

PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DAS MISTURAS DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO COM BIOQUEROSENE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves

Dissertação de Mestrado

Orientadores: Prof.^a Sílvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc. Prof. Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Programa em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

> Rio de Janeiro 2019

PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DAS MISTURAS DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO COM BIOQUEROSENE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre.

Aprovado por:

Prof.^a Eliana Flavia Camporese Servulo, D. Sc. (EQ/UFRJ)

> Prof.^a Ana Mehl, D. Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Sílvia Maria Zanini Sebrão, D. Sc. (EQ/UFRJ)

Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D. (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro Março de 2019

Gonçalves, Idila Rafaela Carvalho.

Propriedades volumétricas das misturas de querosene de aviação com bioquerosene / Idila Rafaela Carvalho Gonçalves. -- Rio de Janeiro, 2019. 91 f.: il.

Orientador: Silvia Maria Zanini Sebrão. Coorientador: Krishnaswamy Rajagopal.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Bioquerosene. 2. Volume molar em excesso. 3. Farnesano. I. Sebrão, Silvia Maria Zanini, orient. II. Rajagopal, Krishnaswamy, coorient. III. Título.

À minha família, que me inspira e me motiva a cada novo desafio.

"Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui. Nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela graça da vida.

Aos meus professores, que transferem de forma magnífica o que sabem pela nobre arte de ensinar. Principalmente a minha orientadora Sílvia, pela amizade e todo o seu apoio desde a graduação até o mestrado, e ao meu orientador Rajagopal pela oportunidade de realizar esse trabalho e por toda experiência e conhecimento transmitido.

Ao Professor Donato Alexandre Gomes Aranda Químico da EQ/UFRJ por ceder a amostra de bioquerosene, ao Engenheiro Químico Alexandre Jaime Mello Vieira pela amostra de querosene de aviação e ao Professor Ricardo Belchior Torres da FEI/SP que prontamente esclareceu dúvidas sobre seus trabalhos.

Aos amigos do Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada da UFRJ, pela amizade, alegria, ensinamentos e por toda a ajuda que tornou possível a realização do meu trabalho.

Aos amigos da faculdade, parceiros de tantos trabalhos e alegrias.

Ao meu esposo e a minha filha, pelo apoio, compreensão e amor, itens fundamentais para agregar leveza aos meus dias.

Aos meus pais, que sempre me mostraram o quanto é importante continuar aprendendo e que nunca devo me acomodar. Muito obrigada pelo apoio de vocês por toda a vida.

Ao suporte financeiro da Fundação COPPETEC pelo projeto "Medição de propriedades físico-químicas de fluidos de reservatório, petróleo e seus derivados, sintéticos e biocombustíveis".

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau Mestre (M.Sc.)

PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS DAS MISTURAS DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO COM BIOQUEROSENE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves Março, 2019

Orientadores: Prof.^a Sílvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc. Prof. Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

O setor de transporte é o segundo maior consumidor de energia no Brasil, por isso, a busca por combustíveis menos poluentes e de origem renovável tem se intensificado. O Brasil tem vasta experiência na produção e uso dos combustíveis de origens renováveis, mas o setor de aviação ainda demanda por um biocombustível que atenda ao alto nível de qualidade exigido e seja economicamente viável para substituir parcialmente ou totalmente o querosene de aviação. O farnesano é um biocombustível obtido pela hidrogenação do farneseno e seu uso não necessita alterações nos motores das aeronaves. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis autoriza o uso desse biocombustível na aviação civil em misturas de até 10% em volume de farnesano. Neste trabalho, misturas do bioquerosene farnesano e querosene de aviação foram preparadas para toda faixa de composição. As massas específicas dessas misturas foram medidas em um densímetro digital, nas temperaturas de 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K e 353,15 K, a pressão atmosférica. Foi verificada a variação das massas específicas das misturas com a temperatura. Os resultados experimentais foram usados para calcular o volume molar em excesso (V^E) do sistema estudado, os quais foram ajustados através de um polinômio de Redlich-Kister. O volume molar em excesso das misturas diminui com o aumento da temperatura para frações molares de BioQAv até 0,4, esse comportamento evidencia o efeito estrutural. Em composições acima de 0,4 molar de farnesano houve um aumento no volume molar em excesso com o aumento da temperatura, o que sugere efeito de interação física. Os valores do volume molar em excesso foram usados para calcular as seguintes grandezas volumétricas: volumes molares aparentes, volumes parciais molares à diluição infinita e volumes parciais molares em excesso à diluição infinita.

Palavras-chave: Biocombustível. Bioquerosene. Volume em Excesso. Farnesano.

Abstract of Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master (M.Sc.)

STUDY OF VOLUMETRIC PROPERTIES IN THE MIXTURE PROCESS OF AVIATION KEROSENE AND BIOKEROSENE

Idila Rafaela Carvalho Gonçalves Março, 2019

Orientadores: Prof.^a Sílvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc. Prof. Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

The transportation sector is the second largest consumer of energy in Brazil, so a search for less pollutants and renewable sources has been intensified. Brazil has extensive experience in the production and application of renewable fuels, but the aviation sector still demands for a biofuel with the high-quality standards and economically feasible for the partial or total replacement of aviation kerosene. Farnesane is a biofuel made by hydrogenation of farnesene and its use in aircrafts doesn't require any modification in the engines. The Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis authorizes the use of this biofuel in civil aviation in mixtures of up to 10% by volume of farnesano. In this work, farnesano biokerosene and aviation kerosene mixtures were prepared for the entire range of composition. The densities of these mixtures were measured in a digital densimeter, at temperatures of 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K and 353.15 K. The behavior of mixtures densities with temperature was verified. The experimental results were used to calculate the molar excess volume (V^E) of the studied systems, which were adjusted through a Redlich-Kister polynomial. The molar excess volumes decreased with increasing temperature for farnesane molar fractions up to 0.4, this behavior indicates the structural effect. In compositions above 0.4 molar of farnesane, there were an increasing in excess molar volumes with increasing temperature, which suggest the effect of physical interaction. Molar excess volumes were used to calculate the following volumetric functions: apparent molar volumes, partial molar volumes at infinite dilution and excess partial molar volumes at infinite dilution.

Key-words: Biofuel. Biokerosene. Excess Volume. Farnesane.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Demanda de Energia do Setor de Transporte – Modal aeroviário. 16
Figura 2.1 Composição do QAv20
Figura 2.2 Processo de produção do QAv21
Figura 2.3 Processo Frischer-Tropsch a partir de Biomassa
Figura 2.4 Produção do combustível de aviação HEFA26
Figura 2.5 Estrutura molecular do farnesano27
Figura 2.6 Esquema de produção do farnesano28
Figura 2.7 Esquema de produção do combustível de aviação ATJ
Figura 3.1 Balança Analítica de Precisão Adventurer47
Figura 3.2 Medidor de massa molar Osmomat 01048
Figura 3.3 Cromatógrafo a gás49
Figura 3.4 Tubo oscilador em forma de U: A – vista lateral; B – vista frontal; 1
- amostra; 2 - gás de alta condutividade térmica; 3 - líquido controlado
termostaticamente; 4 – orifício para o termistor50
Figura 3.5 Densímetro 4500M50
Figura 4.1 Massa específica versus a fração molar de BioQAv60
Figura 4.2 Massa específica versus temperatura61
Figura 4.3 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em
293,15 K
Figura 4.4 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em
313,15 K
Figura 4.5 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em
333,15 K
Figura 4.6 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em
353,15 K
Figura 4.7 Volume molar em excesso das misturas de BioQAv e QAv nas
temperaturas de 293,15 K a 353,15 K e pressão atmosférica67
Figura 4.8 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de
293,15 K e pressão atmosférica68
Figura 4.9 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de
313,15 K e pressão atmosférica69

Figura 4.10 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de
333,15 K e pressão atmosférica69
Figura 4.11 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de
353,15 K e pressão atmosférica70
Figura 4.12 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 293,15 K e
pressão atmosférica71
Figura 4.13 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 313,15 K e
pressão atmosférica71
Figura 4.14 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 333,15 K e
pressão atmosférica72
Figura 4.15 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 353,15 K e
pressão atmosférica72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Mistura binária (Farnesano e QAv) %mol/mol51
Tabela 4.1 Massas molares do BioQAv e do QAv57
Tabela 4.2 Massas, frações e porcentagens molares do BioQAv e do QAv58
Tabela 4.3 Massas específicas do BioQAv e do QAv
Tabela 4.4 Massas específicas das misturas do BioQAv e do QAv em
diferentes temperaturas, a pressão atmosférica59
Tabela 4.5 Volumes molares em excesso experimentais das misturas do
BioQAv e do QAv em diferentes composições e temperaturas, a pressão
atmosférica62
Tabela 4.6 Coeficientes Aj e desvios padrões, para o volume molar em
excesso em diferentes temperaturas63
Tabela 4.7 Volumes molares, volumes parciais molares à diluição infinita e
volumes parciais molares em excesso à diluição infinita nas temperaturas de 293,15
K a 353,15 K, a pressão atmosférica73

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2	MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	17
1.3	OBJETIVO	17
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	QUEROSENE DE AVIAÇÃO	19
2.2	BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO	22
2.2.1	Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT)	23
2.2.2	Querosene parafínico mais aromáticos sintetizado por Fischer-T	ropsch
(SPK	(/A-FT)	25
2.2.3	Querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e	ésteres
ام : ما به م		0 F
niarc		25
2.2.4	Iso- parafinas sintetizadas (SIP)	25 27
2.2.4 2.2.5	 Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) 	25 27 29
2.2.4 2.2.5 2.3	Sprocessados (SPK-HEFA) Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE	25 27 29 30
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4	Jso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL	25 27 29 30 33
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4 2.5	Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS	25 27 29 30 33 35
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4 2.5 2.5.1	Joprocessados (SPK-HEFA) Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS	25 27 29 30 33 35 35 35
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4 2.5 2.5.1 2.5.2	Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS Massa específica (ρ) Volume molar	25 27 29 30 33 35 35 35 37
2.2.4 2.2.5 2.4 2.5 2.5.1 2.5.2 2.5.3	Sprocessados (SPK-HEFA) Iso- parafinas sintetizadas (SIP)	25 27 29 30 33 35 35 35 37 38
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4 2.5 2.5.1 2.5.2 2.5.3 2.5.4	Sprocessados (SPK-HEFA) Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS Massa específica (ρ) Volume molar em excesso Volume molar aparente e volume parcial molar à diluição infinita	25 27 29 30 33 35 35 35 37 38 39
2.2.4 2.2.5 2.3 2.4 2.5 2.5.1 2.5.2 2.5.3 2.5.4 2.5.5	Sprocessados (SPK-HEPA) Iso- parafinas sintetizadas (SIP) Álcool para querosene de aviação (ATJ) SUSTENTABILIDADE DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS Massa específica (ρ)	25 27 29 30 33 35 35 35 37 38 39 41
 niarc 2.2.4 2.2.5 2.4 2.5 2.5.1 2.5.2 2.5.3 2.5.4 2.5.5 2.6 	Sprocessados (SPK-HEPA)	25 27 29 30 33 35 35 35 37 38 39 41 CESSO

3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	EQUIPAMENTOS	47
3.1.1	1 Balança Analítica <i>Adventurer</i> (OHAUS)	47
3.1.2	2 Osmomat 010 (Gonotec)	47
3.1.3	3 Cromatógrafo 7890A (Agilent)	48
3.1.4	4 Densímetro DMA 4500M (Anton Paar)	49
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.2.1	1 Misturas preparadas	51
3.2.2	2 Medida da Massa Molar	52
3.2.3	3 Medidas das Massas específicas	54
3.2.4	4 Volumes molares	54
3.2.5	5 Volume molar em excesso	54
3.2.6	6 Volume molar aparente	55
3.2.7	7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita	55
3.2.7 4	7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES	55 56
3.2.7 4 4.1	7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR	55 56 56
 3.2.7 4 4.1 4.1.1 	7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR 1 Massa molar pelo Osmomat 010	55 56 56
 3.2.7 4 4.1 4.1.1 4.1.2 	7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR 1 Massa molar pelo Osmomat 010 2 Massa molar pela cromatografia	55 56 56 56 57
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 	 7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR 1 Massa molar pelo Osmomat 010 2 Massa molar pela cromatografia FRAÇÕES MOLARES 	55 56 56 56 57
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 	 7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR 1 Massa molar pelo Osmomat 010 2 Massa molar pela cromatografia FRAÇÕES MOLARES MASSAS ESPECÍFICAS 	55 56 56 56 57 57
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 4.4 	 7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR 1 Massa molar pelo Osmomat 010 2 Massa molar pela cromatografia 2 FRAÇÕES MOLARES	55 56 56 56 57 57 58 62
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 4.4 4.5 	 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR Massa molar pelo Osmomat 010 Massa molar pela cromatografia FRAÇÕES MOLARES MASSAS ESPECÍFICAS VOLUME MOLAR EM EXCESSO VOLUMES MOLARES 	55 56 56 57 57 58 62 68
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 	 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR Massa molar pelo Osmomat 010 Massa molar pela cromatografia FRAÇÕES MOLARES	55 56 56 56 57 57 58 62 68 70
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 	 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR Massa molar pelo Osmomat 010 Massa molar pela cromatografia MASSAS ESPECÍFICAS VOLUME MOLAR EM EXCESSO VOLUME MOLAR APARENTE VOLUME MOLAR EM EXCESSO À DILUIÇÃO INFINITA 	55 56 56 57 57 58 62 68 70 73
 3.2.7 4 4.1 4.1.2 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 5 	 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita RESULTADOS E DISCUSSÕES MASSA MOLAR Massa molar pelo Osmomat 010 Massa molar pela cromatografia MASSAS especíFicas VOLUME MOLAR EM EXCESSO VOLUMES MOLARES VOLUME MOLAR APARENTE	55 56 56 57 57 57 58 62 68 70 73 73

APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DO QAV E DO BIOQAV	84
APÊNDICE B - VOLUMES MOLARES APARENTES DAS ESPÉCIES BIC	QAV E
QAV	85
ANEXO 1 - ESPECIFICAÇÃO DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO QAV - 1	86
ANEXO 2 - ESPECIFICAÇÃO DO BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO FARN	ESANO
	88
ANEXO 3 - ASTM D – 4052	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A população mundial, atualmente, convive com os seguintes problemas: o aumento da demanda energética, a frequente instabilidade no preço do petróleo e a preocupação ambiental, todos esses itens têm despertado atenção e interesse de grandes companhias, pesquisadores e políticos pela busca por combustíveis menos poluentes e de origem renovável (SILVA *et al.*, 2016).

O setor de transportes, no Brasil, responde pelo segundo maior consumo de energia, de acordo com o relatório da Demanda de Energia 2050 (EPE, 2014), esta posição será mantida até o ano 2050 com uma demanda de energia equivalente a 400 milhões de toneladas de petróleo.

Segundo a Resenha Energética Brasileira, o setor é responsável por mais de 40% das emissões de CO_2 no Brasil e nos anos de 2014 e 2015 as emissões registradas para o setor foram, aproximadamente, de 211,72 milhões de toneladas de CO_2 e 198,21 milhões de toneladas de CO_2 , respectivamente.

No Brasil, a emissão de CO₂ tem diminuído devido à introdução dos bicombustíveis na matriz energética, o que minimizou o consumo de derivados de petróleo (MME, 2016). A Secretaria de Aviação Civil (SAC) em parceria com a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) elaborou o Plano de Ação para a Redução de Emissões de Gases do Efeito Estufa da Aviação Brasileira em 2016, onde os valores para as emissões de CO₂ do ano 2012 ao ano 2015, tanto para voos domésticos quanto internacionais, não apresentaram grandes variações, mas se faz necessária a observação de demais dados no setor de aviação.

O setor de aviação utiliza dois tipos de combustíveis, a gasolina e o querosene de aviação, sendo este último com componentes mais pesados e com maior ponto de inflamação que a gasolina, o que garante maior segurança no uso em turbinas a gás (CGEE, 2010).

Os combustíveis aeronáuticos precisam atender às normas ambientais e econômicas de preço e disponibilidade, mas também devem possuir características desejáveis como, apresentarem alta densidade energética, volatilidade adequada, baixo ponto de congelamento, estabilidade química, baixa corrosividade, permitir potências elevadas e não conter água em solução (CGEE, 2010).

De acordo com o relatório da Demanda de Energia 2050 (EPE, 2014), a demanda por combustíveis de aviação continuará em crescimento até o ano de 2050, como ilustra a Figura 1.1. Este crescimento estimado é tanto para o transporte de passageiros, quanto para o transporte de cargas. Ao observar somente dados para o querosene de aviação, nota-se que o consumo previsto poderá alcançar o valor de 11.014 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep) em 2050. Devido a esse crescimento no consumo do querosene de aviação, a introdução dos biocombustíveis se torna essencial.



Figura 1.1 Demanda de Energia do Setor de Transporte – Modal aeroviário.

Fonte: EPE, 2014.

O Brasil já utiliza biocombustíveis desde o ano de 1970, com a política do Proálcool no ano de 1975 houve um aumento na produção e no uso do etanol, atualmente, 25% a 27% de etanol é adicionado à gasolina. Alguns anos depois, o biodiesel passou a despertar a atenção dos pesquisadores em todo mundo, e no Brasil a partir do ano de 2010 passou a ser obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao diesel (GONÇALVES; MOORE, 2015).

O bioquerosene, assim definido pela ANP, é uma alternativa para aumentar a disponibilidade do querosene no mercado, através de misturas ou puro. A produção desse biocombustível de aviação, geralmente, começa com a fermentação da biomassa, transformando o açúcar em ácidos, álcoois, triglicerídeos e olefinas (RAMOS, 2017).

