

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



10º pdpetro

Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE BABAÇU E SUAS BLENDS COM QUEROSENE DE AVIAÇÃO (JET-A1)

AUTORES:

RENAN SANTOS BOTELHO; ALAIR PEREIRA FREIRE; SANDRA MARIA DA LUZ

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE BABAÇU E SUAS BLENDS COM QUEROSENE DE AVIAÇÃO (JET-A1)

Abstract

Aviation is currently investing in the use of more sustainable fuels in its fleet, so there is growing interest in the use of kerosene blends. Knowing the parameters of combustion kinetics as well as the compounds released from these reactions makes it possible to assess whether there is viability in the use of biokerosene. In the present work, the effects of heating rate (5 and 20 °C.min⁻¹), gas type (nitrogen and synthetic air) and gas flow (50 and 100 mL.min⁻¹) were evaluated on chemical kinetics. of the reaction using the Friedman model as well as the gas release were investigated for babassu oil biokerosene and its aviation kerosene blends (JET-A1) using thermogravimetric (TG) coupled to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It was observed that the increase in the heating ramp tends to offset the degradation curves of the samples. The different atmospheres used, however, did not cause significant changes in curves. When analyzing the FTIR spectra, smaller amounts were observed in CO₂ and NO emissions. Activation energy revealed that the proximity between the results suggests a simple reaction mechanism or the unification of multiple mechanisms.

Introdução

A preocupação global com as emissões de gases e a busca por fontes de energia diferentes de combustíveis fósseis colocaram o setor de transporte aéreo no foco das agências ambientais. Segundo o relatório da Organização da Aviação Civil Internacional (OACI), a aviação civil foi responsável por 2% das emissões globais de gases de efeito estufa em 2017. Embora este montante pareça pequeno é comparável às emissões de um país como a Alemanha, que está entre os dez maiores emissores do planeta (SORIA BALEDÓN; KOSOY, 2018).

Estes dados aliados às novas políticas de emissão de gases do efeito estufa levaram a indústria a explorar novos combustíveis para reduzir a sua quota de emissões. Os biocombustíveis produzidos a partir de óleo vegetal podem ser uma solução viável. O problema é que não há informações suficientes para caracterizar esses combustíveis, a queima inadequada aumenta a taxa de emissões, diminui a vida útil das turbinas e reduz o empuxo necessário para o voo. É importante que as características relacionadas ao modelo de combustão sejam conhecidas antes da substituição total ou parcial do combustível de avião convencional, como o JET-A1.

Atualmente, alguns estudos já utilizam blends onde há adição de biocombustíveis em pequenas quantidades (5-20% v/v), mas que não revelam o comportamento integral da amostra (DUNN, 2013). Modelos de comportamento físico-químicos ajudarão a entender o comportamento desses combustíveis, além de proporcionar uma melhor compreensão do que acontece durante sua combustão.

Pensando nessa possibilidade, a produção de bioquerosene no Brasil poderá se tornar um novo mercado com geração de empregos e oportunidades. A utilização de uma espécie nativa do norte do país como o babaçu (*Attalea speciosa*), incentivará o desenvolvimento de novos projetos dentro de áreas pouco desenvolvidas, aliado a uma possível retração do desmatamento por conta da sua produção em mata nativa (RANUCCI et al., 2018). A produção do óleo de babaçu já é feita, porém em quantidades pequenas. O não conhecimento de uma metodologia de transformação do óleo em combustível que seja economicamente viável atrapalha sua implementação.

Neste artigo, para a obtenção do biodiesel, foi utilizada a transesterificação, um processo químico onde os triglicerídeos são convertidos em ésteres metílicos ou etílicos e glicerina através de uma reação na presença de álcool (etanol ou metanol) e catalisadores com bases fortes, ácidos ou enzimas (SCHUCHARDT; SERCHELI; MATHEUS, 1998). Na produção de combustível aeronáutico

(bioquerosene), para atender as exigências, ainda é necessária uma etapa posterior de separação e purificação dos ésteres para obtenção das frações mais adequadas as turbinas.

