

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GIOVANNA GOULART GIARRANTE

**VIABILIDADE ECONÔMICA E AMBIENTAL DO PROCESSO DE
FISCHER-TROPSCH PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO**

SÃO CARLOS - SP

2023

Giovanna Goulart Giarrante

Viabilidade econômica e ambiental do processo de Fischer-Tropsch para produção
de combustível de aviação

Trabalho de conclusão de curso apresentado
ao Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos, para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Orientador(a): Gabriela Cantarelli Lopes

São Carlos - SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Folha de Aprovação

Trabalho de Graduação apresentado no dia 22 de janeiro de 2024 perante a seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Gabriela Cantarelli Lopes
DEQ/UFSCar

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes
DEQ/UFSCar

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
DEQ/UFSCar

Dedico este trabalho para a minha família, por todo o apoio e amor na minha trajetória até aqui.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer acima de tudo à minha mãe, Ildete, por sempre acreditar na minha capacidade e incentivar meus estudos, por proporcionar as melhores condições que me permitiram alcançar meus objetivos até aqui. Agradeço pelo amor e carinho incondicional em toda a minha trajetória. Você é minha maior inspiração.

Agradeço aos meus irmãos Gustavo e Giulia, e ao meu pai Marcos, por serem o meu suporte em momentos difíceis e me aconselharem sempre que necessário, além de me apoiarem em todos os meus projetos.

Agradeço ao meu namorado, Guilherme, por ser uma fonte contínua de carinho e apoio, por me aconselhar durante a graduação e principalmente nessa fase final me incentivar da melhor forma.

Também gostaria de agradecer aos meus colegas de curso, que me auxiliaram em dúvidas e me fizeram companhia durante a graduação. Agradeço aos amigos que tive a honra de fazer na Atlética UFSCar, vocês foram minha segunda família e com certeza fizeram de mim uma pessoa melhor.

À todos os professores do Departamento de Engenharia Química pelo conhecimento compartilhado e abertura de possibilidades, em especial agradeço à professora Gabriela por me orientar durante o trabalho final de graduação com respeito e empatia.

RESUMO

O enfrentamento das mudanças climáticas e a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa são uma preocupação de âmbito mundial. Esses gases, em geral, são provenientes de processos como geração de energia, atividades industriais e transportes. Estima-se que entre 2,5 e 3% de todas as emissões dos gases de efeito estufa sejam oriundos do setor da aviação que usa como combustível o querosene, combustível fóssil derivado do petróleo. Sendo esse um setor em ascensão, existe a preocupação em desenvolver alternativas que minimizem seus impactos ambientais. O combustível sustentável de aviação (SAF, do inglês *sustainable aviation fuel*), é uma alternativa para a substituição do querosene de aviação, uma vez que usa como matéria prima fontes renováveis como a biomassa, gás natural e resíduos florestais. Uma das rotas de grande importância para a produção de SAF é pelo processo de Fischer-Tropsch, responsável por produzir hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese, composto de monóxido de carbono e hidrogênio. Apesar de suas vantagens ambientais, o processo de produção de SAF ainda não é utilizado em larga escala principalmente por seu alto custo, sendo cerca de 4 vezes mais caro comparado a produção a partir de combustíveis fósseis, sendo a matéria prima e sua purificação os principais responsáveis pela diferença de valores. Em razão disto, o presente trabalho tem com objetivo o estudo da viabilidade econômica e ambiental da implementação do processo de Fischer-Tropsch para a produção de combustível de aviação, comparando os diferentes processos e levando em consideração os seus custos, impactos ambientais e emissão de poluentes, além de levantar possibilidades de diminuição destes custos a fim de possibilitar sua produção em maior escala. Os resultados obtidos pelas análises feitas determinaram que o processo de Fischer-Tropsch apresenta vantagens ambientais em relação a produção de combustíveis de aviação convencional e em algumas circunstâncias também em relação a outros processo de produção sustentável, porém ainda necessita de aprimoramentos que possibilitem uma diminuição no seu custo e o tornem mais competitivo.

Palavras-Chave: Combustível Sustentável de Aviação, Processo de Fischer-Tropsch

ABSTRACT

Tackling climate change and reducing greenhouse gas emissions are a global concern. These gases, in general, come from processes such as energy generation, industrial activities and transport. It is estimated that between 2.5 and 3% of all greenhouse gas emissions come from the aviation sector, which uses kerosene, a fossil fuel derived from petroleum, as fuel. As this is a growing sector, there is concern about developing alternatives that minimize its environmental impacts. Sustainable aviation fuel (SAF) is an alternative to replacing aviation kerosene, as it uses renewable sources such as biomass, natural gas and forestry waste as raw materials. One of the routes of great importance for the production of SAF is through the Fischer-Tropsch process, responsible for producing liquid hydrocarbons from synthesis gas, composed of carbon monoxide and hydrogen. Despite its environmental advantages, the SAF production process is still not used on a large scale mainly due to its high cost, being around 4 times more expensive compared to production from fossil fuels. Because of this, the present work aims to study the economic and environmental viability of implementing the Fischer-Tropsch process for the production of aviation fuel, comparing the different processes and taking into account their costs, environmental impacts and emissions. pollutants, in addition to raising possibilities for reducing these costs in order to enable their production on a larger scale. The results obtained by the analyzes carried out determined that the Fischer-Tropsch process presents environmental advantages in relation to the production of conventional aviation fuels and in some circumstances also in relation to other sustainable production processes, but it still requires improvements that allow a reduction in its cost and make it more competitive.