1.2 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Segundo o relatório de Projeção e Demanda, elaborado pelo Ministério dos Transportes, Portos e Aviação Civil em 2017, o setor de aviação cresce a cada ano, embora a produção média anual de QAv tenha chegado a 543 mil m³ até janeiro de 2017, o consumo médio anual se mostrou ainda maior, gerando a necessidade de importações em torno de 19% do consumo interno de QAv nos últimos doze meses (MTPA, 2017).

Para atender à crescente demanda de combustível e à pressão global pela redução das emissões, é necessária a pesquisa para o desenvolvimento de um querosene de origem renovável com a finalidade de substituir totalmente ou parcialmente o querosene de origem fóssil.

A mistura entre o querosene de aviação fóssil e o querosene de aviação alternativo ou bioquerosene é denominada de querosene de aviação BX, onde X é a porcentagem em volume de querosene de aviação alternativo na mistura (BONASSA *et al.*, 2014).

As misturas desses dois combustíveis serão avaliadas pela medida das propriedades volumétricas para verificação da variação do volume da mistura. As propriedades volumétricas também podem avaliar qual a melhor composição e qual temperatura para a venda ou compra dessas misturas.

Dependendo de como ocorra o desvio do volume molar em excesso da mistura, podemos ter grandes prejuízos já que a variação pode ser positiva ou negativa e isso significa poder ter uma variação em termos de volume em milhares de barris (SANSHOOL; HABOBI; KAREEM, 2011).

1.3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é determinar o volume molar em excesso, a partir de dados experimentais da massa específica das misturas de querosene de aviação (QAv) e do bioquerosene de aviação (BioQAv) nas temperaturas de 293,15 K,

313,15 K, 333,15 K e 353,15 K, em toda faixa de composição e à pressão atmosférica.

Estudar os efeitos de interação entre as espécies de acordo com comportamento das grandezas termodinâmicas de excesso.

Foram calculadas o volume molar em excesso, volume molar, volume parcial molar à diluição infinita e volume parcial molar em excesso à diluição infinita para o cálculo das propriedades termodinâmicas de excesso.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica, onde foram apresentadas questões referentes ao bioquerosene de aviação como, definição, legislação, processos de produção já certificados, aspectos da sustentabilidade e desafios da produção no Brasil, e por fim, foram revisados conceitos das propriedades termodinâmicas.

No capítulo 3 foi realizada uma descrição detalhada dos equipamentos empregados nas medições, apresentados os reagentes utilizados, a descrição do preparo das amostras detalhando as condições empregadas durante o experimento e como foram determinados os volumes.

No capítulo 4 foram apresentados os resultados experimentais para as massas molares, massas específicas, a determinação das massas específicas teóricas e dos volumes e as respectivas discussões.

As conclusões deste trabalho estão no capítulo 5.

No apêndice A são apresentados os cromatogramas do QAv e do BioQAv.

No apêndice B são apresentados os valores dos volumes molares aparentes para o BioQAv e QAv para todas as temperaturas e composições estudadas.

No anexo 1 é dada a especificação do querosene de aviação QAv-1.

No anexo 2 é mostrada a especificação para o bioquerosene de aviação (BioQAv), neste caso, o farnesano.

No anexo 3 está a norma ASTM D-4052 para densímetros digitais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É urgente e necessária uma pesquisa com o objetivo de encontrar um combustível de aviação de origem renovável e menos poluente, atendendo às exigências ambientais com a finalidade de suprir a demanda do mercado de transporte aéreo.

Este capítulo apresenta os principais combustíveis de aviação, as rotas de produção, os aspectos sustentáveis para o biocombustível de aviação, desafios e incertezas no Brasil, uma breve descrição das propriedades termodinâmicas e uma avaliação das pesquisas realizadas sobre volume em excesso da literatura.

2.1 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O querosene foi obtido por volta do século XVIII e passou a ser produzido em maior escala para fins de iluminação. No início do século XIX, foi empregado como combustível em motores. Atualmente, o querosene é utilizado em aeronaves com motores à turbina, turboélices ou turbofans (DE ARAUJO, 2014).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) definiu o querosene de aviação (QAv), denominado internacionalmente Jet-A1, como um derivado do petróleo obtido por processos de refino como o fracionamento por destilação atmosférica, contendo principalmente cadeias de 11 a 12 carbonos e utilizado em motores movidos a turbina (ANP, 2016).

No Brasil, há dois tipos de querosene de aviação produzidos e comercializados, para uso na aviação civil que é conhecido pela sigla QAv-1, e para o uso militar, conhecido pela sigla QAv-5. A diferença entre esses dois tipos de combustíveis está na maior restrição à presença de compostos leves, para garantir a segurança no manuseio e estocagem do produto em embarcações (PETROBRAS, 2014).

O uso do QAv em turbinas aeronáuticas implica em um combustível com características físico-químicas bem definidas, assegurando atender à especificação da ANP, e por isso, são adicionados antidetonantes, antioxidantes, dissipadores de cargas eletrostáticas, anticorrosivos e anticongelantes, em quantidades e composições controladas (DOS SANTOS, 2015). O querosene de aviação (QAv) é um combustível líquido em temperatura ambiente, derivado de petróleo de faixa de ebulição compreendida entre 150 °C e 300 °C, com hidrocarbonetos parafínicos contendo de 9 a 15 átomos de carbono, mas principalmente, hidrocarbonetos com 11 e 12 átomos de carbono. O combustível de aviação nada mais é que uma mistura de hidrocarbonetos cujo limite inferior é controlado pelo seu ponto de fulgor e a faixa superior com hidrocarbonetos mais pesados é limitada pelo ponto de congelamento, ponto de fuligem, teor de aromáticos, estabilidade e teor de enxofre. Essa fração apresenta uma composição em torno de 70% de hidrocarbonetos parafínicos e aproximadamente 3% de enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados como mostra a Figura 2.1 (RAMOS, 2017).



Fonte: RAMOS, 2017, apud AIAA, 2009.

O querosene de aviação pode ser obtido por cinco processos de produção diferentes como ilustra a Figura 2.2: 1. destilação direta; 2. destilação + tratamento cáustico regenerativo; 3. destilação + hidrotratamento; 4. destilação + hidrotratamento como maior severidade; 5. hidrocraqueamento brando; onde a escolha do processo de produção influenciará na qualidade deste combustível (FARAH, 2012).



Figura 2.2 Processo de produção do QAv.

Fonte: PETROBRAS, 2014.

Segundo o manual de informações técnicas da Petrobras (2014), o QAv deve atender às exigências de qualidade para o uso em turbinas para a aviação, devendo proporcionar a máxima autonomia de voo, queima limpa e completa com mínima formação de resíduos, permitir partidas fáceis, seguras e facilidade de reacendimento, escoar em baixas temperaturas, ser química e termicamente estável, não ser corrosivo, mínima tendência a solubilização de água, ter aspecto límpido indicando ausência de sedimentos para evitar a formação de depósitos que possam obstruir filtros, não apresentar água livre para evitar o desenvolvimento de microrganismos e, oferecer segurança no manuseio e estocagem.

A especificação brasileira do QAv-1 é determinada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) através da resolução nº 38, de 28/07/2011 (ANEXO 1). De maneira geral, as principais características físicoquímicas do querosene de aviação para uso comercial, devem ser obtidas a partir das análises da composição e caracterização química (quantidade de aromáticos e de enxofre, índice de acidez); das propriedades de escoamento: viscosidade cinemática, densidade, pressão de vapor e ponto de congelamento; das propriedades térmicas: conteúdo energético do combustível em relação a sua massa específica, o ponto de fulgor e estabilidade térmica (formação de goma) (GONÇALVES; BORGES; FRAGA, 2011).

De acordo com o manual de informações técnicas da Petrobras (2014), a Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT) classifica o QAv com número da Organização das Nações Unidas (ONU) 1863 e classe de risco 3 (líquido inflamável). Sendo o seu transporte considerado como carga perigosa e a carga e descarga devem ser realizados por profissionais devidamente treinados para realizar tais operações.

2.2 BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO

O bioquerosene de aviação (BioQAv) é definido de acordo com a Lei n° 12.490, de 16 de setembro de 2011 como substância derivada de biomassa renovável que pode ser usada em turborreatores e turbopropulsores aeronáuticos ou, conforme regulamento, em outro tipo de aplicação que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil e que atenda as especificações das normas D-7566 da *American Society for Testing and Materials International* (ASTM International) e NBR 6298 de 14 de julho de 2016, da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT.

O bioquerosene pode ser obtido por diferentes rotas: a química que faz a transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal; a termoquímica usando o craqueamento catalítico, gaseificação e síntese catalítica dos resíduos sólidos ou biomassa; ou a bioquímica através da metabolização de açúcares.

Zschocke, Scheuermann e Ortner (2015) mostraram diversos processos para produzir bioquerosene, os que se destacaram por receberem certificação e serem normatizados pela ASTM D-7566 são o querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT), o querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA), o querosene parafínico mais aromáticos sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK/A-FT), iso-parafinas sintetizadas (SIP) e álcool para querosene de aviação (ATJ). É permitida a mistura para uso em aviação comercial dos combustíveis alternativos de até 50% em volume de SPK-FT ou SPK-HEFA e de até 10% em volume de SIP segundo a resolução nº 63 de 05 de

23

dezembro de 2014 da ANP e também até 50% em volume de SPK/A-FT ou ATJ de acordo com ASTM D – 7566 (CGEE, 2010; ANP, 2014; CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

2.2.1 Querosene parafínico sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK-FT)

Fischer-Tropsch (FT) é a principal rota tecnológica para conversão de gás de síntese (*syngas*) em combustíveis para transportes e produtos líquidos orgânicos, recebendo a certificação ASTM D-7566 no ano de 2009. Os combustíveis líquidos podem ser obtidos a partir da decomposição da biomassa por gaseificação, no qual a biomassa é aquecida a uma temperatura elevada, ocasionando a quebra das moléculas e produzindo o gás de síntese (JALAMA *et al.*, 2011; DE ARAUJO, 2014; IRENA, 2017).

A produção do SPK – FT se dá em quatro etapas principais após o tratamento da matéria-prima. Na primeira etapa a matéria-prima é convertida em *syngas* (uma mistura de CO e H₂). Este *syngas* entra no reator de Fischer-Tropsch, para a conversão a alcanos de cadeias longas, ceras parafínicas ou olefinas, que na etapa subsequente são hidrocraqueadas e isomerizadas. Na etapa final, o produto bruto é destilado e separado em produtos individuais como, gás combustível, nafta, querosene SPK e diesel, como mostra a Figura 2.3. (ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015).



Fonte: Adaptado de ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015.

Outra rota possível é com a utilização da biomassa lignocelulósica, que realiza a pirólise dessa biomassa, convertendo-a em bio óleo e bio char, para em seguida, entrar na unidade de gaseificação (CORTEZ *et al.*, 2014).

Os combustíveis obtidos por FT têm características muito atrativas como a alta energia específica que permite uma pequena redução na quantidade de energia necessária para voar uma determinada distância com carga útil, tornando possível um aumento na capacidade de carga útil. Eles ainda possuem uma queima mais limpa, sem emissões de dióxido de enxofre e ácido sulfúrico, o que prolonga a vida útil das turbinas e do combustor, melhorando a estabilidade térmica e reduzindo depósitos nos componentes do motor e nas linhas de combustível. Além disso, são combustíveis livres de hidrocarbonetos aromáticos por isso, possuem menos particulados que os combustíveis tradicionais de aviação.

O combustível SPK – FT oferece diversas vantagens, mas possui algumas desvantagens, pois devido à ausência de aromáticos, o mesmo não obedece à densidade mínima necessária e em alguns sistemas, pode causar vazamentos. Além de usar na sua obtenção o processo FT que é caro, com a razão de custos de utilidades/matéria-prima é de 0,35, o processo apresenta uma eficiência baixa de 25

a 50% (LIU; YAN; CHEN, 2013; HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; ALVES *et al.*, 2017).

2.2.2 Querosene parafínico mais aromáticos sintetizado por Fischer-Tropsch (SPK/A-FT)

O combustível querosene parafínico com aromático sintetizado por Fischer – Tropsch difere do combustível SPK-FT pelo fato de possuir hidrocarbonetos aromáticos, o teor desses são aumentados através da alquilação de hidrocarbonetos aromáticos leves não-derivados de petróleo (benzeno) com olefinas derivadas do processo FT (ASTM D-7566, 2018). Embora a rota seja parecida e conhecida como *biomass to liquid*, antes da aplicação industrial diversos problemas precisam ser solucionados e há a necessidade de uma pesquisa mais intensa e o desenvolvimento deve ser amadurecido, como a produção do *syngas* com qualidade, a variabilidade da composição da matéria-prima (biomassa), os impactos na operação do reator e nos processos *downstream* (CHIARAMONTI *et al.*, 2014). Atualmente, este combustível não está disponível no mercado, uma rota de produção chegou a ser iniciada pela empresa Rentech, mas no ano de 2013, essa empresa encerrou as pesquisas na área de biocombustíveis (ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015).

2.2.3 Querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA)

O querosene parafínico sintetizado a partir de ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (SPK-HEFA) é também conhecido como combustível de aviação renovável hidroprocessado (HJR) e geralmente apresenta fórmula química C_nH_{2n+2} e recebeu a certificação ASTM D-7566 em 2011. O primeiro processo de produção deste combustível foi proposto pela empresa UOP Honeywell, depois as empresas parceiras UOP e ENI S.p.A. aprimoraram esse processo obtendo diesel. O processo de obtenção do SPK - HEFA é através da hidrodesoxigenação de óleos vegetais, gordura animal, resíduos graxos, óleo de alga e bio óleo, tendo como principais coprodutos água e propano (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

A produção do SPK – HEFA (ou HJR) acontece em 3 etapas. Na primeira etapa de desoxigenação, o óleo sem tratamento (ou outra matéria-prima) é alimentado no reator de hidrotratamento para realização da estabilização e retirada de oxigênio através da ação de hidrogênio com um catalisador. O óleo já tratado é resfriado, e na etapa de hidrogenação seletiva, este óleo é submetido aos processos de isomerização e craqueamento. Na etapa final ocorre a separação dos produtos em correntes individuais contendo misturas de gases parafínicos e os produtos principais diesel, querosene de aviação HEFA e nafta, como mostra a Figura 2.4 (ALVES *et al.*, 2016).



Fonte: Adaptado de ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015.

A vantagem do combustível SPK – HEFA é reduzir, significantemente, a emissão dos gases do efeito estufa, ficando na faixa de 65% a 85% em relação aos processos usuais. O seu processo de produção apresenta a desvantagem do alto consumo de hidrogênio, pois é totalmente dependente das quantidades de hidrogênio existentes tornando os custos altos. A demanda por hidrogênio é de 0,04 gramas de hidrogênio por grama de óleo e os custos das utilidades por quilograma de óleo convertido atinge US\$ 0,28 (ALVES *et al.*, 2017; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

2.2.4 Iso- parafinas sintetizadas (SIP)

O combustível iso-parafina sintetizado a partir de açúcares fermentados hidroprocessados recebeu a certificação ASTM D-7566 no ano de 2014, que recebeu o nome farnesano, também conhecido como 2,6,10 trimetildodecano ou comercialmente como diesel de cana ou diesel renovável, é um hidrocarboneto saturado de cadeia não ramificada, de fórmula molecular C₁₅H₃₂, conforme Figura 2.5 (RADICH, 2015; CONCONI, 2016).



A empresa Amyris Brasil Ltda., com planta piloto situada na cidade de Campinas, produziu farnesano em duas etapas principais e depositou a patente US7846222B2 do invento no ano de 2006. Primeiramente, empregou o uso das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* de linhagens comerciais geneticamente modificadas para fermentação de açúcares obtidos do xarope da cana de açúcar, que resultaram em um líquido incolor isoprenoide denominado farneseno (C₁₅H₂₄). Na segunda etapa, este isoprenoide foi submetido a um processo de hidrogenação em leito catalítico, dando origem a uma mistura enantiomérica de farnesano. Posteriormente, o farnesano foi purificado para retirar traços remanescentes de farneseno e olefinas, conforme Figura 2.6 (RENNINGER; MCPHEE, 2008; ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015; WON *et al.*, 2014; RAMOS, 2017).



Figura 2.6 Esquema de produção do farnesano.

Fonte: Adaptado pelo autor de VELASCO, 2014.

O farnesano é classificado como um biocombustível iso-parafínico sintetizado (SIP), produzido a partir de açúcares fermentáveis, ele é empregado em pesquisas substituindo o diesel, querosene ou combustíveis alternativos não derivados de petróleo (como o biodiesel). As vantagens apresentadas pelo farnesano em relação aos combustíveis citados, é que apresenta propriedades de componente puro, e não propriedades de misturas que dificultam a identificação adequada das moléculas em estudos de combustão (KIM; VIOLI, 2018). O farnesano é um biocombustível *drop in* permitindo misturas em proporções adequadas com querosene de aviação fóssil sem a necessidade de mudanças nos motores das aeronaves (MILLO *et al.*, 2014; CONCONI, 2016).

Outros pontos importantes são as questões ambientais, o farnesano é um combustível livre de impurezas, tais como compostos aromáticos e enxofre, por isso, em seu processo de combustão apresenta menor emissão de particulados e NO_x, maior estabilidade que o biodiesel em baixas temperaturas e não degrada durante estocagem e transporte (SANTOS, 2013; RIBEIRO; CHAVES; DIAS, 2015).