A proposta aqui é construir um modelo de reação do bioquerosene em blendas com o JET-A1 e analisar suas características por meio da análise térmica de combustão das amostras e dos produtos dali provenientes verificando assim, se há uma diminuição efetiva de emissões. Além disso, diante dos resultados, a cinética das reações poderá originar um modelo de reação que possa ser utilizado na indústria.

Metodologia

Processo de produção do bioquerosene a partir da destilação do biodiesel

O processo de transesterificação foi realizado com 100 g de óleo de babaçu pré-aquecido em banho-maria no evaporador rotativo obedecendo às condições de reação de 0,8% em massa de catalisador a 50 °C num tempo de processamento de 60 min (LLAMAS et al., 2012). O hidróxido de potássio (KOH) e o metanol foram misturados a parte até o catalisador estar totalmente solubilizado, mantendo a mesma temperatura para o óleo de babaçu. A síntese começou com a adição do agente transesterificante ao frasco contendo o óleo de babaçu, e nele a mistura foi mantida a 200 rpm em temperatura constante (50 °C) até completar uma hora.

Após a reação de transesterificação, a mistura obtida passou por um processo de destilação sob pressão reduzida para remover o excesso de álcool. Assim, uma mistura (éster / glicerina) foi transferida para um funil de separação e mantido em repouso por 12 h, obtendo duas fases: biodiesel e glicerina.

O biodiesel etílico de óleo de babaçu foi inicialmente lavado com água destilada a 50 °C. A segunda lavagem foi realizada com solução de MH_3PO_4 0,5 M e as demais com água destilada a 50 °C. Em todas as lavagens, um spray foi utilizado para obter maior eficiência na remoção de resíduos de catalisadores, álcool e contaminantes. Depois que a etapa de lavagem foi completada, a mistura (biodiesel/ água) foi deixada em repouso em um funil separador por 20 min para promover a separação completa das fases.

A quantidade de lavagens foi estabelecida através do monitoramento do pH da água de lavagem que precisou ser em torno de 7, indicando assim a neutralização completa do catalisador.

O biodiesel obtido pela transesterificação do óleo de babaçu foi transferido para o balão de aquecimento do destilador a vácuo onde uma fração dele estava em contato com o banho-maria. As condições para o processo de destilação foram: o balão girando a 50 rpm abaixo de 80 mmHg de pressão; incremento linear de temperatura até 90 °C; incremento não linear de temperatura até 127 °C, observando a tendência de ebulição do processo; manutenção nesta temperatura por 20 min. Dessa forma, as primeiras frações de bioquerosene foram observadas à 90 °C e as finais a 127 °C.

Preparação das misturas bioquerosene / JET-A1

Para a mistura de 10% (v/v), utilizou-se um balão de 25 mL, onde com o auxílio de uma pipeta foram colocados 2,5 mL de bioquerosene e o restante do volume foi completado com JET-A1 até o menisco. O mesmo procedimento foi utilizado para preparar a mistura a 20%, mas com 5 mL de bioquerosene e, em seguida, o volume do balão foi completado. O JET-A1 utilizado no procedimento foi adquirido no Aeroporto Internacional de Brasília, Juscelino Kubitschek em Brasília, DF.

