmente somente na aviação civil brasileira<sup>28</sup>, quantidade que corresponde a toda a emissão veicular de CO<sub>2</sub> equivalente em 6 meses no estado de São Paulo que possui aproximadamente 15 milhões de veículos<sup>29</sup>.

#### 4. Conclusão

Através do aproveitamento de uma grande fração de um importante resíduo da indústria foi possível sintetizar o 2-isopropil-5-metil-2-

hexen-1-ol, composto que em suas misturas de até 10 % se mostrou um promissor aditivo ao querosene de aviação QAV-1.

As misturas testadas (3 %, 5 % e 10 %) mostraram propriedades em relação ao congelamento superiores (<-54 °C) aos valores mínimos descritos pela ANP e ASTM (-47 °C) assim como ponto de fulgor (>40 °C) e massa específica (< 2 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) e corrosividade ao cobre inferior ao querosene. O poder calorífico calculado é de 40,65 MJ kg<sup>-1</sup>, 7 % inferior ao mínimo de 43,5 MJ kg<sup>-1</sup> necessários no querosene QAV-1, característica que é minimizada em misturas em teores inferiores a 10 %.

É importante destacar o fator ambiental que é favorecido pela maior biodegradabilidade em relação ao querosene oriundo de fontes fósseis, pelo aproveitamento de coprodutos da indústria sucroalcooleira, e pela potencial mitigação de até 15 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> gerados na aviação civil.

#### Agradecimentos

A CAPES, a CNPq e a Fundação Araucária.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Air Transportation Action Group. Disponível em <<http://www.atag.org/facts-and-figures.html>> Acesso em: 28 Agosto 2018.
- <sup>2</sup> Chiamonti, D.; Prussi, M.; Buffi, M.; Tacconi, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy* **2014**, *136*, 767. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Cantarella, H.; Nassar, A. M.; Cortez, L. A. B.; Baussadin Junior, R. Potential feedstock for renewable aviation fuel in Brazil. *Environmental Development* **2015**, *15*, 52. [CrossRef]
- <sup>4</sup> Balanço Energético Nacional. EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em:

- <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2016.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf)> Acesso em: 28 julho 2018.
- <sup>5</sup> Rocha, A. C.; Martins, M. P. P.; Santos, C. B.; *IV Workshop de Mudanças Climáticas e Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco e do I Workshop Internacional sobre Mudanças Climáticas e Biodiversidade (IV WMCRHPE)*, Recife, Brasil, 2012.
- <sup>6</sup> Petrobrás. Disponível em <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/QAV-Informa%C3%A7%C3%B5es-T%C3%A9cnicas-v.1.3-29.pdf>> Acesso em 28 abril 2018.
- <sup>7</sup> Blakey, S.; Rye, L.; Wilson, C. W. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proceedings of the Combustion Institute* **2011**, *33*, 2863. [Crossref]
- <sup>8</sup> ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Resolução nº 37 DOU 2.12.2009. Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg%2Fresolucoes\\_anp%2F2009%2Fdezembro%2Frapn%2037%20-%202009.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg%2Fresolucoes_anp%2F2009%2Fdezembro%2Frapn%2037%20-%202009.xml)> Acesso em: 28 outubro 2018.
- <sup>9</sup> Mohammad, M.; Kandaramath, T.; Hari T.; 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]
- <sup>10</sup> Hari, T. K.; Yaakob, Z.; Binitha, Narayanan N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable And Sustainable Energy Reviews* **2015**, *42*,1234.[CrossRef]
- <sup>11</sup> Llamas, A.; Martínez, M. J. G.; Al-lal, A. M.; Canoira, L., Lapuerta, M. Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. *Fuel* **2012**, *102*, 483. [CrossRef]
- <sup>12</sup> IATA. Disponível em: <<http://www.iata.org/publications/economic/s/fuel-monitor/Pages/price-analysis.aspx>>. Acesso em: 28 outubro 2018.
- <sup>13</sup> ANAC - Anuário do Transporte Aéreo 2016. Disponível em: <<http://www.anac.gov.br/assuntos/dados-e-estatisticas/anuario/Anuario2016.zip>>. Acesso em: 10 Março 2018.
- <sup>14</sup> Kousoulidou, M.; Lonza, L. Biofuels in aviation: Fuel demand and CO<sub>2</sub> emissions evolution in Europe toward 2030. *Transportation Research Part D* **2016**, *46*, 166. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Sgouridis, S.; Bonnefoy, P. A.; Hansman, R. J. Air transportation in a carbon constrained world: Long-term dynamics of policies and strategies for mitigating the carbon footprint of commercial aviation. *Transportation Research Part A* **2011**, *45*,1077. [CrossRef]
- <sup>16</sup> MAPA. Produção Brasileira de Cana-de-açúcar, Açúcar e Etanol. 2018. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/PRODUOBRASILEIRADECANADEACARACAREETANOLatualizadoem19062018.pdf> Acesso em: 25 Janeiro 2019.
- <sup>17</sup> Pérez, E. R.; Cardoso, D. R.; Franco, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Química Nova* **2001**, *24*, 10. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Leyva, F.; Orjuela, A.; Gil, I. ;Vargas, J. ;Rodríguez, G. Vapor–liquid equilibrium of isoamyl alcohol+isoamyl propionate and propionic acid+isoamyl propionate systems at 50.00, 101.33 and 150.00kPa. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *356*, 56. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Patil, A.G.; Koolwal S.M.; Butala H. D. Fusel Oil: Compostition, removal and potential utilization. *International Sugar Journal* **2002**, *104*, 51.
- <sup>20</sup> Simsek, S.; Ozdalyan, B. Improvements to the Composition of Fusel Oil and Analysis of the Effects of Fusel Oil–Gasoline Blends on a Spark-Ignited (SI) Engine’s Performance and Emissions. *Energies* **2018**, *11*, 625. [Crossref]
- <sup>21</sup> Dörmő, N.; Bélafi-Bakó, K.; Bartha, L.; Ehrenstein, U.; Gubicza, L. Manufacture of an environmental-safe biolubricant from fusel oil by enzymatic esterification in solvent-free