De acordo com o *National Fire Protection Association* (NFPA), o farnesano possui classificação 1 em relação à inflamabilidade, quanto a saúde, apresenta baixa toxicidade, oferece perigo quando ingerido ou aspirado, tem classificação 0 em

relação a instabilidade, é volátil e insolúvel em água e solúvel em álcoois (AMYRIS BRASIL LTDA., 2017).

O processo de produção do farnesano tem custo baixo em termos de matériaprima porque há uma variedade de matérias-primas que podem ser empregadas na produção sem que haja competição com as usadas na alimentação, e não necessita de grande quantidade de energia. Por isso, a razão dos custos das utilidades/matérias-primas é de 0,04. Entretanto, os custos com a etapa de hidrogenação são elevados, tornando o processo de produção mais caro que a produção dos combustíveis SPK-HEFA (HARI; YAAKOB; BINITHA, 2015; NEULING; KALTSCHMITT, 2018).

2.2.5 Álcool para querosene de aviação (ATJ)

O processo de oligomerização do álcool é o processo de conversão de um álcool (metanol, etanol, butanol e álcoois de cadeia longa) a querosene de aviação através da modificação da molécula por via biológica ou química, tendo recebido a certificação ASTM D-7566 no ano de 2016 (NEULING; KALTSCHIMITT, 2018). As empresas Gevo, Cobalt, Lanzatech, Swedish Biofuels, and Byogy são detentoras das mais variadas rotas. O processo da Gevo começa com a produção de isobutanol a partir de milho, já a Cobalt inicia o processo com butanol obtido de açúcar da celulose. A empresa Byogy realiza sua produção sem usar a fermentação por microrganismos, ela faz a conversão do etanol para querosene de aviação através de síntese catalítica (RADICH, 2015).

O processo mais comum de produção do ATJ consiste em três etapas: na primeira etapa o álcool é desidratado a um alqueno, este é separado das impurezas e da água, indo para a segunda etapa na forma de gás. Nesta etapa, o gás é oligomerizado a compostos insaturados de pesos moleculares mais elevados. Na última etapa, os oligômeros insaturados com pesos moleculares próximos ao do querosene de aviação são separados para serem hidrogenados e em seguida destilados, gerando como produtos nafta, querosene e diesel. Se a matéria-prima inicial for um açúcar, é adicionada uma etapa inicial de fermentação do açúcar a álcool, como mostra a Figura 2.7 (ZSCHOCKE; SCHEUERMANN; ORTNER, 2015; NEULING; KALTSCHMITT, 2018).



Figura 2.7 Esquema de produção do combustível de aviação ATJ.

Fonte: Adaptado pelo autor NEULING; KALTSCHMITT, 2018.

A vantagem deste processo é que todas as etapas da produção são conhecidas, o que diminui o risco em caso de um aumento de escala. Outra vantagem é a razão dos custos das utilidades/matéria-prima que é de 0,04. Mas, quando se analisa o desenvolvimento e utilização dessas etapas de produção integradas desde a matéria-prima até o querosene de aviação tem-se a desvantagem do processo completo estar na fase piloto. De um modo geral, a tecnologia para sintetizar os álcoois intermediários é mais madura que a utilizada para a conversão destes ao querosene de aviação (ALVES *et al.*, 2017; MAWHOOD *et al.* 2016).

2.3 SUSTENTABILIDADE

O governo Brasileiro criou em 2016 o programa de Política Nacional de Biocombustíveis nomeado como Renovabio. Este programa é parte da política de energia do país e entrará em vigor a partir de dezembro de 2019. O principal objetivo desta política é aumentar a produção dos Biocombustíveis no Brasil com sustentabilidade nos três segmentos: social, econômico e ambiental (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018).

O setor de aviação assumiu o compromisso de utilizar combustíveis desenvolvidos sustentavelmente. O projeto Biocombustíveis Sustentáveis para a Aviação no Brasil, foi baseado em princípios de sustentabilidade propostos por organizações reconhecidas internacionalmente, como a Bonsucro e a *Roundtable on Sustainable Biomaterials* (RSB). Estas companhias são certificadoras, e garantir seu "selo" de sustentabilidade que é importante para a comercialização dos produtos em mercados internacionais. No Brasil, este selo é fundamental para o uso e produção dos biocombustíveis, os produtores com a certificação da RSB asseguram que toda

a sua cadeia de abastecimento está usando boas práticas, obtendo uma vantagem competitiva e garantindo ao mercado comprador de biocombustíveis de aviação, que seu produto é sustentável (BOEING; EMBRAER; FAPESP; UNICAMP, 2013).

O aspecto social é o que menos se desenvolve e não recebe a mesma atenção que os aspectos ambientais e econômicos. Do ponto de vista dos biocombustíveis, o uso da biomassa como matéria-prima é um fator de impacto no aspecto social em relação ao bem-estar dos agricultores e das comunidades locais (KAMALI *et al.*, 2018).

Apesar da carência de atenção, em 2004, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que trouxe alguns avanços para a área de biocombustíveis devido à política social em torno do Selo Combustível Social. Este selo foi criado pelo Decreto Nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004, pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), e faz parte do arranjo produtivo do bioquerosene, relacionando as questões de geração de oportunidades às pessoas com menor grau de instrução técnica. Este programa está diretamente ligado à agricultura familiar e, por conseguinte às cooperativas, o que caracteriza uma atividade geradora de renda e de empregos que impulsiona o desenvolvimento de comunidades em regiões menos favorecidas (MEDEIROS, 2015).

Segundo Realpe (2016), um combustível é considerado sustentável quando é produzido economicamente sem comprometer os recursos naturais envolvidos, mas na produção do querosene de aviação o comportamento é oposto ao esperado para uma produção sustentável. No caso dos biocombustíveis, o aspecto econômico compreende a viabilidade econômica da oferta, os impactos no sistema como a criação de empregos, os efeitos em outros mercados de *commodities* e a geração de renda na região da produção, geralmente, são regiões pouco desenvolvidas (BUCHSPIES; KALTSCHMITT, 2017).

Em relação ao aspecto ambiental, segundo Buchspies e Kaltschmitt (2017), o cultivo de matérias-primas impacta no solo, na água e na biodiversidade. O solo pode sofrer alterações diretas e nas propriedades, consequência da aplicação de fertilizantes e agroquímicos que resultam na contaminação de corpos de água, podendo ocorrer eutrofização, que é a poluição da água causada pela elevada concentração de nutrientes. A demanda de água pode ter um aumento devido ao cultivo de matérias-primas para a produção de biocombustíveis, o que pode resultar

na sua escassez para conservação ou cultivo de alimentos. A mudança da biodiversidade pode ser associada a uma conversão direta ou indireta da terra. A conversão da terra degradada, em alguns casos, pode resultar em efeitos positivos como o sequestro de carbono e o aumento da produção de biomassa. No entanto, a demanda por *commodities* agrícolas resulta, frequentemente, na conversão de ambientes nativos em áreas agrícolas.

A emissão de gases poluentes está relacionada ao efeito estufa, no qual ocorre o acréscimo constante da temperatura da Terra ocasionado pela absorção de radiação infravermelha terrestre por estes gases. Esses gases poluentes são emitidos, principalmente, pelo setor de aviação, afetando significativamente o clima global. As principais emissões do setor de aviação incluem dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), vapor d'água e aerossóis. Dentre esses gases o CO₂ é um dos principais causadores do efeito estufa (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018).

De acordo com a revista *Aviation Climate Solutions*, do ano de 2012, da *Air Transport Action Group* (ATAG), a indústria de aviação produziu 2% de todo CO_2 gerado pela atividade humana e o setor de aviação foi responsável por 12% das emissões de CO_2 do setor de transportes.

A mitigação das emissões de NO_x também são vistas com um grande desafio, o NO_x está principalmente ligado à configuração do motor, a tecnologia envolvida e a maneira de pilotar a aeronave. Os desenvolvimentos tecnológicos para aumentar a eficiência do combustível, com motores operando a altas temperaturas e pressões, favorecem as emissões de NO_x, o que afeta a qualidade do ar e a camada de ozônio (CREMONEZ *et al.*, 2015).

Segundo Dos Santos (2015), diante da preocupação ambiental, as organizações *International Air Transport Association* (IATA) e *International Civil Association Organization* (ICAO) a qual o Brasil pertence, firmaram um compromisso ambiental pautado em quatro pilares para a mitigação dos gases do efeito estufa que são:

- Usar novas tecnologias, principalmente aquelas que reduzam o consumo de combustíveis;
- 2- Tornar mais eficiente as operações das empresas aéreas;
- 3- Melhorar a infraestrutura dos aeroportos e espaço aéreo;

4- Adotar novas medidas econômicas positivas.

O setor de aviação vem apresentando elevada eficiência, porém algumas ações precisam, ainda, serem colocadas em prática para que as emissões de gases tipo NO_x não tripliquem até 2050. Uma das ações propostas é reduzir à metade a emissão de CO₂ até 2050 em relação aos níveis de 2005, atingindo o objetivo de tornar-se carbono neutro até 2020, ou seja, o valor da emissão em 2020 será o mesmo medido em 2005 (ARAUJO, 2014).

No Brasil, o crescimento no consumo de combustível de aviação continua gerando discussão, mas foi assumido um compromisso de reduzir as emissões dos gases do efeito estufa em 37%, até 2025, e em 43%, até 2030, na Conferência de Mudanças Climáticas (COP 21) em 2009. Para isso, o País pretende também zerar o desmatamento na Amazônia Legal e restaurar 12 milhões de hectares de florestas até 2030 (BRASIL, 2017).

Do ponto de vista ambiental, os combustíveis bio ou alternativos podem ser um aliado para atingir as metas de redução de emissões, segundo IATA (2013), eles podem reduzir as emissões de CO₂ em até 80% com base no ciclo de vida completo do carbono.

2.4 DESAFIOS E INCERTEZAS FUTURAS NO BRASIL

A indústria de biocombustíveis de aviação apresenta muitos desafios a serem superados sendo os mais importantes: a matéria-prima, a tecnologia e a logística. O Brasil tem potencial para ser um dos líderes em produção de bioquerosene, mas ainda precisa superar alguns fatores em relação às matérias-primas que representam 70% do valor final do produto (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018).

Atualmente, esses fatores em relação à matéria-prima para produção de bioquerosene são identificados como escassez de informações a respeito do potencial bioenergético de cada espécie, o alto custo para produzir de acordo a atender à legislação e informações limitadas sobre o uso da terra para bioenergia, a fim de não gerar competição com a área de cultivo para alimentação (BOEING; EMBRAER; FAPESP; UNICAMP, 2013).

Algumas rotas de produção utilizam como matéria-prima intermediários que possuem alto valor de mercado por estarem associado à alimentação humana, o

que gera discussão a respeito da produção dos biocombustíveis de aviação. Entretanto, resíduos vegetais, urbanos e industriais podem ser utilizados como matéria-prima tais como: a palha, o bagaço de cana, subprodutos florestais, sebo e óleo de cozinha usado. Estes resíduos não têm alto valor de mercado e não competem com alimentos e tampouco afetam o uso da terra (CORTEZ *et al.*, 2015; GARBIN; HENKES, 2018).

Duailibe (2012) identificou que a matéria-prima ideal para produção de biocombustíveis deveria:

1- Ter balanço energético positivo;

2- Ser carbono neutro ou positivo;

3- Ter custo competitivo com grande rentabilidade;

4- Oferecer condições seguras de manuseio;

5- Permitir o aproveitamento integral da biomassa;

6- Possuir sistemas de produção/conversão consolidados;

7- Apresentar uma cadeia produtiva organizada.

A diversidade de matérias-primas renováveis exige uma variedade de tecnologia.

Segundo Perlingeiro (2014) é necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes de conversão e de novos biocombustíveis.Os desafios e incertezas acerca da tecnologia são as barreiras técnicas e científicas referentes à inovação.

De acordo com De Souza, Mendes e Aranda (2018), as rotas tecnológicas para produção de biocombustíveis de aviação ainda não apresentam maturidade técnica suficiente para uma produção em larga escala e alto rendimento. Os autores ainda deixam claro que faltam laboratórios com infraestrutura necessária, e pessoas capacitadas para certificar esses biocombustíveis no Brasil, e o desenvolvimento de material genético com alta produtividade que seja adequado ao cultivo voltado para a agro energia.

Em 2013, uma parceria da Boeing, Embraer, Fapesp e Unicamp gerou a publicação *Flightpath to Aviation Biofuels in Brazil: Action Plan*, onde foi identificado como fator limitante para tecnologia no futuro, o alto risco associado ao desenvolvimento de um processo inovador.

Do ponto de vista logístico, restrições quanto à infraestrutura dos aeroportos brasileiros, pois estes não possuem uma infraestrutura adequada com sistemas

dedicados ao bioquerosene e ao querosene de aviação. A infraestrutura deveria ser reformulada para estocar, manusear e transportar os dois combustíveis simultaneamente. Outras questões desafiadoras são a organização de um plano estratégico para a produção e distribuição do biocombustível, algumas deficiências precisam ser preenchidas na comercialização, principalmente, antes do ponto de mistura e com os requisitos técnicos e legais que o "misturador" terá de cumprir. Por isso, foi identificada que a melhor alternativa para o acabamento, preparo da mistura e emissão do certificado de qualidade para o biocombustível seria um terminal próximo a aeroportos e fornecedores (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; GARBIN; HENKES, 2018).

A localização das biorrefinarias é um fator importante, estas deveriam estar situadas próximas as regiões de cultivos da matéria-prima para produção do bioquerosene, desta forma, a etapa de transporte da matéria-prima na cadeia logística seria eliminada. (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018; REALPE, 2016).

2.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E VOLUMÉTRICAS

2.5.1 Massa específica (ρ)

A massa específica dos líquidos pode ser determinada pelo método padrão ATSM D-4052, esta propriedade é definida como massa por unidade de volume em uma determinada temperatura como mostra a equação (2.1).

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{2.1}$$

Onde:

V : volume em m³;

 ρ : massa específica com unidade kg/m³ no SI.

De acordo com Conconi (2016), a massa específica para um combustível relaciona a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. O motor é alimentado com volumes constantes de combustível para cada condição de operação, quando a densidade do combustível varia, a massa de combustível injetada também varia.

Segundo Amorim (2007), o cálculo da massa específica de soluções pode ser obtido a partir da regra da mistura, utilizada para estimar as propriedades das misturas a partir de propriedades de componentes puros. Nesse cálculo, a mistura é considerada ideal, ou seja, o volume em excesso é nulo. A massa específica de uma solução ideal pode ser estimada pela equação (2.2).

$$\rho_m = \sum_{i=1}^N \varphi_N \rho_N \tag{2.2}$$

Onde:

 ρ_m : massa específica das misturas;

 φ_N : fração volumétrica da substância pura;

 ρ_N : massa específica da substância pura.

A equação (2.2) foi utilizada por Amorim (2007) para determinação da massa específica de misturas.

$$\rho_m = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i M_i}{\sum_{i=1}^2 x_i \frac{M_i}{\rho_i}}$$
(2.3)

Onde:

 ρ_m : massa específica da mistura;

 x_i : fração molar da substância i;

M_i: massa molar da substância i;

 ρ_i : massa específica da substância i.
O volume total, representando o tamanho de um sistema, é uma grandeza definida e intensiva que dada pela regra da mistura sabe-se que (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$V = V_{m1}n_1 + V_{m2}n_2 \tag{2.4}$$

Onde:

V: volume total de uma mistura binária ideal;

 $V_{m1} \in V_{m2}$: volumes molares do soluto e solvente, respectivamente;

 n_1 e n_2 : números de moles do soluto e do solvente, respectivamente.

O volume total ao ser divido pelo número de moles fornece o volume molar. Os volumes molares do soluto e do solvente, graficamente, podem ser obtidos a partir do volume molar da solução (ou mistura) com a composição de acordo com a equação (2.5):

$$V_m = V_{m1}x_1 + V_{m2}x_2 = V_{m1} + (V_{m2} + V_{m1})x_2$$
(2.5)

Onde:

 V_m : volume molar da mistura binária;

 $x_1 e x_2$: frações molares do soluto e do solvente, respectivamente.

O volume molar é uma propriedade importante para determinar o tipo de interação que ocorre entre o soluto e o solvente (RIBEIRO, 2010). A determinação do volume molar da mistura binária foi obtida pela equação (2.6).

$$V_m = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m_{soluto} + m_{solvente}}{n_{total}} \right)$$
(2.6)

Onde: *m*: massa em kg; ρ: massa específica da mistura em kg/m³;n: número de moles da mistura.

2.5.3 Volume molar em excesso

As grandezas em excesso de uma mistura são definidas pela diferença do valor da propriedade da mistura à temperatura e pressão determinada e o valor dessa mesma propriedade da mistura, com o comportamento de mistura ideal, ou seja, é o valor da propriedade para mistura ideal acrescido ou diminuído do valor da propriedade devido ao desvio da idealidade. As propriedades em excesso são, geralmente, funções não lineares da composição, temperatura e pressão, e na maioria dos casos podem ser obtidos experimentalmente (SANDLER, 1989).

A propriedade em excesso é nula para uma solução ideal. As grandezas em excesso quantificam e qualificam os desvios de comportamento da mistura em relação ao comportamento ideal. (HOGA, 2010).