Análise térmica acoplada à espectroscopia de infravermelho para a bioquerosene e suas blendas com JET-A1

As amostras de blendas de 10% e 20% (v/v) de bioquerosene do óleo de babaçu em querosene de aviação, bioquerosene puro e querosene de aviação puro (JET-A1) foram submetidas à técnicas de análise térmica (TG/DTG/DSC) no equipamento SDT Q 600 da TA Instruments. As amostras foram

analisadas da temperatura ambiente (~27 °C) até 300 °C sob atmosfera inerte (N₂) ou oxidativa (ar sintético) sob fluxos de 50 mL.min⁻¹ e 100 mL.min⁻¹ e em taxas de aquecimento de 5 °C. min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹, totalizando 32 ensaios. Para utilização no equipamento as amostras foram colocadas em cadinho de alumina. Os gases liberados do SDT Q 600 passaram por uma linha aquecida à 200 °C e célula de coleta de espectros acoplada a um espectrômetro Nicolet iS10 também à esta temperatura. Foram coletados espectros de infravermelho realizando 128 scans na faixa entre 4000 a 400 cm⁻¹ com 4 cm⁻¹ de intervalo.

Estudo Cinético

A combustão do bioquerosene é um processo muito complexo devido sua composição química. Muitas reações ocorrem simultaneamente dentro de frações de segundo durante a decomposição térmica. Neste estudo, o método diferencial de Friedman foi empregado para calcular os parâmetros cinéticos durante as degradações térmicas das amostras de bioquerosene e suas blends com JET-A1 (WU; YANG, 2016). As equações cinéticas podem ser expressas usando a Eq. (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

onde α é a taxa de conversão da amostra, t é o tempo de reação, T é a temperatura real (K), k é a constante da taxa de reação e $f(\alpha)$ é a função do mecanismo de reação. α pode ser determinado usando Eq. (2):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

onde, m_0 , m_t e m_f são as massas inicial, atual e final respectivamente.

De acordo com a equação de Arrhenius, $k(T)$ pode ser expressado como:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Os experimentos de TG foram realizados com incremento linear de temperatura. Para as reações não isotérmicas, $\beta = dT/dt$ combinando as equações (1) e (3) tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Com base nas estimativas de E , é possível selecionar o melhor modelo cinético para descrever os dados experimentais.

A análise TG foi utilizada para determinar os parâmetros cinéticos A , E , e $f(\alpha)$. Neste trabalho, a energia de ativação (E) foi estimada utilizando-se o método de Friedman onde, ao se aplicar o logaritmo natural nos dois lados da Eq. (5) obtém-se:

$$\ln\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln(Af(\alpha)) \quad (6)$$

Neste método, a função de conversão $f(\alpha)$ permanece constante, assim indicando que decomposição da amostra depende apenas da taxa de perda de massa sendo independente da temperatura.

A função $f(\alpha)$ pode ser representada pela Eq. (7), dada sua ordem de reação igual a $n = 1$.

$$f(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (7)$$

Resultados e Discussão

Análise de TG e DTG das amostras de bioquerosene e de suas blends com JET-A1

A Fig 2. (a-d) mostra as curvas de TG/DTG das amostras nas duas taxas de aquecimento 5 e 20°C/min sob a atmosfera de ar sintético. O aumento das taxas de aquecimento levou a picos de TG e DTG à faixas de temperatura mais altas, não mudando o padrão de degradação térmica das amostras. Aparentemente, isso está relacionado com o efeito de histerese térmica, uma vez que a maior taxa de aquecimento induziu baixa eficiência na transferência de calor, como é geralmente reportado nos resultados de TG (YU et al., 2008).