- system. *Biochemical Engineering Journal* **2004**, *21*, 229. [Crossref]
- <sup>22</sup> Awad, O. I.; Mamat, R.; Ali, O. M.; Yusri, I. M.; Abdullah, A. A.; Yusop, A. F.; Noor, M. M. The effect of adding fusel oil to diesel on the performance and the emissions characteristics in a single cylinder CI engine. *Journal of the Energy Institute* **2017**, *90*, 382. [Crossref]
- <sup>23</sup> Awad, O. I.; Ali, O. M.; Mamat, R.; Abdullah, A. A.; Najafi, G.; Kamarulzaman, M. K.; Yusri, I. M.; Noor, M. M. Using fusel oil as a blend in gasoline to improve SI engine efficiencies: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *69*, 1232. [Crossref]
- <sup>24</sup> FEY, T.; Fischer, H.; Bachmann, S.; Albert, K.; Bolm, C. Silica-Supported TEMPO Catalysts: Synthesis and Application in the Anelli Oxidation of Alcohols. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *66*, 8154. [Crossref]
- <sup>25</sup> Nzihou, J. F.; Hamidou S.; Bouda, M.; Koulidiati J; Segda B. G. Using Dulong and Vandralek formulas to estimate the calorific heating value of a household waste model. *International Journal of Scientific & Engineering Research* **2014**, *5*,1878. [Link]
- <sup>26</sup> Borsato, D.; Galão, O. F.; Moreira, I.; *Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo*, 1a. Ed., EdueL:Londrina, 2009.
- <sup>27</sup> Chuck, C. J.; Donnelly, J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. *Applied Energy* **2014**, *118*, 83. [Crossref]
- <sup>28</sup> ANAC-Agência Nacional de Aviação Civil- Anuário do Transporte Aéreo. 2017. Disponível em: <<http://www.anac.gov.br/assuntos/dados-e-estatisticas/mercado-de-transporte-aereo/anuario-do-transporte-aereo/dados-do-anuario-do-transporte-aereo>>. Acesso em: 8 outubro 2018.
- <sup>29</sup> CETESB-Emissões Veiculares no Estado de São Paulo 2013. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2013/12/relatorio-emissoes-veiculares-2013.pdf>> Acesso em: 10 Julho 2018.