As grandezas em excesso com maior aprofundamento teórico e entendimento é a energia de Gibbs molar em excesso (G_m^E), pois é função direta do coeficiente de atividade propriedade que atua no equilíbrio de fases e a entalpia molar em excesso (H_m^E) que traduz as forças de interação entre as espécies. A grandeza em excesso associada à massa específica é o volume molar em excesso (V^E), esta é de alta importância e motivou grande interesse de estudos, pois, embora exista facilidade em obtê-la experimentalmente com precisão, o seu comportamento é difícil de ser previsto devido à complexidade de efeitos envolvidos (MAGALHÃES, 2007; AMORIM, 2007).

A termodinâmica clássica apresenta o volume molar em excesso pela equação (2.7) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\mathbf{V}^E = V_m - \sum_i x_i V_{mi} \tag{2.7}$$

Onde:

 V_m : volume molar da mistura;

x_i: fração molar do componente i;

 V_{mi} : volume molar do componente i e o sobrescrito E representa excesso.

O volume molar em excesso é o resultado da contribuição de diferentes fenômenos como: (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas, principalmente, interações não específicas desfavoráveis entre grupos; (3) efeitos estruturais provenientes das acomodações intersticiais graças às diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; (4) interações químicas ou específicas, por exemplo, formação de complexo de transferência de carga e ligações hidrogênio entre as moléculas dos componentes na mistura (MAGALHÃES, 2007).

2.5.4 Volume molar aparente e volume parcial molar à diluição infinita

O volume molar aparente (V_{ϕ}) é uma grandeza que não tem grande utilidade termodinâmica, mas é empregada para a determinação do volume parcial molar (TORRES, 1998).

Pelo teorema de Euler, equação (2.8):

$$M = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \,\overline{M}_i \tag{2.4}$$

Onde:

M: grandeza extensiva;

n_i: número de moles;

 \overline{M}_i : grandeza parcial molar.

A relação entre *M* e a grandeza molar aparente do componente j é dada pela equação (2.9) (ACREE, 2012).

$$M = n_j M_{\Phi j} \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^0$$
(2.5)

Onde:

 M_i^0 : grandeza molar do componente puro i.

Desta forma, a grandeza molar aparente pode ser obtida pela equação (2.10):

$$M_{\Phi j} = \frac{M - \sum_{i=1; i \neq j}^{i=m} n_i M_i^0}{n_j}$$
(2.6)

Quando a Equação (2.10) é derivada em relação a n_j , é obtida a equação (2.11), que estabelece uma relação entre a grandeza parcial molar e a grandeza molar aparente.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \overline{M}_j = M_{\Phi j} + n_j \left(\frac{\partial M_{\Phi j}}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i \neq n_j}$$
(2.7)

Pela equação (2.11),

$$lim_{n_{j\to 0}}M_{\Phi j} = \bar{M}_j \tag{2.8}$$

A relação representada pela equação (2.12) mostra que, à diluição infinita, a grandeza parcial molar e a grandeza molar aparente são iguais.

Os volumes molares aparentes para uma mistura binária podem ser calculados pelas equações (2.13) e (2.14), respectivamente:

$$V_{\Phi 1} = \left(\frac{V_m - x_2 V_{m2}}{x_1}\right)$$
(2.9)

$$V_{\Phi 2} = \left(\frac{V_m - x_1 V_{m1}}{x_2}\right)$$
(2.10)

Combinando as equações (2.7), (2.13) e (2.14), obtém-se as equações (2.15) e (2.16) que permitem calcular V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} utilizando o volume molar em excesso:

$$V_{\Phi 1} = V_{m1} + \left(\frac{V^E}{x_1}\right)$$
 (2.11)

$$V_{\Phi 2} = V_{m2} + \left(\frac{\mathbf{V}^E}{x_2}\right) \tag{2.12}$$

O volume parcial molar à diluição infinita para a espécie 1, $\overline{V_1}^{\infty}$, pode ser obtido a partir da extrapolação gráfica ou analítica do volume molar aparente para $x_1 = 0$, esta grandeza corresponde ao volume do soluto na ausência de interações soluto-soluto. O volume parcial molar à diluição infinita para a espécie 2, $\overline{V_2}^{\infty}$, pode ser obtido a partir da extrapolação gráfica ou analítica do volume molar aparente para $x_1 = 1$ (TORRES e ORTEGA, 2014).

2.5.5 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita

O volume parcial molar em excesso à diluição infinita $\overline{V}_i^{E,\infty}$ foi determinado através da diferença entre o volume parcial molar à diluição infinita e o volume molar da espécie i, como mostra a equação (2.17) (RIBEIRO, 2010).

$$\bar{V}_i^{E,\infty} = \bar{V}_i^{\infty} - V_{mi} \tag{2.13}$$

2.6 AVALIAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA E DO VOLUME MOLAR EM EXCESSO PARA SISTEMAS BINÁRIOS

O querosene de aviação tem de possuir um alto grau de qualidade, não são aceitas misturas que não atendam às exigências. O farnesano foi descoberto em 2006 e hoje, ainda, não há muitas pesquisas para esse biocombustível. Devido à falta de pesquisa em relação aos biocombustíveis de aviação e suas misturas, principalmente, em relação as propriedades termodinâmicas do querosene de aviação e suas misturas, foram abordados trabalhos de misturas com o diesel e biodiesel dos últimos 10 anos, visto que cada espécie é uma mistura multicomposta e o farnesano é um substituto ideal do diesel. Os trabalhos de medidas de massa específica utilizando densímetros digitais, e o trabalho de Al-Qamaje (2010) que apresentou experimentos realizados com picnômetro e cálculo do volume molar em excesso à pressão atmosférica foram revistos e verificados.

Ramos (2007) estudou a atomização de misturas de combustíveis, e foram medidas as massas específicas das seguintes misturas binárias 50% de QAv + 50% de farnesano, 50% de QAv + 50% de etanol e 40% de farnesano + 60% de etanol em um viscosímetro rotacional Stabinger, modelo SVM 3000, fabricado pela Anton Paar, na faixa de temperatura entre 283,15 K a 313,15 K e pressão atmosférica. Para essas misturas os valores experimentais foram comparados com os valores teóricos e mostraram uma boa concordância entre ambos. Para todas as misturas, os valores das massas específicas decresceram linearmente com o aumento da temperatura. Alptekin e Canakci (2008) mediram viscosidades e massas específicas de misturas de dois tipos de diesel com biodieseis de diversas origens, com composições 2%, 5%, 20%, 50% e 75% molar de biodiesel, na temperatura de 15 °C, em um densímetro da Anton Paar, modelo DMA 35N. Foi verificado que as massas específicas aumentaram com o aumento das concentrações dos biodieseis.

Al-Qamaje (2010) realizou as medidas das massas específicas da mistura de óleo pesado + querosene e da mistura óleo pesado + xileno em um picnômetro com banho de água tipo Julabo F25, à temperatura de 303 K e foram determinados os volumes molares em excesso para essas misturas. O autor não relatou o resultado das massas específicas. Os volumes molares em excesso foram negativos para as misturas óleo pesado + querosene e positivos para as misturas de óleo pesado + xileno. Os valores negativos foram atribuídos às interações químicas entre moléculas diferentes, associação física através de forças mais fracas, acomodação intersticial de moléculas de um componente na estrutura molecular do outro componente e geometria da estrutura molecular que favorece o encaixe de uma molécula na outra. Os valores positivos foram explicados devido à ruptura de um ou ambos componentes no sistema, geometria não favorável ao encaixe de moléculas e impedimento estérico. Kumar *et al.* (2011) mediram as massas específicas e calcularam o volume molar em excesso das misturas de biodiesel a partir de pinhão manso com diesel, para todas as composições e na faixa de temperatura de 288,15 K a 308,15 K, no densímetro Anton Paar, modelo DSA 5000. As massas específicas decresceram linearmente em função do aumento da temperatura. Os volumes molares em excesso foram positivos até 50% molares de biodiesel e acima dessa porcentagem molar foram negativos. Os autores notaram que, para este sistema, os volumes molares em excesso eram mais negativos em temperaturas mais elevadas.

Parente *et al.* (2011) determinaram as viscosidades, as massas específicas e os volumes molares em excesso para misturas binárias de diesel com biodieseis de girassol e de óleo de peixe, para faixa de temperatura de 293,15 K a 373,15 K, utilizando um viscodensímetro da Anton Paar, modelo SVM 3000. As massas específicas das duas misturas diminuíram com o aumento da temperatura para todas as composições. Os volumes molares em excesso das duas misturas foram positivos para toda a faixa de composição e temperaturas. Estes valores positivos, de acordo com o autor foram atribuídos às interações fracas entre moléculas diferentes.

Em 2013, Kumar *et al.* mediram as velocidades do som, as compressibilidades isentrópicas, as massas específicas e calcularam o volume molar em excesso das misturas de biodiesel de pinhão manso com etanol e propanol, para toda faixa de composição e na faixa de temperatura de 288,15 K a 308,15 K, utilizando o densímetro Anton Paar, modelo DSA 5000. As massas específicas e as velocidades do som decresceram com o aumento da temperatura, mas aumentaram com o aumento da fração molar de biodiesel. Os volumes molares em excesso e as compressibilidades isentrópicas foram negativos em toda composição, os autores atribuíram estes resultados às interações entre os componentes na mistura, arranjo molecular e dissociação das moléculas.

Mesquita *et al.* (2014) determinaram as massas específicas e os volumes molares em excesso para sistemas binários (biodiesel de coco verde + n-hexadecano e biodiesel de coco verde + diesel). As massas específicas foram medidas em viscodensímetro da Anton Paar, modelo SVM 3000, para a faixa de composição de 0,1 a 0,9 molar de biodiesel, variando a temperatura entre 293,15 K

e 373,15 K à pressão atmosférica. As massas específicas diminuíram com o aumento da temperatura e aumentaram com a adição de biodiesel.

Os volumes molares em excesso para ambos os sistemas apresentaram regiões positivas e negativas. Os valores positivos foram relacionados às fortes interações entre moléculas similares, enquanto os valores negativos foram relacionados às fortes interações entre moléculas diferentes.

Barabás (2015) utilizou um densímetro da Anton Paar, modelo DMA 4500M, para determinar as massas específicas e os volumes molares em excesso das misturas de biodiesel de colza + etanol com composição variando de 0 a 1 molar de etanol, na faixa de temperatura de 273,15 K a 333,15K e pressão atmosférica. As massas específicas diminuíram com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de etanol. Os volumes molares em excesso foram positivos e aumentaram com a elevação da temperatura, este comportamento foi atribuído a redução das associações intermoleculares e ao efeito estérico nas moléculas dos ésteres presentes no biodiesel. Os volumes molares em excesso tiveram seus valores ajustados pelo polinômio de Redlich-Kister.

Srirachat et al. (2017) avaliaram o efeito da temperatura para sistemas binários contendo ácido fosfórico di-(2-etil-hexil) e solventes orgânicos (querosene ou n-heptano ou clorobenzeno ou 1-octanol). As massas específicas foram medidas em um densímetro Anton Paar, modelo DMA 5000, para composições variando de 0 a 1 molar de ácido fosfórico di-(2-etil-hexil) e na faixa de temperatura de 303,15 K a 333,15 K. As massas específicas diminuíram com aumento da temperatura para todas as misturas e também diminuíram com a adição de ácido fosfórico di-(2-etilhexil) para os sistemas contendo querosene, n-heptano ou 1-octanol, mas para o sistema ácido fosfórico di-(2-etil-hexil) com clorobenzeno, as massas específicas aumentaram. Os autores associaram os resultados às ligações fracas. Os valores encontrados para os volumes molares em excesso foram ajustados pelo polinômio de Redlich-Kister e apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Os volumes molares em excesso foram negativos para todos os sistemas, estes resultados foram atribuídos ao empacotamento das moléculas, grandes diferenças nas constantes dielétricas (ε) dos componentes líquidos e altos valores de momento de dipolo (M) de componentes das misturas binárias.

Iha *et al.* (2018) estudaram equações lineares e não lineares para prever propriedades físico-químicas de misturas de querosene de aviação com bioquerosene, onde foram medidas as massas específicas dessas misturas nas composições de 5% a 95% de farnesano e na faixa de temperatura de 293 K a 323 K. As medidas foram realizadas em um densímetro digital Rudolph Research Analytical, modelo DDM 2911 – Série 3.5, com módulo Peltier para controle de temperatura. Os autores constataram a partir dos resultados que, a massa específica das misturas diminui com a adição do farnesano, pois a sua massa específica é menor que a do QAv, e que também ocorre a diminuição da massa específica da mistura com o aumento da temperatura. Os valores experimentais foram comparados com os valores calculados pela equação da mistura e apresentaram baixos erros, mostrando que o uso da equação da mistura e das suas densidades.

Feyzi, Shahbazi e Norouzi (2018) determinaram as massas específicas, utilizando um densímetro Anton Paar, modelo DMA 4100M, e os volumes molares em excesso de sistemas binários e ternários para misturas de biodiesel de girassol, diesel e 2-propanol, com composições variando de 0 a 1 molar, na faixa se temperatura de 293,15 K a 353,15 K e pressão atmosférica. As massas específicas das misturas diminuíram com o aumento da temperatura, esse comportamento foi justificado pelos autores devido ao aumento da mobilidade das moléculas, ocupando mais espaço e com isso o aumento do volume. Os valores dos volumes molares em excesso foram positivos para os sistemas binários (biodiesel de girassol + diesel e diesel +2-propanol). O sistema biodiesel de girassol + 2-propanol apresentou volume molar em excesso negativo para composições de até 40% molar de biodiesel e valores positivos acima dessa porcentagem molar. Os volumes molares em excesso tiveram seus valores ajustados pelo polinômio de Redlich-Kister.

Os resultados positivos foram atribuídos à ausência de interação entre as moléculas dos sistemas biodiesel de girassol + diesel e diesel +2-propanol. No sistema biodiesel de girassol + 2-propanol, os valores negativos foram explicados pela ocorrência de uma interação entre os grupos funcionais e os valores positivos foram atribuídos ao aumento da presença da cadeia longa de carbonos não polares, gerando um impedimento estérico.

Vargas-Ibáñez *et al.* (2018) mediram as viscosidades e as massas específicas para misturas de biodiesel de sebo bovino + álcoois, para todas as composições estudadas e na faixa de temperatura de 288,15 K a 33,15 K. As massas específicas foram medidas em um densímetro da Anton Paar, modelo DMA 5000. As massas específicas diminuíram com o aumento da temperatura e a partir delas, foram determinados os volumes molares em excesso. Os volumes molares em excesso foram positivos e aumentaram com o aumento da temperatura, para toda a faixa de composição para todas as misturas. Os autores atribuíram esse comportamento ao decréscimo na contração do volume causada pelo aumento da energia cinética das moléculas, que levaram à redução das interações intermoleculares entre as moléculas dos álcoois e dos ésteres no biodiesel.

Rannuci *et al.* (2018) sintetizaram metil ésteres a partir dos óleos de pinhãomanso, babaçu e palma. Estes ésteres foram destilados fornecendo frações de querosene de aviação alternativo.

O querosene de aviação de origem fóssil foi misturado aos ésteres e aos combustíveis de aviação alternativos, em porcentagens molares de 5%, 10% e 20% de metil éster ou de combustível de aviação alternativo e as massas específicas das misturas foram medidas em um densímetro da Anton Paar, modelo DMA 5000M, na temperatura de 20 °C. As massas específicas aumentaram com a adição dos ésteres e dos combustíveis de aviação alternativos. Os autores concluíram que as propriedades avaliadas são similares as do querosene de aviação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os equipamentos utilizados para as medidas das propriedades físicas das espécies e das misturas, apresenta os procedimentos utilizados no preparo das misturas e na determinação das propriedades termodinâmicas.

3.1 EQUIPAMENTOS

3.1.1 Balança Analítica Adventurer (OHAUS)

A balança analítica usada nas pesagens das amostras preparadas é um modelo certificado pelo INMETRO com resolução de 0,1 mg e desvio padrão de 0,1 mg. O limite máximo de pesagem é de 210 g. O equipamento é apresentado na Figura 3.1.



Figura 3.1 Balança Analítica de Precisão Adventurer.

Fonte: MUNDO DA AUTOMAÇÃO, 2016.

3.1.2 Osmomat 010 (Gonotec)

O Osmomat 010 faz a medida da massa molar média pelo método do abaixamento crioscópico, apresentando uma precisão de 1,858 x 10⁻³ °C na temperatura aferida pelo equipamento permitindo a medida de pontos de congelamento entre 15 °C a -5 °C. O equipamento resfria a solução monitorando a temperatura eletronicamente. Quando a temperatura da amostra está abaixo da temperatura do ponto de congelamento da água pura o processo de cristalização da solução é iniciado.

O método é iniciado quando a agulha de aço inox é mantida abaixo de 0 °C, dessa maneira, o vapor da água existente no ar condensado é congelado na extremidade da agulha. Este vapor de água congelado é liberado para a solução de amostra que está super-resfriada, inoculando a solução por cristais de gelo. Em seguida, a temperatura da solução sobe espontaneamente, enquanto o calor da cristalização é liberado durante o processo de congelamento.

O tempo de medida para cada amostra é em torno de um minuto e a quantidade de solução usada no microtubo, tipo Eppendorf, é de 500 µL. O equipamento é apresentado na Figura 3.2.



Figura 3.2 Medidor de massa molar Osmomat 010.

Fonte: GONOTEC, 2018.

3.1.3 Cromatógrafo 7890A (Agilent)

A cromatografia a gás (GC) permite a separação e identificação dos componentes presentes em uma mistura. O processo ocorre em três etapas:

- Injeção, ocorre na entrada do equipamento;
- Separação da amostra nos componentes individuais ocorre dentro da coluna no forno;
- Detecção dos componentes presentes na amostra, esta detecção ocorre no detector. O equipamento está apresentado na Figura 3.3.