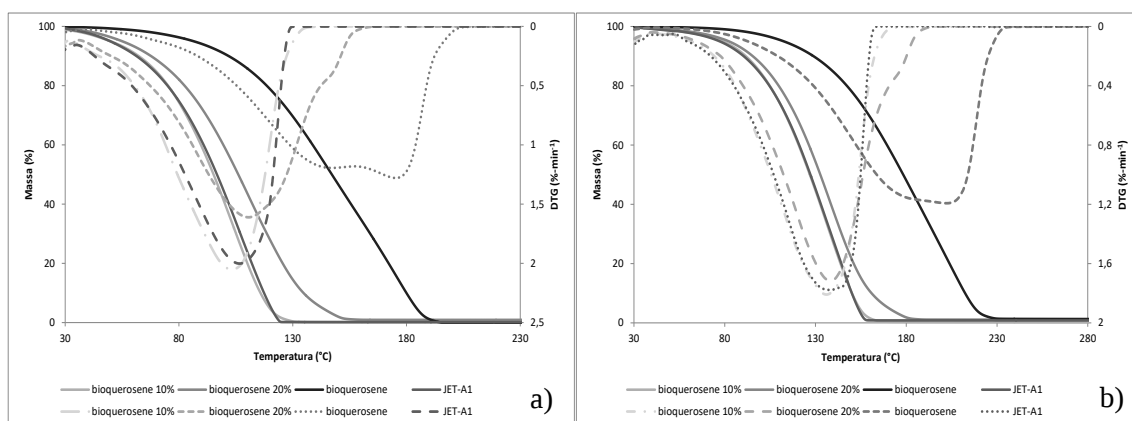


Figura 1 – Curvas de TG e DTG em atmosfera de ar sintético para as amostras de bioquerosene 10%, bioquerosene 20%, bioquerosene puro e JET-A1. a) 50 mL.min⁻¹ – 5 °C.min⁻¹; b) 100 mL.min⁻¹ – 20 °C.min⁻¹.

As características de combustão das amostras tanto para o ar sintético quanto para o nitrogênio podem ser visualizadas na Tab.1. A perda de massa acentuada em apenas um evento térmico está associada às frações leves de hidrocarbonetos presentes nos compostos. Observou-se que o início da degradação se mostrou mais tardio em função da quantidade de bioquerosene na blenda, ou seja, quanto maior a quantidade de bioquerosene maior a temperatura de início da degradação.

Na variação de atmosfera do ar sintético para o nitrogênio a localização dos picos de degradação se manteve na mesma faixa de temperatura (100 °C – 140 °C) para as blends de 10 e 20 % v/v e para o JET-A1. Porém essa faixa apresentou alteração bastante notável quando se tratou do bioquerosene (160 °C – 210 °C). Essa alteração ocorreu por conta de uma maior quantidade de componentes aromáticos provenientes do bioquerosene (KANDIYOTI et al., 2017).

Tabela 1 – Temperaturas iniciais e picos das curvas de TG/DTG para as blends de bioquerosene / querosene em comparação aos compostos puros a diferentes atmosferas, fluxos de gás e taxa de aquecimento.

Fluxo de gás	Taxa de aquecimento	(°C)	Blendas		Bioquerosene	JET-A1
			10:90	20:80		
Ar sintético 50 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	T _{peak}	103,30	110,58	175,45	106,78
		T _i	24,76	28,62	30,35	27,62
	20 °C.min ⁻¹	T _{peak}	134,44	134,89	205,70	140,18
		T _i	29,29	29,43	31,00	29,77
	5 °C.min ⁻¹	T _{peak}	105,92	108,63	170,89	112,18
		T _i	29,45	30,56	30,41	29,12
Ar sintético 100 mL.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹	T _{peak}	136,08	138,14	202,11	137,44
		T _i	30,03	31,22	30,49	30,76
	5 °C.min ⁻¹	T _{peak}	109,68	110,66	169,95	105,86
		T _i	27,48	29,52	23,61	30,20
Nitrogênio 50 mL.min ⁻¹	20 °C.min ⁻¹	T _{peak}	137,49	138,85	199,28	140,74
		T _i	30,65	28,96	23,70	30,34
	5 °C.min ⁻¹	T _{peak}	111,73	107,60	168,35	108,22
		T _i	23,23	23,00	35,40	27,82

100 mL.min ⁻¹		T _{peak}	134,31	134,76	200,41	137,82
	20 °C.min ⁻¹	T _i	29,08	30,14	27,64	30,38

Estudo Cinético do JET-A1 e de suas blendas com bioquerosene

A Fig.2 mostra as curvas de TG/DTG das amostras submetidas ao ar sintético em diferentes taxas de aquecimento. As maiores perdas de massa ocorreram com a taxa de 20 °C.min⁻¹, sendo que para um fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹ as temperaturas onde obteve-se a degradação máxima foram 134,44 °C para a blenda de 10%; 134,89 °C para a blenda de 20%; 205,70 °C para o bioquerosene e 140,18 °C para o JET-A1.