Figura 3.3 Cromatógrafo a gás.

3.1.4 Densímetro DMA 4500M (Anton Paar)

O Densímetro DMA 4500M utiliza um tubo U oscilante que mede as massas específicas em diversas temperaturas, oferecendo estabilidade e opera com dois termômetros de platina Pt 100 integrados, permitindo maior controle da temperatura, que é mantida por um dispositivo eletrônico Peltier, não necessitando de um banho externo com termostato.

O princípio de operação está baseado na medida do período de oscilação da vibração da amostra líquida em um tubo em forma de U. O oscilador de vidro está localizado no centro de um cilindro de parede dupla, selado em ambas as extremidades e cheio com um gás de alta condutividade térmica. Um termostato controla a temperatura de um líquido entre as paredes internas e externas desse cilindro. O cilindro de vidro é suportado em um tubo cilíndrico metálico montado em um bloco metálico. O cilindro metálico possui uma fenda que permite observar o enchimento do tubo oscilador mostrado na Figura 3.4.

Fonte: AGILENT TECHNOLOGIES INC, 2007-2010.

Figura 3.4 Tubo oscilador em forma de U: A – vista lateral; B – vista frontal; 1 – amostra; 2 – gás de alta condutividade térmica; 3 – líquido controlado termostaticamente; 4 – orifício para o termistor.



Fonte: TORRES, 2004, apud MAGALHÃES, 2007.

O equipamento possui uma precisão para a massa específica de 0,00005 g/cm³ e para temperatura de 0,03 °C / 0,05 °F, reprodutibilidade para a massa específica de 0,00002 g/cm³ e atende a norma ISO 5725. O equipamento é apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5 Densímetro 4500M.

Fonte: ANTON PAAR, 2018.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Misturas preparadas

Neste trabalho foram usadas duas amostras, uma do biocombustível farnesano e outra do combustível fóssil querosene de aviação (denominado QAv). O farnesano foi fornecido pela empresa Amyris Brasil Ltda., esta empresa possui uma planta piloto em Campinas, SP. O QAv, combustível fóssil foi fornecido pelo CENPES/Petrobras, Ilha do Fundão, RJ.

Durante os experimentos, a temperatura do laboratório foi mantida em 22 °C, a fim de reduzir perdas por evaporação e, consequentemente, erros na pesagem. Foram preparadas cinco misturas binárias, com frações molares diferentes, a partir das amostras do farnesano e QAv, conforme é mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Mistura binária (Farnesano e QAv) %mol/mol.						
farnesano	QAv	Denominação				
10	90	Farnesano10				
20	80	Farnesano20				
40	60	Farnesano40				
60	40	Farnesano60				
80	20	Farnesano80				

O QAv utilizado atende à resolução da ANP nº 38, de 28/07/2011, com especificação bem definida e mostrada no anexo 1. As especificações do farnesano atendem às normas da ASTM D – 7566, no anexo 2.

As amostras do farnesano e QAv foram pesadas em balança analítica e as misturas foram armazenadas em erlenmeyers de 25 mL vedados. As massas m_i e as massas molares M_i foram utilizadas para o cálculo dos números de mols n_i da espécie *i*, de acordo com a equação (3.1).

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \tag{3.1}$$

A equação (3.2) permitiu calcular a fração molar x_i da espécie *i* na mistura, onde n_i é o número de mols da espécie *i* na mistura e *n* o número de mols presentes na mistura.

$$x_i = \frac{n_i}{n} \tag{3.2}$$

3.2.2 Medida da Massa Molar

• Osmomat 010 (Gonotec)

Antes de qualquer medida da massa molar média, é necessário zerar o equipamento com benzeno (Sigma Aldrich, pureza: 99%), onde a amostra de 0,5 mL do benzeno saturado com água é disposta em um microtubo tipo Eppendorf. Usando o método do abaixamento crioscópico e botão Sample ativado no Osmomat, a agulha de inox foi imersa na amostra de benzeno e o display do equipamento deve mostrar o resultado 0,000.

A medida da massa molar é realizada da seguinte forma: pesagem de 0,2592 g do soluto, no caso QAv e 17,5105 g do benzeno, solvente, saturado em água em um Erlenmeyer de 50 mL, foi obtida a razão de 14,80 g de QAv/kg de solvente e para o soluto BioQAv foi pesado 0,2577 g e 17,4093 g do solvente benzeno saturado em água, obtendo a razão 14,80 g de BioQAv/kg de solvente através da equação (3.3). Segundo Meirelles (2014), quando o benzeno é empregado como solvente, a razão deve estar entre 14 e 16 porque fornece menores desvios.

$$Razão = \frac{massa \ soluto \ (g)}{massa \ solvente \ (Kg)} \sim 14 - 16$$
(3.3)

As amostras são colocadas nos microtubos, tipo Eppendorf, em alíquotas de 0,5 ml da solução. Usando o método do abaixamento crioscópico, o equipamento fornece a molalidade das soluções em moles (soluto)/kg (solvente) de acordo com a equação (3.4).

$$Resultado \ do \ Osmomat = \frac{mol \ de \ soluto \ (mol)}{massa \ de \ solvente \ (Kg)}$$
(3.4)

A partir dos valores obtidos equações (3.3) e (3.4), foi calculada a massa molar média para cada amostra usando a equação (3.5).

$$Massa Molar Média = \frac{Razão}{Resultado do Osmomat}$$
(3.5)

Cromatógrafo 7890A (Agilent)

Inicialmente, deve ser realizada a compensação da coluna pelo método de análise, para garantir que o equipamento esteja isento de impurezas e para estabilizar a linha base.

A amostra de QAv foi preparada em um vial com tampa de septo, utilizando 0,0515 g de hexeno (Sigma Aldrich, pureza: 99%) como padrão interno e 1,1787 g de QAv e a amostra de BioQAv, utilizando o mesmo procedimento com as seguintes quantidades 0,0451 g de hexeno (Sigma Aldrich, pureza: 99%) como padrão interno e 1,0809 g de BioQAv.

O cromatógrafo para a fase líquida foi utilizado com detector FID com gás de arraste Hélio e coluna 30 m X 320 µm X 0,25 µm de 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano.

O tempo de análise do método utilizado é de 89 minutos, cada amostra foi injetada em triplicata e o resultado dessas injeções teve sua composição média calculada. As massas molares médias do QAv e do BioQAv foram obtidas pelo somatório das massas molares de cada espécie presente na amostra. A massa molar das espécies presentes foi obtida pela média ponderada da massa atômica de cada átomo versus a quantidade de átomos presentes na espécie. Os cromatogramas obtidos estão no Apêndice A, foi determinada a composição do QAv e a composição do BioQAv confirmada.

3.2.3 Medidas das Massas específicas

Foram medidas as massas específicas das espécies BioQAv, QAv e de suas misturas, à pressão atmosférica em um densímetro digital, de acordo com a norma ASTM D4052, nas temperaturas 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K e 353,15 K.

A fim de garantir a precisão dos resultados, foram realizadas limpezas com os seguintes solventes: tolueno, éter de petróleo e acetona na ordem citada, antes e após cada medida no tubo oscilador do densímetro. A medida da massa específica foi realizada na temperatura especificada, com 1,5 mL da amostra. O procedimento de medida foi repetido cinco vezes para cada amostra e para cada temperatura. A massa específica de cada amostra foi calculada pela média dos valores das massas específicas obtidas. Os valores medidos não possuem grandes variações.

3.2.4 Volumes molares

Os volumes molares das misturas binárias foram calculados a partir da variação da massa específica com a composição. O cálculo do volume molar da mistura binária foi obtido pela equação (2.6).

Os volumes molares das espécies puras foram obtidos para todas as temperaturas. Foram plotados os gráficos do volume molar da mistura em função da fração de BioQAv e encontrada a equação da curva que ajusta os pontos experimentais para V_m , onde $x_1 = 0$ forneceu o volume molar para o QAv e em $x_1 = 1$ obteve-se o volume molar para o BioQAv.

3.2.5 Volume molar em excesso

O volume molar em excesso, de acordo com a equação (2.7), para cada mistura preparada a uma determinada temperatura, foi calculado a partir dos valores das massas específicas das espécies, resultando a equação 3.6.

$$V^{E} = x_{1}M_{1}\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{1}}\right) + (1 - x_{1})M_{2}\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{2}}\right)$$
(3.6)

Onde:

 ρ : massa específica da mistura;

- x_1 : fração molar do BioQAv;
- M_1 : massa molar do BioQAv;
- M_2 : massa molar do QAv;
- ρ_1 : massa específica do BioQAv;
- ρ_2 : massa específica do QAv.

3.2.6 Volume molar aparente

O volume molar aparente V_{ϕ} foi empregado para a determinação do volume parcial molar à diluição infinita. Os volumes molares aparentes para o BioQAv (V_{ϕ_1}) e para o QAv (V_{ϕ_2}) foram calculados pelas equações (2.15) e (2.16).

O volume parcial molar à diluição infinita para o BioQAv $(\overline{V_1}^{\infty})$ foi obtido a partir da extrapolação do volume molar aparente do BioQAv (V_{ϕ_1}) para $x_1 = 0$. Para o volume parcial molar à diluição infinita para o QAv $(\overline{V_2}^{\infty})$, a extrapolação do volume molar aparente (V_{ϕ_1}) foi realizada para $x_1 = 1$.

3.2.7 Volume parcial molar em excesso à diluição infinita

O volume parcial molar em excesso à diluição infinita para o BioQAv ($\bar{V}_1^{E,\infty}$) e volume parcial molar em excesso à diluição infinita para o QAv ($\bar{V}_2^{E,\infty}$), foram determinados através da diferença entre o volume parcial molar à diluição infinita do BioQAv e o volume molar do BioQAv, usando a equação (2.17).

4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Esse capítulo apresenta os resultados dos experimentos realizados no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA), que foram as medidas da massa molar e da massa específica. Com os valores das massas molares, puderam ser feitas as pesagens das massas dos combustíveis para cada amostra, em balança analítica para o preparo das misturas e em seguida, as massas específicas foram medidas. As massas específicas das soluções medidas são apresentadas e comparadas com valores teóricos obtidos da literatura.

A partir da determinação da massa específica foram calculados o volume molar em excesso, o volume molar, o volume molar aparente, o volume parcial molar à diluição infinita e o volume parcial molar em excesso à diluição infinita nas temperaturas de 293,15 K a 353,15 K e pressão atmosférica. O volume molar em excesso foi ajustado pelo polinômio de Redlich-Kister.

4.1 MASSA MOLAR

4.1.1 Massa molar pelo Osmomat 010

De acordo com o procedimento do capítulo 3, as molalidades obtidas para as espécies puras foram de 0,070 moles de BioQAv/kg de benzeno saturado e 0,093 moles de QAv/kg de benzeno saturado. Com os valores de molalidade das espécies e a razão foram determinadas as massas molares e encontrados os valores de 211,46 kg/kmol para o BioQAv e de 158,83 kg/kmol para o QAv.

O valor da massa molar do BioQAv está próximo ao valor da literatura que é 212,41 kg/kmol (NIST). O erro percentual dado pela equação (4.1) foi inferior a 0,4%.

$$Erro \ percentual = \frac{\left|M_{calc} - M_{exp}\right|}{M_{calc}} \times 100 \tag{4.1}$$

4.1.2 Massa molar pela cromatografia

A cromatografia a gás forneceu a composição em porcentagem molar dos componentes presentes no BioQAv e do QAv. De acordo com a composição foi determinada a massa molar parcial de cada componente e o somatório resulta na massa molar de 160,55 kg/kmol para o QAv e de 212,41 kg/kmol para o BioQAv.

As massas molares encontradas pela análise cromatográfica tanto para o QAv como para o BioQAv foram próximas ao valor encontrado pelo método do abaixamento crioscópico.

A massa molar do QAv obtida pelos dois métodos está entre os valores das massas molares dos seus principais constituintes, a massa molar do undecano e a massa molar do dodecano conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Massas molares do BioQAv e do QAv.					
Método:		Abaixamento	Cromatografia		
		Crioscópico			
Massa molar	Massa molar	Massa molar	Massa molar		
do Undecano	do Dodecano	do QAv	do QAv		
(kg/kmol)	(kg/kmol)	(kg/kmol)	(kg/kmol)		
156,31	170,34	158,83	160,55		
(NIST)	(NIST)				

4.2 FRAÇÕES MOLARES

As massas das amostras foram utilizadas para cálculo das frações molares dos combustíveis de acordo com as equações (4.2) e (4.3).

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \tag{4.2}$$

$$x_2 = 1 - x_1 \tag{4.3}$$

Onde:

 x_1 : fração molar do BioQAv;

 m_1 : massa do BioQAv em kg;

 M_1 : massa molar do BioQAv em kg/kmol;

x₂: fração molar do QAv;

 m_2 : massa do QAv em kg;

 M_2 : massa molar do QAv em kg/kmol.

A Tabela 4.2 fornece os valores das massas, das frações molares e percentuais molares para cada amostra preparada pelo abaixamento crioscópico e pela cromatografia.

Tabela 4.2 Massas, frações e porcentagens molares do BioQAv e do QAv.							
Método:	Abaixamento			Cromat	ografia		
Massa do	Massa	Fração	Fração	Fração	Fração	Porcentagem	
BioQAv	do Qav	molar do					
(kg)	(kg)	BioQAv	QAv	BioQAv	QAv	BioQAv	
0,00161	0,01090	0,1001	0,8999	0,1007	0,8993	10%	
0,0032	0,00937	0,2017	0,7983	0,2028	0,7972	20%	
0,0059	0,00658	0,4034	0,5966	0,4049	0,5951	40%	
0,0084	0,00417	0,6006	0,3994	0,6021	0,3979	60%	
0,0106	0,00197	0,8023	0,1977	0,8033	0,1967	80%	

4.3 MASSAS ESPECÍFICAS

As massas específicas das espécies líquidas estão de acordo com os valores da literatura e com os valores regulados pela ANP, como mostra a Tabela 4.3.

Espécie	Temperatura	Experimental	Literatura	
	(K)	ρ (kg/m³)	ρ (kg/m³)	
BioQAv	288,15	776,1	773,1 (RICHTER et al., 2018)	
(Farnesano)			770,0 (GOWDAGIRI <i>et al</i> ., 2014)	
			765 - 780 (ANP, 2014)	
QAv	293,15	798,01	793,3 (RANUCCI et al., 2018)	
			781,0 (BAYINDIR <i>et al</i> ., 2017)	
			771,3 - 836,6 (ANP, 2011)	

As massas específicas de todas as amostras foram medidas a pressão atmosférica, nas temperaturas de 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K e 353,15 K e estão apresentados na Tabela 4.4.

ρ (kg/ m³)						
<i>x</i> ₁	Т (К)					
	293,15	313,15	333,15	353,15		
0,0000	798,01	783,01	767,85	752,51		
0,1001	794,06	779,2	764,19	749,01		
0,2017	790,45	775,69	760,81	745,73		
0,4034	783,92	769,37	754,71	739,89		
0,6006	778,08	763,7	749,22	734,61		
0,8023	772,93	758,72	744,43	730		
1,0000	768,82	754,72	740,58	726,3		

Tabela 4.4 Massas específicas das misturas do BioQAv e do QAv em diferentes temperaturas,
a pressão atmosférica.

O QAv possui massa específica maior que as massas específicas das suas misturas. As massas específicas das misturas diminuem com o aumento da concentração do BioQAv. Os valores experimentais da massa específica foram comparados com os valores obtidos usando a regra da mistura., calculados pela equação (2.3).

O desvio padrão entre as massas específicas teóricas médias ($\bar{\rho}_{teo}$) e experimentais (ρ_{exp}) ficou na faixa de 7,8 a 8,7 kg/m³, equação (4.4) (PERRY; GREEN; MALONEY, 2015).

Desvio padrão =
$$\left(\frac{\sum(\rho_{exp} - \bar{\rho}_{teo})^2}{\sqrt{N-1}}\right)^{1/2}$$
 (4.4)

Onde:

N: número de pontos experimentais.



O menor desvio padrão foi observado para a mistura na temperatura de 353,15 K.

As massas específicas das amostras, de acordo com a Figura 4.1, estão limitadas pelos valores das massas específicas das espécies puras.

Conforme Amorim (2007), a regra da mistura foi adequada para o cálculo da massa específica do sistema binário BioQAv e QAv, ou seja, a adoção do volume

em excesso nulo descreveu corretamente o comportamento da massa específica para o sistema estudado.

As massas específicas experimentais foram analisadas em relação à variação da temperatura, estas decrescem com o aumento linear da temperatura, de acordo com a Figura 4.2.





Comportamento semelhante foi encontrado por Ramos (2017) no seu estudo com a mistura equimolar de QAv e de BioQAv (farnesano) e lha et al. (2018) no estudo de misturas de QAv e BioQAv nas seguintes porcentagens molares de BioQAv (farnesano) de 10%, 20%, 40%, 60% e 80%.

O comportamento da massa específica com a temperatura confirma a afirmação de Feyzi, Shahbazi e Norouzi (2018), onde o decréscimo da massa específica é devido ao aumento da mobilidade das moléculas que faz aumentar o volume. O que pode ser comprovado através da análise da equação da massa específica, pois ela é inversamente proporcional ao volume, e quando uma substância é aquecida, a massa desta se mantém, enquanto o seu volume aumenta.

4.4 VOLUME MOLAR EM EXCESSO

Foi usada a equação (3.6) para o cálculo do volume molar em excesso usando os valores encontrados para massa específica, fração molar e massa molar.

Os valores dos volumes molares em excesso podem ser positivos ou negativos e esse comportamento é comparado ao estado ideal, de acordo com a Tabela 4.5.

$V^E \ge 10^{-6} (m^3/mol)$					
<i>x</i> ₁	Т(К)				
	293,15	313,15	333,15	353,15	
0,1001	15,83	11,96	8,46	3,32	
0,2017	1,51	1,41	-2,86	-5,51	
0,4034	-2,25	-5,99	-7,83	-9,34	
0,6006	71,63	69,29	75,49	76,20	
0,8023	101,92	97,23	103,11	103,40	

 Tabela 4.5 Volumes molares em excesso experimentais das misturas do BioQAv e do QAv em diferentes composições e temperaturas, a pressão atmosférica.

 VE V 40⁻⁶ (m3/m a l)

O ajuste de Redlich-Kister (1948) é utilizado para eliminar inconsistência nos dados experimentais sem distorcer os resultados. Os valores experimentais do volume molar em excesso foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister conforme a equação (4.5) para sistemas binários.

$$V_{RK}^{E} = x_{1}(1 - x_{1}) \sum_{j=0}^{j=n} A_{j} (1 - 2x_{2})^{j}$$
(4.5)

Os coeficientes A_j foram determinados pelo ajuste dos dados experimentais do volume molar em excesso usando o método dos mínimos quadrados através do mínimo da função objetivo, dada pela equação (4.6).

$$F(A_j) = \sum_{p=1}^{n} (V_{RK(p)}^E - V_{exp(p)}^E)^2$$
(4.6)

Onde:

n: número de pontos experimentais; $V_{exp(p)}^{E}$: valor obtido experimentalmente em cada ponto p; $V_{RK(p)}^{E}$: valor obtido pela correlação em cada ponto p.

Os valores dos coeficientes, desvio padrão são apresentados na Tabela 4.6.

O desvio padrão dos dados experimentais em relação aos valores obtidos pela Equação de Redlich-Kister, são dados pela equação (4.7).

$$\sigma = \left[\sum \left(V_{exp(p)}^{E} - V_{RK(p)}^{E}\right)^{2} / (n - N)\right]^{1/2}$$
(4.7)

Onde:

n: número de pontos experimentais;

N: número de coeficientes de ajuste.

Tabela 4.6 Coeficientes A_j e desvios padrões, para o volume molar em excesso em diferentestemperaturas.T (K)A₀ x 10⁻⁵A₁ x 10⁻⁴A₂ x 10⁻³A₄ x 10⁻³ σ x 10⁻⁶

Т (К)	A₀ x 10 ⁻⁵	A₁ x 10 ⁻⁴	A₂ x 10 ⁻³	A₃ x 10 ⁻³	A₄ x 10 ⁻³	σ x 10 ⁻⁶
	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)
293,15	8,56	-9,16	1,38	1,20	-1,80	8,3
313,15	7,62	-9,00	1,33	1,19	-1,77	5,67
333,15	10,44	-9,79	1,40	1,36	-1,86	6,49
353,15	8,61	-9,51	1,34	1,16	-1,82	0,83

O critério utilizado para determinar o número de coeficientes foi baseado no ajuste polinomial realizado no software Excel, onde o polinômio de quarto grau apresentou o melhor ajuste dos dados. Para a minimização da função objetivo no

solver do Excel foram usados os coeficientes do polinômio gerado pelo Excel pela regressão polinomial.

A concordância entre o valor do volume molar em excesso experimental e o dado o valor dado pelo ajuste foi verificada.

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os valores experimentais do volume molar em excesso e os valores ajustados pelo polinômio de Redlich-Kister.



Figura 4.3 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em 293,15 K. V^E



Figura 4.4 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em 313,15 K. V^E

Figura 4.5 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em 333,15 K. V^E







Figura 4.6 Volume molar em excesso experimental versus a fração molar em 353,15 K.

O melhor ajuste por Redlich-Kister para os pontos experimentais foi encontrado na temperatura de 353,15 K, onde apresentou o menor desvio padrão.

Como já mencionado, os valores negativos do volume molar em excesso são atribuídos aos efeitos estruturais, devido às acomodações das moléculas das espécies presentes no sistema como consequência da diferença dos seus volumes molares e volumes livres. Enquanto, os valores positivos do volume molar em excesso são atribuídos aos efeitos das interações físicas não específicas desfavoráveis.

A Figura 4.7 mostra o comportamento do volume molar em excesso experimental para as misturas de BioQAv e QAv.



Figura 4.7 Volume molar em excesso das misturas de BioQAv e QAv nas temperaturas de 293,15 K a 353,15 K e pressão atmosférica.

Os valores encontrados para o volume molar em excesso diminuem com o aumento da temperatura para frações molares de BioQAv até 0,4, esse comportamento evidencia o efeito estrutural, pois para V^E negativos há um empacotamento das moléculas com explicado por Srirachat *et al.* (2017).

Para frações molares de BioQAv maiores que 0,4, o volume molar em excesso aumentou com o aumento da temperatura, o que sugere efeito de interação física. De acordo com Feyzi, Shahbazi e Norouzi (2018), o aumento da presença de espécies com carbono apolar de cadeia longa reduz a área de contato, pois estão entrelaçadas e emaranhadas, não permitindo uma interação específica, como pode ser observado pelo volume molar em excesso positivo.

Mesquita *et al.* (2014) obtiveram comportamentos semelhantes ao volume molar em excesso para misturas de biodiesel de coco verde com diesel e biodiesel de coco verde com hexadecano nas temperaturas de 293,15 K a 373,15 K, são misturas multicompostas.

4.5 VOLUMES MOLARES

Os volumes molares dos combustíveis puros foram obtidos a partir das Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 as quais mostram a variação do volume molar com a fração molar de BioQAv em cada temperatura.

Os valores para os combustíveis puros usados foram obtidos pelas extrapolações para fração molar igual a zero e para fração molar igual a um.

Figura 4.8 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de 293,15 K e pressão atmosférica.





Figura 4.9 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de 313,15 K e pressão atmosférica.

Figura 4.10 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de 333,15 K e pressão atmosférica.





Figura 4.11 Volume molar das misturas de BioQAv e QAv na temperatura de 353,15 K e pressão atmosférica.

A equação da curva que ajusta os pontos experimentais para V_m , em $x_1 = 0$ fornece o volume molar para o QAv, e em $x_1 = 1$ obteve-se o volume molar para o BioQAv.

4.6 VOLUME MOLAR APARENTE

Os volumes molares aparentes do biocombustível (BioQAv) foram plotados em função da sua fração molar para todas as temperaturas estudadas, Figuras 4.12 a 4.15.



Figura 4.12 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 293,15 K e pressão atmosférica.

Figura 4.13 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 313,15 K e pressão atmosférica.

*V*_{Φ1} (m³/mol)



Fração de BioQAv



Figura 4.14 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 333,15 K e pressão atmosférica.

Figura 4.15 Volume molar aparente do BioQAv na temperatura de 353,15 K e pressão atmosférica.

V_{φ1} (m³/mol)



Fração de BioQAv
Os valores dos volumes molares aparentes dos combustíveis estão apresentados na tabela do APÊNDICE B.

Foram obtidos os valores dos volumes parciais molares à diluição infinita para cada espécie da mistura a partir do volume molar aparente do BioQAv na mesma temperatura.

A extrapolação analítica do valor do volume molar aparente para o BioQAv forneceu o volume parcial molar à diluição infinita para o BioQAv $(\overline{V_1}^{\infty})$ e o volume parcial molar à diluição infinita para o QAv $(\overline{V_2}^{\infty})$.

4.7 VOLUME MOLAR EM EXCESSO À DILUIÇÃO INFINITA

A diferença entre o volume parcial molar à diluição infinita e o volume molar da espécie pura resulta no volume parcial molar em excesso à diluição infinita.

A Tabela 4.7 mostra o volume molar do BioQAv (V_{m1}), o volume molar do QAv (V_{m2}), o volume parcial molar à diluição infinita para o BioQAv ($\overline{V_1}^{\infty}$), o volume parcial molar à diluição infinita para o QAv ($\overline{V_2}^{\infty}$), o volume parcial molar em excesso à diluição infinita para o BioQAv ($\overline{V_1}^{E,\infty}$) e o volume parcial molar em excesso à diluição infinita para o QAv ($\overline{V_2}^{E,\infty}$) para todas as temperaturas estudadas.

_				alinosienca	•		
	Т (К)	V_{m1}	V_{m2}	$\overline{V_1}^{\infty}$	$\overline{V_2}^{\infty}$	$\overline{V}_1^{E,\infty}$	$\overline{V}_2^{E,\infty}$
		(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)	(m³/mol)
	293,15	0,2751	0,199	0,2755	0,275	0,0004	0,076
	313,15	0,2803	0,2028	0,2807	0,2801	0,0004	0,0773
	333,15	0,2856	0,2068	0,2859	0,2854	0,0003	0,0786
	353,15	0,2912	0,211	0,2914	0,291	0,0002	0,08

Tabela 4.7 Volumes molares, volumes parciais molares à diluição infinita e volumes parciais molares em excesso à diluição infinita nas temperaturas de 293,15 K a 353,15 K, a pressão atmosfórica

O volume molar do QAv (V_{m2}) é menor que o volume molar do BioQAv (V_{m1}) e os volumes parciais molares à diluição infinita e parciais molares em excesso à diluição infinita para ambos componentes apresentam valores positivos em todas as temperaturas estudadas.

Al-Qamaje (2010) observou em seus estudos que, devido à diferença dos volumes molares entre as espécies, ocorre uma acomodação intersticial das moléculas, causando uma contração no volume molar em excesso. Os resultados deste trabalho mostraram que o QAv se acomoda na estrutura do BioQAv, gerando uma contração do volume molar em excesso, confirmando o valor negativo de V^E encontrado nos experimentos.

É possível ainda, concluir qual o tipo de interação que ocorre entre as espécies na mistura. Ao observar os volumes parciais molares à diluição infinita para ambas as espécies, foi verificado que são maiores que os volumes molares das espécies puras, o que significa que as espécies, predominantemente, apresentam maior atração por moléculas iguais que por moléculas da outra espécie da mistura. Consequentemente, os volumes parciais molares em excesso à diluição infinita são positivos mostrando que as interações entre o BioQAv e o QAv (soluto-solvente) são repulsivas, mas relativamente fracas, resultando em uma expansão, o que confirma o V^E positivo.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os biocombustíveis de aviação são menos poluentes que o querosene de aviação, e podem favorecer o desenvolvimento social, econômico e ambiental proporcionando um processo sustentável.

A produção do bioquerosene de aviação em escala comercial ainda está limitada pelo custo da matéria-prima, pela falta de maturidade tecnológica, falta de laboratórios para fornecer certificação e pela logística inadequada das refinarias e dos aeroportos.

O biocombustível farnesano possui massa específica menor que a massa específica do querosene de aviação, levando a uma diminuição da massa específica das misturas desses combustíveis. As massas específicas das misturas decrescem linearmente com o aumento da temperatura devido ao aumento da mobilidade das moléculas.

Os volumes molares em excesso encontrados para este sistema devem ser, provavelmente, devido aos efeitos estruturais e aos efeitos das interações físicas não específicas que são desfavoráveis para esses sistemas.

Os efeitos estruturais são decorrentes das acomodações intersticiais do QAv no BioQAv devido à diferença dos volumes molares entre as espécies, causando uma contração no volume molar em excesso e tornando o negativo.

A influência da interação física como a força de dispersão pode ser devido ao aumento da quantidade de BioQAv, que possuí carbono apolar de cadeia longa, reduzindo a área de contato e não permitindo uma interação específica, resultando em uma expansão e exibindo volume molar em excesso positivo.

Os resultados experimentais mostraram uma boa concordância com o polinômio de Redlich-Kister com quatro coeficientes de ajuste.

Foi verificado que a temperatura influencia os volumes molares das espécies e como consequência o volume molar em excesso também é influenciado pela temperatura.

Somente com os valores do volume de excesso, V^E , não podemos fazer qualquer afirmação conclusiva a respeito do tipo de interações presentes entre as moléculas das espécies. Entretanto, o estudo das demais propriedades volumétricas fornece o tipo de interação que ocorre entre as espécies na mistura. Os volumes parciais molares em excesso à diluição infinita foram positivos e pequenos, logo as interações entre o BioQAv e o QAv são repulsivas e fracas.

Os resultados mostraram que as misturas entre o BioQAv e o QAv são viáveis para as porcentagens molares de BioQAv acima de 40%. Para as porcentagens molares de BioQAV de 20% e 40% há contração no volume, o que significa que a soma do volume molar dos dois constituintes é maior que o volume da mistura formada por essas espécies, essa contração de volume verificada pode não ser benéfica em transações financeiras.

Na porcentagem molar de BioQAv 10%, fração molar permitida pela ANP e ASTM, houve expansão para todas as temperaturas.

Como recomendação de trabalhos futuros, é sugerido o estudo da entalpia molar em excesso e da energia de Gibbs em excesso.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMYRIS BRASIL LTDA, 2012. Safety Data Sheet: Farnesane. Disponívdel em: https://amyris.com/download-media/176> (Acesso em: jun. 2017).

ACREE, William. Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions. Academic Press, 2012.

AGILENT INC, 2007-2010. Disponível em: https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G3430-90011.pdf> (Acesso em: out. 2018).

ALPTEKIN, Ertan; CANAKCI, Mustafa. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable energy**, v. 33, n. 12, p. 2623-2630, 2008.

AL-QAMAJE, Haidar M. Excess volumes of heavy oil-stocks mixtures+ (kerosene or xylene) at 303 k. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 11, n. 4, p. 47-57, 2010.

ALVES, Catarina M. *et al.* Techno-economic assessment of biorefinery technologies for aviation biofuels supply chains in Brazil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 1, p. 67-91, 2017.

AMORIM, Josinira Antunes de. Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

ANAC, 2016. Disponível em: ">http://www.anac.gov.br/publicacoes/brazil_actionplan.pdf/view> (Acesso em: set. 2017).

ANP, 2011. Disponível em: http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2011/julho&item=ranp-38--2011&export=pdf. (Acesso em: out. 2017).

ANP, 2014. Disponível em: https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=278197. (Acesso em: out. 2017).

ANP, 2016. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis-de-aviacao (Acesso em: out. 2017).

ANTON PAAR, 2018. Disponível em: https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/medidor-de-densidade-dmatm-4500-m/ (Acesso em: out. 2018).

ATAG, 2016. Disponível em: https://aviationbenefits.org/environmental-efficiency/our-climate-plan/aviation-climate-solutions-report (Acesso em: out. 2017).

BAYINDIR, Hasan et al. Combustion, performance and emissions of a diesel power generator fueled with biodiesel-kerosene and biodiesel-kerosene-diesel blends. **Energy**, v. 123, p. 241-251, 2017.

BOEING, Embraer; FAPESP, Unicamp; UNICAMP. Flightpath to Aviation Biofuels in Brazil: Action Plan. 2013.

BONASSA, Gabriela *et al.* Bioquerosene: Um Estudo de Caso. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, n. 2, 2014.

BRAUN-UNKHOFF, Marina; RIEDEL, Uwe. Alternative fuels in aviation. **Ceas Aeronautical Journal**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.83-93, 2 set. 2014. Springer Nature.

BUCHSPIES, Benedikt; KALTSCHMITT, Martin. Sustainability Aspects of Biokerosene. In: **Biokerosene**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2018. p. 325-373.

CGEE, 2010. Disponível em: < https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/biocombustiveis_aeronauticos_24 012011_9559.pdf> (Acesso em: out. 2018).

CHIARAMONTI, David *et al.* Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, p. 767-774, 2014.

CONCONI, Charles Corrêa. Avaliação físico-química e o potencial de desempenho do farnesano, biodiesel de soja, diesel fóssil e suas misturas por meio da energia de ativação e da correlação com as emissões em motores diesel. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2016.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa *et al.* Perspectives for sustainable aviation biofuels in Brazil. **International Journal of Aerospace Engineering**, v. 2015, 2015.

CORTEZ, Luís Augusto Barbosa *et al.* An assessment of Brazilian Government Initiatives and Policies for the promotion of biofuels through research, commercialization, and private investment support. In: **Biofuels in Brazil**. Springer, Cham, 2014. p. 31-60.

CREMONEZ, Paulo André et al. Environmental, economic and social impact of aviation biofuel production in Brazil. **New biotechnology**, v. 32, n. 2, p. 263-271, 2015.

DE ARAUJO, Pedro Henrique Moraes. Obtenção de Bioquerosene de Aviação "Drop in" por Pirólise Rapida e Desoxigenação Catalítica a partir do Licuri (Syagrus coronata). Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2014. DE SOUZA, Lorena Mendes; MENDES, Pietro; ARANDA, Donato. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 426-438, 2018.

DOS SANTOS, Felipe loavasso Vieira. **Bioquerosene de aviação: panorama e perspectivas do biocombustível.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Campinas, 2015.

DUAILIBE, Allan Kardec et al. (Ed.). **Combustíveis no Brasil: desafios e perspectivas**. Synergia editora, 2012.

EPE, 2014. Disponível em: < http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/Plano-Nacional-de-Energia-2050> (Acesso em: set. 2017).

FEYZI, Mostafa; SHAHBAZI, Zahra; NOROUZI, Leila. Excess molar volumes of binary and ternary mixture of sunflower Biodiesel, diesel and 2-Propanol at 293.15–353.15 K and ambient pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 1271-1278, 2018.