Obviamente o JET-A1 tem uma curva de perda de massa muito mais íngreme que o bioquerosene o que indica uma melhor volatilidade. Os testes foram conduzidos de forma que os processos de volatilização e oxidação pudessem ser visualizados (ZHAO et al., 2017). Os parâmetros cinéticos das amostras foram calculados utilizando o método de múltiplas taxas de aquecimento. A Tab. 2 mostra a energia de ativação o mecanismo cinético e o fator pré-exponencial (A).

Tabela 2 – Energia de ativação (kJ.mol⁻¹), fator pré-exponencial (A) e mecanismo cinético para as amostras de bioquerosene e suas blendas.

Amostra (v/v)	Fluxo de gás	Taxa de Aquecimento	Mecanismo Cinético	Energia de Ativação (kJ.mol ⁻¹)	A
10 : 90	50 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -4741x + 10,96$	39,41	1,95
		20 °C.min ⁻¹	$y = -3846x + 8,45$	31,97	2,11
	100 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -6297x + 15,29$	52,35	2,65
		20 °C.min ⁻¹	$y = -3528x + 7,17$	29,33	1,58
20 : 80	50 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -4878x + 10,81$	40,50	2,50
		20 °C.min ⁻¹	$y = -5294x + 12,36$	44,00	2,34
	100 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -5277x + 12,06$	43,80	2,59
		20 °C.min ⁻¹	$y = -5076x + 11,46$	42,20	2,22
Bioquerosene	50 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -6033x + 12,54$	50,10	2,61
		20 °C.min ⁻¹	$y = -4704x + 8,96$	39,10	2,29
	100 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -5674x + 11,56$	47,10	2,57
		20 °C.min ⁻¹	$y = -3602x + 5,83$	29,94	1,63
JET-A1	50 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -6531x + 16,19$	54,29	2,52
		20 °C.min ⁻¹	$y = -4989x + 11,43$	41,47	1,98
	100 mL.min ⁻¹	5 °C.min ⁻¹	$y = -6784x + 16,77$	56,40	2,54
		20 °C.min ⁻¹	$y = -6143x + 14,90$	51,07	2,42

Os resultados mostram que o processo de perda de massa das amostras segue o modelo do mecanismo de degradação. A energia de ativação do JET-A1 se mostra mais alta que a do bioquerosene e apresenta comportamento análogo quando comparado as suas blendas. O mesmo não pode ser dito do fator pré-exponencial que é mais alto no bioquerosene.

Como a energia de ativação do JET-A1 se mostrou mais alta dependendo do fluxo de gás presente na degradação, isso indica que o fluxo de ar sintético utilizado na mistura influência em sua energia de ativação, podendo então ser obtido um ajuste mais específico de otimização para uma blenda como a de 10% que obteve energia de ativação 52,35 kJ.mol⁻¹ com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e numa taxa de 5 °C.min⁻¹ muito próximo do obtido com JET-A1 de 56,40 kJ.mol⁻¹. Isso indica que a performance na ignição pode ser parecida dependendo das condições impostas ao processo.

Análise da espectroscopia por FTIR

Para avaliar os poluentes gasosos durante a combustão de misturas de bioquerosene com JET-A1, utilizou-se a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As espécies presentes durante a análise FTIR foram CH₄ (2978 cm⁻¹), CO (2119 cm⁻¹), CO₂ (2360 e 670 cm⁻¹), NO

(1762 cm^{-1}) e SO_2 (1342 cm^{-1}) com base nas informações espectrais disponíveis na literatura (KANDIYOTI et al., 2017; PARSHETTI et al., 2014; SU et al., 2013).