GARBIN, Rafael Borne; HENKES, Jairo Afonso. A sustentabilidade na produção de biocombustíveis de aviação no Brasil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 67-104, 2018.

GONÇALVES, Flávio dos Reis; BORGES, Luiz Eduardo Pizarro; FRAGA, Marco André. Combustíveis de aviação: Perspectivas e futuro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 28, p. 15-23, 2011.

GONÇALVES, Idila Rafaela Carvalho; MOORE, Marvin Melbourne. **Avaliação de modelos para viscosidade dinâmica de biodieseis.** Projeto Final de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

GONOTEC, 2018. Disponível em: http://www.gonotec.com/products/osmomat-010 (Acesso em: out. 2018).

GOWDAGIRI, Sandeep et al. A diesel engine study of conventional and alternative diesel and jet fuels: Ignition and emissions characteristics. **Fuel**, v. 136, p. 253-260, 2014.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 709-729, 2017.

HARI, Thushara Kandaramath; YAAKOB, Zahira; BINITHA, Narayanan N. Aviation biofuel from renewable resources: routes, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1234-1244, 2015.

HOGA, Heloísa. Emi. Propriedades volumétricas e viscosimétricas de soluções líquidas binárias contendo metil terc-butil éter (MTBE)+ alcoóis: estudo experimental e modelagem. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário de FEI, 2010.

IHA, Bruno KV et al. Linear and non-linear equations to predict the behavior of physico-chemical properties of aviation fuel mixed with alternative bioquerosene drop-in. **Química Nova**, v. 42, n. 1, p. 1-9, 2019.

IRENA. **Biofuels for Aviation: Technology Brief.** 2017. Disponível em: https://www.irena.org/documentdownloads/publications/irena_biofuels_for_aviation_2017.pdf.

JALAMA, Kalala *et al.* A comparison of Au/Co/Al2O3 and Au/Co/SiO2 catalysts in the Fischer–Tropsch reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 395, n. 1-2, p. 1-9, 2011.

KAMALI, Farahnaz Pashaei *et al.* Towards social sustainability: Screening potential social and governance issues for biojet fuel supply chains in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 50-61, 2018.

KHODAKOV, Andrei Y.; CHU, Wei; FONGARLAND, Pascal. Advances in the development of novel cobalt Fischer– Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. **Chemical reviews**, v. 107, n. 5, p. 1692-1744, 2007.

KIM, Doohyun; VIOLI, Angela. Hydrocarbons for the next generation of jet fuel surrogates. **Fuel**, v. 228, p. 438-444, 2018.

KUMAR, Satish et al. Physicochemical properties of jatropha curcas biodiesel+ diesel fuel no. 2 binary mixture at T=(288.15 to 308.15) K and atmospheric pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 3, p. 497-501, 2011.

KUMAR, Satish et al. Synthesis of Jatropha Curcas biodiesel and physicochemical investigation of molecular interactions in Jatropha Curcas biodiesel+ C2-C3-alkanol blends. **Journal of Molecular Liquids**, v. 181, p. 55-61, 2013.

LIU, Guangrui; YAN, Beibei; CHEN, Guanyi. Technical review on jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 59-70, 2013.

MAGALHÃES, Jucelio Gobi. Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções liquidas binárias contendo clorofórmio e animas a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

MAURICE, Lourdes Q. *et al.* Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective. **Fuel**, v. 80, n. 5, p. 747-756, 2001.

MAWHOOD, Rebecca *et al.* Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 10, n. 4, p. 462-484, 2016.

MEDEIROS, Vitor Magno Andrade. **Avaliação de desempenho ambiental e social da produção de bioquerosene de Macaúba: uma proposta metodológica.** Trabalho final de curso. Universidade de Brasília, 2015. MEIRELLES, Lívia Braga; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. **CARACTERIZAÇÃO DA NAFTA PETROQUÍMICA PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS**. Dissertação de Mestrado, Unviversidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

MESQUITA, F. M. R. et al. Experimental density data and excess molar volumes of coconut biodiesel+ n-hexadecane and coconut biodiesel+ diesel at different temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 543-551, 2014.

MILLO, Federico *et al.* Influence on the performance and emissions of an automotive Euro 5 diesel engine fueled with F30 from Farnesane. **Fuel**, v. 138, p. 134-142, 2014.

MME, 2016. Disponível em: < http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Energ%C3%A9tica+%20+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2> (Acesso em: out. 2017).

MTPA, 2017. Disponível em: < http://www.transportes.gov.br/images/AEROPORTOS/ProjDemandaPress.pdf> (Acesso em: out. 2018).

MUNDO DA AUTOMAÇÃO, 2016. Disponível em: https://www.mundodaautomacao.com.br/balanca/analitica/balanca-analitica-ohaus-adventurer-ar2140-210-x-0-0001g-toledo (Acesso em: set. 2017).

NEULING, Ulf; KALTSCHMITT, Martin. Conversion Routes from Biomass to Biokerosene. In: **Biokerosene**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2018. p. 435-473.

NIST https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1120214&Mask=200 – UNDECANO

NIST https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C112403&Mask=200 – DODECANO

NIST https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C3891983&Mask=80 – FARNESANO

PARENTE, Rodrigo C. et al. Excess volumes and deviations of viscosities of binary blends of sunflower biodiesel+ diesel and fish oil biodiesel+ diesel at various temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 7, p. 3061-3067, 2011.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G. **Biocombustíveis no Brasil: fundamentos,** aplicações e perspectivas. Synergia editora, 2014.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. **Perry's chemical engineers' handbook**. McGraw-Hill, New York, 2015.

PETROBRAS,	2014.	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: out. 2017).

RADICH, Tony. The flight paths for biojet fuel. **Washington, DC**, v. 20585, 2015. Disponível em: https://www.eia.gov/workingpapers/pdf/flightpaths_biojetffuel.pdf (Acesso em: jan. 2018).

RAMOS, Luth Silva. **Estudo para o desenvolvimento de um injetor jato-Y para misturas de combustíveis de aviação e biocombustíveis.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2017.

RANUCCI, Carolline Rodrigues *et al.* Potential alternative aviation fuel from jatropha (Jatropha curcas L.), babassu (Orbignya phalerata) and palm kernel (Elaeis guineensis) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 185, p.860-869, jun. 2018. Elsevier BV.

REALPE, Cindy KatherineTulcan. **Prospecção tecnológica de combustível renovável para aviação: estudo de caso do diesel verde.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

REDLICH, Otto; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 345-348, 1948.

RENNINGER, Neil Stephen; MCPHEE, Derek James. Fuel compositions comprising farnesane and farnesane derivatives and method of making and using same. U.S. Patent n. 7,399,323, 15 jul. 2008.

RIBEIRO, Daniel; CHAVES, Rodrigo; DIAS, Rogério. **Sugar cane diesel: performance and emissions evaluation in médium duty engines.** Disponível em: http://www.aea.org.br/premio/downloads/2015/trabalhos/TB000370.pdf (Acesso em: set. 2017).

RIBEIRO, Lília Cristina Nora. **Extracção líquido-líquido de Fe (III) de soluções** aquosas cloretadas por amidas gordas N, N-dissubstituídas. Tese de Doutorado. Universidade de Lisboa, 2010.

RICHTER, Sandra et al. Experimental and modeling study of farnesane. **Fuel**, v. 215, p. 22-29, 2018.

SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics, 2nd ed., Wiley Series in Chemical Engineering, New York, 1989.

SANTOS, Felipe Daniel Tauk. Laser induced incandescence soot characterization in farnesane-kerosine wick-fed diffusion flames. Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2013.

SHANSHOOL, Jabir; HABOBI, Naseer; KAREEM, Shymaa. Volumetric behavior of

mixtures of different oil-stocks. Petroleum & Coal, v. 53, n. 3, 2011.

SILVA, Larissa Noemí *et al.* Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329-338, 2016.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7^a edição. **LTC, Rio de Janeiro**, v. 200, 2007.

SRIRACHAT, Wanchalerm et al. Effect of polarity and temperature on the binary interaction between D2EHPA extractant and organic solvents (kerosene, n-heptane, chlorobenzene and 1-octanol): experimental and thermodynamics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 434, p. 117-129, 2017.

TORRES, Ricardo Belchior. Estudo experimental do volume molar excesso de soluções de dietil-amina/acetonitrila e s-butil-amina/acetonitrila na faixa de 288, 15 a 303, 15K, a pressão atmosferica, com aplicação do modelo ERAS. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas,1998.

TORRES, Ricardo Belchior.; ORTEGA, Bárbara Maroco. Propriedades volumétricas de monossacarídeos em soluções aquosas salinas a diferentes temperaturas. Disponível em: <https://fei.edu.br/70anos/simposio/trabalhos2014/quimica/barbara_maroco.pdf > (Acesso em: set. 2017).

VARGAS-IBÁÑEZ, Leidy T. et al. Densities and Viscosities for Binary Liquid Mixtures of Biodiesel+ 1-Pentanol, 2-Pentanol, or 2-Methyl-1-Butanol from (288.15 to 338.15) K at 0.1 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63, n. 7, p. 2438-2450, 2018.

VELASCO, Joel. **Growing the Future Bioeconomy.** 2014. Disponível em: https://www.energy.gov/eere/bioenergy/downloads/growing-future-bioeconomy (Acesso em: set. 2017).

WON, Sang Hee *et al.* The combustion properties of 2, 6, 10-trimethyl dodecane and a chemical functional group analysis. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 3, p. 826-834, 2014.

ZSCHOCKE, Alexander; SCHEUERMANN, S.; ORTNER, J. High biofuel blends in aviation (HBBA). **Interim Report, ENER C**, v. 2, p. 420-1, 2017.

APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS DO QAV E DO BIOQAV



Cromatograma do QAv

Cromatograma do BioQAv



APÊNDICE B - VOLUMES MOLARES APARENTES DAS ESPÉCIES BIOQAV E QAV

T = 293,15 K x_1 V_{Φ_1} V_{Φ_2} (m³/mol)(m³/mol)0,10010,2752581530,1990175920,20170,2751074760,1990018890,40340,2750944090,198996220,60060,2752129850,1991699020,80230,2752190680,199483198

T = 313,15 K

<i>x</i> ₁	<i>V</i> _{Φ1} (m³/mol)	<i>V</i> ∳₂ (m³/mol)
0,1001	0,280419519	0,202813295
0,2017	0,280306993	0,202801767
0,4034	0,28028516	0,202789966
0,6006	0,280415369	0,202973487
0,8023	0,280421185	0,203291789

T = 333,15 K

<i>x</i> ₁	<i>V</i> ∳1 (m³/mol)	<i>V</i> _{Φ2} (m³/mol)
0,1001	0,285684553	0,206809405
0,2017	0,285585823	0,206796418
0,4034	0,285580595	0,206786879
0,6006	0,285725695	0,206989014
0,8023	0,285728518	0,207321548

T = 353,15 K

<i>x</i> ₁	V_{Φ_1}	V_{Φ_2}
	(m³/mol)	(m³/mol)
0,1001	0,291233202	0,211003693
0,2017	0,291172664	0,210993093
0,4034	0,291176846	0,210984344
0,6006	0,291326888	0,211190809
0,8023	0,291328875	0,211522996

ANEXO 1 - ESPECIFICAÇÃO DO QUEROSENE DE AVIAÇÃO QAV - 1

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM
APARENCIA				
Aspecto	÷	claro, limpido e isento de água não dissolvida e ma- terial sólido à temperatura ambiente	Visual	Visual D4176 (Procedimento 1)
Cor (2)	<i>¥</i>	Anotar	14921	D156, D6045
Partículas contaminantes, máx. (3)	mg/L	1,0	42	D5452
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	÷2	D3242
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0	14932	D1319
Aromáticos totais, máx. (4)	% volume	26,5	•3	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	6563 14533	D1266, D2622
Foxofre mercantidico máx ou	₩ massa	0.0030	6298	08207
Focain Dioctor (5)	-	negativo	14547	0.4957
COMPONENTES NA EXPEDIÇÃO DA REEINARIA PRO	DUTORA (6)	neguno	11436	07732
Fracân hidronovessada	4 unliane	anotar		
Fração severamente hidronrocescada	4 unitama	anntar		
VOI ATILIDADE	A TOURIE	- Set SUILER	68	
Destilação (7)	٥٢	1	0610	085
PLE (Ponto Inicial de Ebulicad)	r.	anntar	2012	1000
1996 yn l servinerados máy		205.0		
50% vol. recuperados		anntar		
2016 vol recuperados		anotar		
PEF (Ronto Final da Fhulicão), máx		300.0		
Residue máx	04 unitemp	15		
Porta máy	94 unlume	15		
Ponto de fuilorr mín	of the	400-00-38.0	7074	D56 D3828
renta de raigoi, mai		400 00 300	7148	D1798
Massa específica a 20°C (8)	kg/m3	771,3 - 836,6	14065	D4052
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx	۹C	-47	7975	D2386 (9), D5972 D7153, D7154
Viscosidade a -20°C, máx.	mm2/s	8,0	10441	D445
COMBUSTÃO				
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/kg	42,80	25	D4529, D3338 D4809
Ponto de fuligem, mín. ou	ការបា	25,0	11909	D1322
Ponto de fuligem, min. e	mm	19,0		
Naftalenos, máx.	% volume	3,00	÷.	D1840
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.		1	14359	D130
ESTABILIDADE				
Estabilidade térmica a 260°C (10)				D3241
queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	51	28
depósito no tubo (visual)	2	< 3 (não poderá ter depósito de	22	~
CONTAMINANTES		on exercise on occasion		
Goma atual máx (11)		7	14525	DRR1
Indice de separação de água. MSEP (12)			+	D3948
com dissipador de cargas estáticas, mín		70		
and the second sec		1.0.001		

sem dissipador de cargas estáticas, mín,		85		
CONDUTIVIDADE				
Condutividade elétrica (13)	p5/m	50 - 600	1.020	D2624
LUBRICIDADE				
Lubricidade, BOCLE máx, (14)	rten.	0,85	-	D5001
ADITIVOS (15)				
Antioxidante (16)	mg/L	17,0 + 24,0		
Desativador de metal, máx. (17)	mg/L	5,7		5 m
Dissipador de cargas estáticas, máx. (18)	mg/L	5,0	- e	
Inibidor de formação de gelo (19)	% volume	0,10 - 0,15		
Detector de vazamentos, máx. (20)	mg/kg	1,0		
Melhorador da lubricidade		(21)	1. A C	

Observações:

(1) O produtor, importador, distribuidor e revendedor de querosene de aviação deverão assegurar que durante o transporte do produto não oconerá contaminação com biodiesel ou produtos contendo biodiesel.

(2) A Cor deverá ser determinada na produção e, no caso de produto importado, no tanque de recebimento após a descarga.

(3) Limite aplicavel somente na produção. No caso de produto importado, a determinação deverá ser realizada no tanque de recebimento após a descarga e o resultado anotado no Certificado da Qualidade. No carregamento da aeronave será aplicado o limite estabelecido pela (ATA - international Air Transport Association.

(4) Em caso de conflito entre os resultados de Áromáticos e Aromáticos Totais prevalecerá o límite especificado para Aromáticos.

(5) Em caso de conflito entre os resultados de enxofre mercaptícico e de entaio Doctor, prevalecerá o limite especificado para o enxofre mercapticico.

El Deverá constar no Cestificado da Qualidade emitido pelo Produtor: o percentual das frações hidroprocessada e severamente hidroprocessada de combustivel na batelada, inclusive as não adições das frações mencionadas. Entende-se como fração severamente hidroprocessada aquela fração de hidrocarbonetos derivados de petróleo, submetida a uma pressão parcial de hidrogênio acima de 7000 kPa durante a sua produção.

(7) Embora o QAV-1 esteja classificado como produto do Grupo 4 no ensaio de Destilação, deverá ser utilizada a temperatura do condensador estabelecida para o Grupo 3.

(8) O valor da massa específica a 30°C deverá ser sempre anotado. A massa específica a 19°C poderá ser anotada adicionalmente para facilitar as transações comerciais internacionais. Para a temperatura de 19°C, aplicam-se os limites de 775.0 a 840.0 kg/m3.

(9) Em caso de conflito entre os resultados pelos diferentes métodos prevalecerá o resultado pelo método ABNT 7975/ASTM D2386.

(10) A availação do depósito no tubo de aquecimento deverá ser realizada até no máximo duas horas após o término do teste. Somente tubos fomecidos pelo fabricante do equipamento, especificado para a determinação da estabilidade térmica poderão ser utilizados.

(11) Poderá ser empregado na distrituição o método IP 540, aplicando-se o mesmo imite de especificação. A análise de consistência só se aplica à Goma Atual, quando utilizada, na produção e na distribuição, a mesma metodologia.

(12) Limite aplicavel na produção. Na distribuição deverão ser observados os procedimentos contidos na ABNT NBR 15216.

(13) Limites exigidos no local, hora e temperatura de entrega ao comprador no caso do combustivel conter aditivo dissipador de cargas estáticas.

(14) Limite aplicado na produção. O controle da lubricidade aplica-se somente aos combustiveis que contêm mais que 95% de fração hidroprocessada, sendo que desta, no mínimo 20% foi severamente hidroprocessada. Esse controle é realizado, também, para todos os combustiveis que contêm componentes sintéticos, conforme a Defence Standard 91-91, Issue 6 (http://www.dstan.mod.uk).

(15) O Centificado da Qualidade e o Boletim de Conformidade devem indicar os tipos e as concentrações dos aditivos utilizados.

São permitidos aperas os tipos de aditivos relacionados na Tabela I deste Regulamento Técnico, qualificados e quantificados na edição mais atualizada da ASTM D1655 Standard Specification for Aviation Turbine Fuels e na Norma do Ministério da Defeisa da Inglateira denominada Defeise Standard 91-91 (Defence Standard 91-91 do United Kingdom - Ministry of Defence - www.dstan.mod.uk).

(16) Se o combustivel não for hidroprocessado, a adição do antioxidante é opcional. Neste caso, a concentração do material ativo do aditivo não deverá exceder a 24.0 mg/L. Se o combustivel ou componente do combustivel for hidroprocessado, a adição do antioxidante é obligatória e a concentração do material ativo do aditivo do aditivo de aditivo de aditivo de aditivo de estar na faira de 17.0 a 24.0 mg/L. A adição do antioxidante deverá ser realizada logo apôs o hidroprocessado, a teres do produto ser enviado aos tanques de estocagem. Quando o combustivel final for compositor de misma de producto hidroprocessado, e rado hidroprocessado, deveráo ser anotados a composição da mistura e os steres de aditivos utilizados nas frações hidroprocessada e não hidroprocessada, separadamente.

(17) O aditivo desativador de metal poderá ser utilizado para melhorar a Estabilidade térmica do Querosene de Aviação. Neste caso, deverão ser reportados os resultados da Estabilidade térmica obtidos antes e após a adição do aditivo. A concentração máxima permitida na primeira aditivação é de 2,0 mg/L. Uma aditivação complementar posterior não poderá exceder ao límite máximo acumulativo de 5,7 mg/L.

(18) O aditivo dissipador de cargas estáticas poderá ser utilizado para aumentar a Condutividade elétrica do Querosene de Aviação. A concentração máxima permitida na primeira aditivação e de 30 mg/L. Uma aditivação complementar posterior rião poderá exceder a concentração máxima acumulativa especificada de 50 mg/L. (19) É opcional a adição do aditivo inibidor de formação de gelo, mediante acordo entre o revendedor e o consumidor, desde que sejam atendidos os limites especificados na lábela 1.

(20) Quando necessário, o aditivo poderá ser utilizado para auxiliar na detecção de vazamentos no solo provenientes de tanques e sistemas de distribuição de querosene de aviação. Este aditivo deverá ser utilizado somente quando outros métodos de investigação forem exauridos.

(21) A adição do aditivo melhorador da lubricidade deverá ser acordada entre revendedor e consumidor, respetados os limites para cada tipo de aditivo.

Fonte: http://www.anp.gov/br/ + Pesolução Nº 38, de 28.7.2011 + DOU 29.7.2011

ANEXO 2 - ESPECIFICAÇÃO DO BIOQUEROSENE DE AVIAÇÃO FARNESANO

A3. SYNTHESIZED ISO-PARAFFINS FROM HYDROPROCESSED FERMENTED SUGARS

A3.1 Scope

A3.1.1 This annex defines synthesized iso-paraffins (SIP) produced from hydroprocessed fermented sugars for use as a synthetic blending component in aviation turbine fuels for use in civil aircraft and engines. The specifications in this annex may be used for contractual exchange of synthetic blending components.

A3.1.2 The synthetic blending components defined in this annex are not satisfactory for aviation turbine engines unless blended with conventional fuel or conventional blending components in accordance with the limitations described in 6.1.3.

A3.1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

A3.2 General

A3.2.1 All requirements of the main body of this specification apply except as detailed in this annex.

A3.3 Terminology

A3.3.1 Definitions of Terms Specific to This Annex:

A3.3.1.1 *farnesane*, *n*—iso-paraffin with chemical formula: C15H32, chemical name: 2,6,10-trimethyldodecane and CAS Registry Number: 3891-98-3.

A3.3.1.2 *farnesene*, *n*—branched alkene with chemical formula: C15H24 consisting of isomers and containing at least (6E)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene (CAS Registry Number: 18794-84-8) or (E,E)-3,7,11-trimethyl-1,3, 6,10-dodecatetraene (CAS Registry Number: 502-61-4).

A3.3.1.3 *hexahydrofarnesol*, *n*—alkyl alcohol with chemical formula: C15H32O, chemical name: 3,7,11-trimethyl-1dodecanol and CAS Registry Number: 6750-34-1. A3.3.1.4 synthesized iso-paraffins from hydroprocessed fermented sugars, n—farmesane that is produced by hydroprocessing and fractionation of farmesene derived from fermentation of sugars.

A3.4 Materials and Manufacture

A3.4.1 Synthetic blend components shall be comprised of hydroprocessed synthesized iso-paraffins wholly derived from farnesene produced from fermentable sugars. Subsequent processing of farnesene into iso-paraffins shall include a combination of hydroprocessing and fractionation operations, and may include other conventional refinery processes. In particular, hydroprocessing operations consist of reacting hydrogen with farnesene feedstock and fractionation operations consist of gas/liquid separation and isolation of synthesized iso-paraffins. For example, fractionation typically includes a distillation step.¹⁹

A3.5 Detailed Batch Requirements

A3.5.1 Each batch of SIP blending component shall conform to the requirements prescribed in Table A3.1.

A3.5.2 *Test Methods*—Determine the requirements enumerated in this annex in accordance with the following test methods:

A3.5.2.1 Density-Test Methods D1298/IP 160, D4052 or IP 365.

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Thu Jan 10 05:45:26 EST 2019 Downloaded/printed by

(UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro ((UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro) pursuant to License Agreement. No further reproductions authorized.

¹⁹ Supporting data, Evaluation of Synthesized Iso-Paraffins produced from Hydroprocessed Fermented Sugars (SIP Fuels), prepared by TOTAL New Energies, Amyris, Inc. and the United States Air Force Research Laboratory (AFRL), Final Version, February 2014, have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1776. This report provides a more detailed description of the composition and performance of synthesized iso-paraffin blending components that evolved from the evaluation of representative samples of these blending components.

15 D7566 - 18

Property		SIP	Test Method [®]
COMPOSITION	50		
Acidity Total mg KOH/g	Max	0.015	D3242/IP 354
VOLATILITY			
Physical Distillation			D86 ^C or IP 123 ^C
Distillation temperature, *C:			
10 % recovered, temperature (T10)	Max	250	
50 % recovered, temperature (T50)		Report	
90 % recovered, temperature (T90)		Report	
Final boiling point, temperature	Max	255	
T90-T10, °C	Max	5	
Distillation residue, percent	Max	1.5	
Distillation loss, percent	Max	1.5	
Flash point, °C	Min	100	D93/IP 34, D3828, or IP 523
Density at 15 °C, kg/m3		765-780	D1298/IP 160, D4052 or IP 365
FLUIDITY			
Freezing point, "C	Max	-60	D2386/IP 16, D5972/IP 435, D7153/IP 529 or D7154/IP 528
CONTAMINANTS			
Existent gum, mg/100 mL	Max	7	D381 or IP 540
Microseparometer, Rating			D3948
Without electrical conductivity additive	Min	85	
THERMAL STABILITY (2.5 h at control temperature)		
Temperature, "C	Min	355 ^D	D3241# //P 323#
Filter pressure drop, mm Hg	Max	25	
Tube rating: One of the following requirements shall be met:"			
(1) Annex A1 VTR, VTR Color Code	Less than	3	
		No peacock or	
		abnormal color deposits	
(2) Annex A2 ITR or Annex A3 ETR.	Max	85	
nm avg over area of 2.5 mm ²			
COMBUSTION			
Net Heat of Combustion, MJ/kg	Min	43.5	D3338 or D48094
ADDITIVES			
Antioxidants, mg/LH ^H	Min	17	
WARRAN CONTRACTOR	Max	24	

TABLE A3.1 Detailed Batch Requir SIP from Hydroprocessed Fermented Suga

⁴ For compliance of test results against the requirements of Table A3.1, see 7.4.

[#] The test methods indicated in this table are referred to in A3.5.2.

^C D86 distillation of jet fuel is run at Group 4 conditions, except Group 3 condenser temperature is used.

^E Control temperature of 355 °C is specified to provide a recurring, batch-by-batch verification of process stability and compositional consistency. ^E D3241/IP 323 Thermal Stability is a critical aviation fuel test, the results of which are used to assess the suitability of jet fuel for aviation operational safety and regulatory compliance. The integrity of D3241/IP 323 testing requires that heater tubes (test coupons) meet the requirements of D3241 Table 2 and give equivalent D3241 results to the heater tubes supplied by the original equipment manufacturer (OEM). A test protocol to demonstrate equivalence of heater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes from other suppliers is on file at the feater tubes feater tubes form other suppliers is on file at the feater tubes feater tubes form other suppliers is on file at the feater tubes feater tubes form other suppliers is on file at the feater tubes feater tubes form other suppliers is on file at the feater tubes feater to the heater tubes supplied by the original equipment manufacturer (OEM). A test protocol to demonstrate equivalence of heater tubes from other suppliers is on file at ASTM International Headquarters and can be obtained by requesting Research Report RR:D02-1550. Heater tubes and filter kits, manufactured by the OEM (PAC, 8824 Fallbrook Drive, Houston, TX 77064) were used in the development of the D3241/IP 323 test method. Heater tube and filter kits, manufactured by Falex (Falex Corporation, 1020 Airpark Dr., Sugar Grove, IL, 60554-9585) were demonstrated to give equivalent results (see D3241 for research report references). These historical facts should not be construed as an endorsement or certification by ASTM International. ⁶⁷ Tube deposit ratings shall be measured by D3241 Annex A2 LTR or Annex A3 ETR, when available. If the Annex A2 ITR device reports "N/A" for a tube's volume measurement, the test shall be a failure and the value reported as >85 nm. Visual rating of the heater tube by the method in D3241 Annex A1 is not required when Annex A2 ITR or Annex A3 ETR deposit thickness measurements are reported. In case of dispute between results from visual and metrological methods, the referee shall be consolitered if available, otherwise Annex A3 ETR deposit the Annex A3 ETR deposit the Annex A3 ETR method.

onsidered the Annex A3 ETR method if available, otherwise Annex A2 ITR. In case of dispute, Test Method D4809 will apply.

** Antioxidant shall be added to the bulk product prior to movements or operations that will significantly expose the product to air and in such a way as to ensure adequate mixing. This shall be done as soon as practicable after hydroprocessing and fractionation to prevent peroxidation and gum formation after manufacture. In-line injection and tank blenders are considered acceptable methods for ensuring adequate mixing.

A3.5.2.2 Distillation-Test Method D86 or IP 123.

A3.5.2.3 Existent Gum-Test Methods D381 or IP 540. Test Method D381, using steam jet operating conditions, shall be the referee test method.

A3.5.2.4 Flash Point-Test Methods D93/IP 34, D3828 or IP 523.

A3.5.2.5 Freezing Point-Test Methods D2386/IP 16, D5972/IP 435, D7153/IP 529, or D7154/IP 528. Test Methods D7153 and D7154 are the referee methods to certify and recertify jet fuel because these methods allow to measure freezing point down to -100 °C.

A3.5.2.6 Microseparameter Number-Test Method D3948.

A3.5.2.7 Net Heat of Combustion-Test Methods D3338 or D4809.

A3.5.2.8 Total Acidity-Test Method D3242/IP 354. A3.5.2.9 Thermal Stability-Test Method D3241/IP 323.

A3.6 Other Detailed Requirements

A3.6.1 Each batch of SIP blend component shall meet the requirements of Table A3.2. These requirements are intended to verify the control of processes during the initial production scale-up of these synthetic blend components. It is the ultimate objective of this committee to transition these batch requirements to a management of change requirement once sufficient

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Thu Jan 10 05:45:26 EST 2019 16 oaded/printed by

(UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro ((UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro) pursuant to License Agreement. No further reproductions authorized.

AS D7566 - 18

TABLE A3.2 Other Detailed Requirements, SIP from Hydroprocessed Fermented Sugars					
Property		SIP	Method ^e		
Hydrocarbon Composition					
Saturated Hydrocarbons, mass percent	Min	98	D7974		
Famesane ^C , mass percent	Min	97	D7974		
Hexahydrofamesol ^D , mass percent	Max	1.5 "	D7974		
Olefins, mgBr ₂ /100 g	Max	300	D2710/IP 299		
Aromatics, mass percent	Max	0.5	D2425		
Carbon and Hydrogen, mass percent	Min	99.5	D5291		
Non-hydrocarbon Composition					
Nitrogen, mg/kg	Max	2	D4629/IP 379		
Water, mg/kg	Max	75	D6304 or IP 438		
Sulfur, mg/kg	Max	2	D5453 or D2622"		
Metals (ppm)	Max	0.1 per metal	D7111 or UOP 389		
(Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd,		CARL CARLS CONTRACT			
Pt, Sn, Sr, Ti, V, Zn), mg/kg					
Halogens, mg/kg	Max	1 per halogen	D7359		

⁴ For compliance of test results against the requirements of Table A3.1, see 7.4. ⁸ The test methods indicated in this table are referred to in A3.6.2.

⁶ Farnesane is an iso-paraffin with chemical formula: C15H32, chemical name: 2,6,10-trimethyldodecane and CAS Registry Number: 3891-98-3.
⁶ Hexahydrofarnesol is an alkyl alcohol with chemical formula: C15H32O, chemical name: 3,7,11-trimethyl-1-dodecanol and CAS Registry Number: 6750-34-1.
⁶ The maximum level of hexahydrofarnesol is controlled by a mass percent of hexahydrofarnesol below 1.5 %, which represents a maximum of 0.11 percent by mass of remaining alcohol moleties brought by hexahydrofarnesol in the grade.
⁷ Suffur content can be quantified by Test Method D2622 by certain laboratories with a lower detection limit of 1 mg.kg. In case of dispute, Test Method D5453 will apply.

production experience is gained. Table A3.2 requirements will then be required only when new production facilities or schemes are established, or when significant changes to existing production operations are implemented, such as the introduction of a new feedstock material.

A3.6.2 Test Methods-Determine the requirements enumerated in this annex in accordance with the following test methods:

A3.6.2.1 Saturated Hydrocarbons-Test Method D7974. A3.6.2.2 Farnesane-Test Method D7974.

A3.6.2.3 Hexahydrofarnesol-Test Method D7974.

A3.6.2.4 Olefins-Test Method D2710/IP 299.

A3.6.2.5 Aromatics-Test Method D2425

A3.6.2.6 Carbon and Hydrogen-Test Method D5291

A3.6.2.7 Nitrogen-Test Methods D4629/IP 379.

A3.6.2.8 Water-Test Method D6304 or IP 438.

A3.6.2.9 Sulfur-Test Methods D5453 or D2622. Test Method D5453 shall be the referee method.

A3.6.2.10 Metals-Test Method D7111 or UOP 389. A3.6.2.11 Halogens-Test Method D7359.

ANEXO 3 - ASTM D – 4052

This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.



Designation: D4052 - 16

Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter¹

This standard is issued under the fixed designation D4052; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (a) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.

1. Scope*

1.1 This test method covers the determination of the density, relative density, and API Gravity of petroleum distillates and viscous oils that can be handled in a normal fashion as liquids at the temperature of test, utilizing either manual or automated sample injection equipment. Its application is restricted to liquids with total vapor pressures (see Test Method D5191) typically below 100 kPa and viscosities (see Test Method D445 or D7042) typically below about 15 000 mm²/s at the temperature of test. The total vapor pressure limitation however can be extended to >100 kPa provided that it is first ascertained that no bubbles form in the U-shaped, oscillating tube, which can affect the density determination. Some examples of products that may be tested by this procedure include: gasoline and gasoline-oxygenate blends, diesel, jet, basestocks, waxes, and lubricating oils.

1.1.1 Waxes and highly viscous samples were not included in the 1999 interlaboratory study (ILS) sample set that was used to determine the current precision statements of the method, since all samples evaluated at the time were analyzed at a test temperature of 15 °C. Wax and highly viscous samples require a temperature cell operated at elevated temperatures necessary to ensure a liquid test specimen is introduced for analysis. Consult instrument manufacturer instructions for appropriate guidance and precautions when attempting to analyze wax or highly viscous samples. Refer to the Precision and Bias section of the method and Note 8 for more detailed information about the 1999 ILS that was conducted.

1.2 In cases of dispute, the referee method is the one where samples are introduced manually as in 6.3 or 6.4, as appropriate for sample type.

1.3 When testing opaque samples, and when not using equipment that is capable of automatic bubble detection, proper procedure shall be established so that the absence of air bubbles in the sample cell can be established with certainty. For the determination of density in crude oil samples use Test Method D5002.

1.4 The values stated in SI units are regarded as the standard, unless stated otherwise. The accepted units of measure for density are grams per millilitre (g/mL) or kilograms per cubic metre (kg/m³).

1.5 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific warning statements, see 7.4, 7.5, and 10.3.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards;2

- D287 Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)
- D445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)
- D1193 Specification for Reagent Water
- D1250 Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables
- D1298 Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
- D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products
- D4377 Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration
- D5002 Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer
- D5191 Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.04.0D on Physical and Chemical Methods.

Subcommittee D02.04.0D on Physical and Chemical Methods. Current edition approved Dec. 1, 2016. Published January 2017. Originality approved in 1981. Last previous edition approved in 2015 as D4052-15. DOI: 10.1520/D4052-16.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshehoeken, PA 19428-2959. United States

Copyright by ASTM Int'l (all rights reserved); Fri Mar 16 12:12:59 EDT 2018

⁽UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro ((UFRJ) Universidade Federal do Rio de Janeiro) pursuant to License Agreement. No further reproductions authorized.