As espécies encontradas durante uma das passagens são mostradas na Fig.3 tanto para o ar sintético quanto para o nitrogênio dentro de suas temperaturas de degradação máximas (T_{peak}) já observadas na Tab. 1.

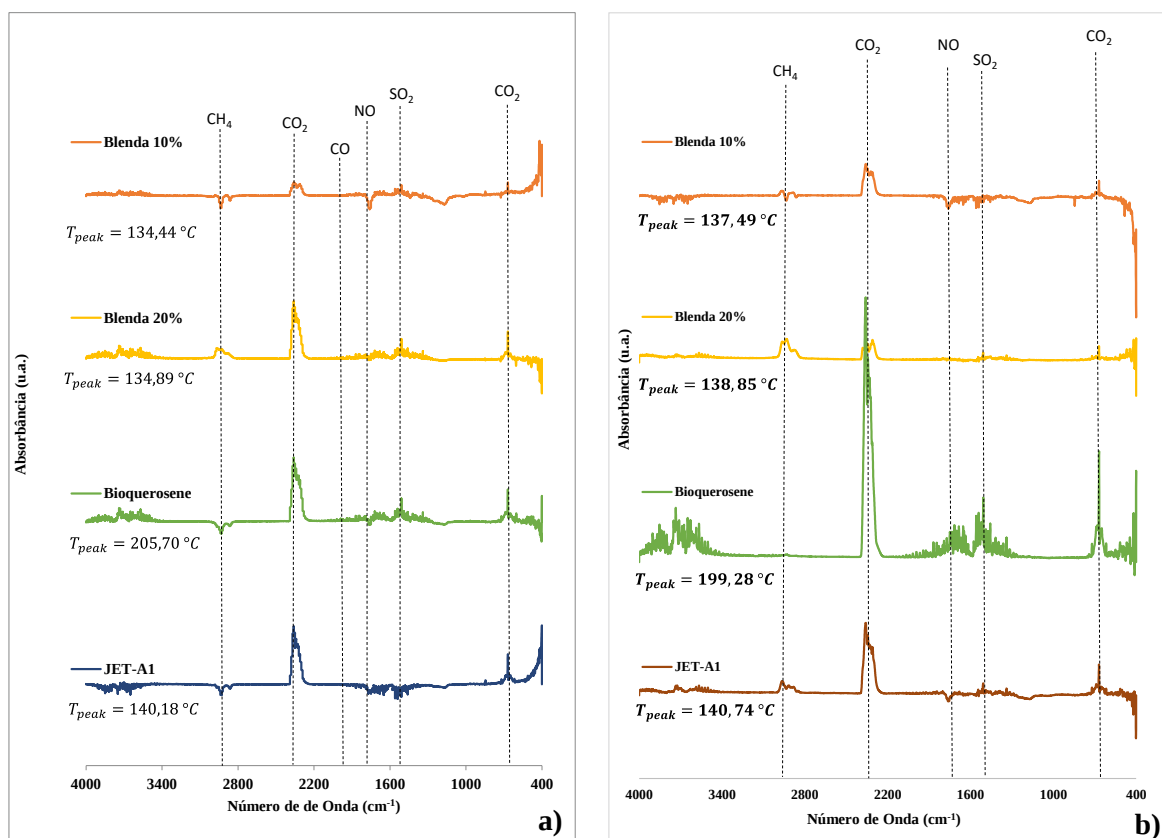


Figura 2 – Espectros de FTIR para as amostras sob a) ar sintético e b) nitrogênio a 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e rampa de 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ nas temperaturas de degradação máxima.

De acordo com o estudo TG-FTIR para amostras de querosene e bioquerosene, a evolução dos produtos gasosos aumenta com a temperatura de combustão, atingindo um máximo entre 220 e 300 $^{\circ}\text{C}$. Geralmente, o pico a 3580 cm^{-1} está associado ao alongamento simétrico e antissimétrico das moléculas de H_2O , enquanto aqueles entre 3700-3900 cm^{-1} podem estar associados a vibrações de vapor de água em rotação.

A detecção de CO_2 e CO nesta faixa de temperatura sugere que as reações de descarboxilação (formação de CO e CO_2) são favorecidas simultaneamente neste estágio de combustão. Em temperaturas mais altas, 300-400 $^{\circ}\text{C}$, a emissão de gases poluentes era quase nula, o que indica a conclusão da combustão. Como as amostras são comparadas nas mesmas condições é notável que a quantidade de CO_2 liberada na faixa de 2200-2500 cm^{-1} seja maior com nitrogênio do que com oxigênio devido ao fato de a interação com o meio ser dificultada.

Em relação ao CH_4 as amostras tiveram comportamentos parecidos indicando uma leve melhora para as blendas em relação ao JET-A1. Existem índices quase imperceptíveis de CO na faixa de 1500-2200 cm^{-1} para o ar sintético que não são observadas no nitrogênio.

Conclusões

A análise térmica das amostras, revelou que a degradação ocorre em uma única etapa independente da rampa de aquecimento ou do fluxo de gases utilizado. Quando a curva de TG do bioquerosene foi observada notou-se que a temperatura de início da degradação é maior do que nas

blendas e no JET-A1, característica associada a maior quantidade de ácidos graxos provenientes do óleo de babaçu.

Analisando a curva DTG é visível que o incremento de bioquerosene na blenda reduz sua capacidade de percepção da variação de temperatura, aliado ao fato de aumentar seu T_{peak} . Quanto aos gases liberados, os resultados do FTIR apresentam picos com intensidades diferentes o que revela uma melhor qualidade de queima quando se utiliza o ar sintético. Nessa atmosfera a liberação de baixas quantidades de CO foi observada fato que não ocorreu quando se utilizou a atmosfera inerte. Os resultados da energia de ativação revelaram que o aumento dos fluxos gás também aumentou a energia associada aos processos e que o aumento da rampa de aquecimento tende a diminuir sua energia de ativação.

Agradecimentos

Este artigo teve apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF).

Referências Bibliográficas

- DUNN, R. Alternative Jet Fuels From Vegetable Oils. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, 2013.
- KANDIYOTI, R. et al. In-Depth Interpretation of Mid-Infrared Spectra of Various Synthetic Fuels for the Chemometric Prediction of Aviation Fuel Blend Properties. **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids**, v. 29, n. 1, p. 727–734, 2017.
- LLAMAS, A. et al. Biokerosene from babassu and camelina oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5968–5976, 2012.
- PARSHETTI, G. K. et al. TGA-FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal. **Fuel Processing Technology**, v. 118, p. 228–234, 2014.
- RANUCCI, C. R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 860–869, 2018.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; MATHEUS, R. Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. **J. Braz. Chem. Soc.**, 1998.
- SORIA BALEDÓN, M.; KOSOY, N. “Problematizing” carbon emissions from international aviation and the role of alternative jet fuels in meeting ICAO’s mid-century aspirational goals. **Journal of Air Transport Management**, v. 71, n. July, p. 130–137, 2018.
- SU, W. et al. Thermal behavior and gaseous emission analysis during co-combustion of ethanol fermentation residue from food waste and coal using TG-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 79–84, 2013.
- WU, M. S.; YANG, S. I. Combustion characteristics of multi-component cedar bio-oil/kerosene droplet. **Energy**, v. 113, p. 788–795, 2016.
- YU, L. J. et al. Thermal analysis studies on combustion characteristics of seaweed. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 93, n. 2, p. 611–617, 2008.
- ZHAO, J. et al. Atomization performance and TG analysis of Fischer–Tropsch fuel compared with RP-3 aviation fuel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18626–18632, 2017.