Keywords: Sustainable Aviation Fuel, Fischer-Tropsch Process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de Decolagens no Mercado Doméstico e Internacional do Brasil.....	18
Figura 2 - Demanda anual de Querosene de Aviação no Brasil.....	19
Figura 3 - Valores anuais gastos em combustível de aviação no Brasil.....	20
Figura 4 - Esquema de Produção de Querosene de Aviação.....	23
Figura 5 - Diagrama de Blocos do Processo de Fischer-Tropsch.....	28
Figura 6 - Síntese de Fischer-Tropsch a Partir do Mecanismo Alquil.....	31
Figura 7 - Síntese de Fischer-Tropsch a Partir do Mecanismo Alcenil.....	33
Figura 8 - Reator de Leito Fixo Multibulubar.....	36
Figura 9 - Reator de Leito de Lama.....	38
Figura 10 - Diagrama de blocos do processo HEFA.....	40
Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo ATJ.....	41
Figura 12 - Reações de obtenção de parafinas a partir do processo ATJ utilizando etanol e isobutanol.....	42
Figura 13 - Evolução dos Preços de Combustível de Aviação.....	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Emissões Históricas de Dióxido de Carbono Pelo Setor de Aviação..	
13	
Quadro 2 - Rotas de produção de SAF, matérias primas e limites de adição....	25
Quadro 3 - Principais produtos do processo de Fischer-Tropsch.....	29
Quadro 4 - Condições de Temperatura do Processo FT.....	34
Quadro 5 - Matérias Primas de Biomassa.....	44
Quadro 6 - Potencial de Poupança de GEE.....	46
Quadro 7 - Valor Mínimo de Venda de Combustível de Aviação Para Diferentes Rotas de Produção.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACV - Avaliação do Ciclo de Vida

ANAC - Agência Nacional de Aviação Civil

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASF - Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

ASTM - *American Society for Testing and Material* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

ATAG - Air Transport Action Group (Grupo de Ação de Transporte Aéreo)

ATJ - *Alcohol to Jet* (Álcool para Combustível)

BTL - *Biomass-to-liquid* (Biomassa para Líquido)

CHJ - *Catalytic Hydrothermolysis Synthesized Kerosene* (Hidrotermólise Catalítica para Querosene Sintético)

CTL - *Coal-to-liquid* (Carvão para Líquido)

DCO - Descarboxilação

EASA - *European Union Aviation Safety Agency* (Agência da União Europeia Para Segurança de Aviação)

FT - Fischer-Tropsch

GEES - Gases de Efeito Estufa

GLT - *Gas-to-liquid* (Gás para Líquido)

HC - *Hydroprocessed Hydrocarbons* (Hidrocarbonetos Hidroprocessados)

HDO - Hidrodesoxigenação

HDT - Processo de Hidrotratamento

HEFA - *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids* (Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados)

HTFT - *High Temperature Fischer-Tropsch* (Processo de Fischer-Tropsch em alta temperatura)

HSF - *Hydroprocessed Fermented Sugars* (açúcares Fermentados Hidroprocessados)

ICAO - *International Civil Aviation Organization* (Organização Internacional de Aviação Civil)

JET - Querosene de Aviação

JET C - Mistura de Querosene de Aviação Alternativo

JP - Querosene de Aviação de Uso Militar

LTFT - *Low Temperature Fischer-Tropsch* (Processo de Fischer-Tropsch em baixa temperatura)

MJSP - *Minimum Jet Fuel Selling Price* (Valor Mínimo de Venda de Combustível de Aviação)

MOGD - Oleofinas em Gasolina/Destilado da Mobil

MTO - Metanol Para Oleofinas

QAV - Querosene de Aviação

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SAF - Combustível Sustentável de Aviação

SIP - *Synthetic Iso-Paraffins* (Isoparafinas Sintetizadas)

SPK - *Synthesized Paraffinic Kerosene* (Querosene Parafínico Sintetizado)

SFT - Síntese de Fischer-Tropsch

TCR - Tratamento Cáustico Regenerativo

WGS - *Water Gas Shift* (Reação de água e gás *shift*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	16
3. MÉTODOS.....	17
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
4.1 Mercado Aéreo Nacional.....	18
4.2 Combustível de Aviação de Origem Fóssil.....	20
4.2.1 Composição e Tipos de Combustível de Aviação.....	20
4.2.2 Especificações e Requisitos de Qualidade do QAV.....	21
4.2.3 Rotas de Produção.....	23
4.3 Combustível Sustentável de Aviação.....	24
4.4 Rota FT.....	26
4.4.1 Contextualização Histórica do Processo FT.....	26
4.4.2 O Processo de Fischer-Tropsch.....	27
4.4.3 Comparação Entre Reatores de Lama e de Leito Fixo.....	35
4.5 Outras Rotas.....	38
4.5.1 Rota HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids).....	38
4.5.2 Rota ATJ (Alcohol to Jet).....	41
4.6 Comparação de Diferentes Rotas e Matérias-Primas Com Foco Nos Aspectos Ambientais.....	43
4.7 Comparação de Diferentes Rotas e Matérias-Primas Com Foco Na Viabilidade Econômica.....	47
5. DISCUSSÃO.....	52
6. CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e as mudanças climáticas vem crescendo em âmbito mundial. Um dos maiores causadores dos impactos ambientais é o efeito estufa, ou seja, a capacidade natural que a atmosfera tem em reter calor. Os gases de efeito estufa (GEE) emitidos por atividades humanas intensificam esse processo gerando o aquecimento global. Os principais GEE são o vapor de água, metano, óxido nitroso, e o principal deles responsável por cerca de 60% do efeito estufa, o dióxido de carbono.

As principais atividades responsáveis pela emissão de dióxido de carbono são queimadas, desmatamentos e queima de combustíveis fósseis como fonte de energia. Como forma de diminuir a emissão desses combustíveis torna-se necessário então o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Fontes alternativas não são necessariamente renováveis, mas sim fontes capazes de substituir uma fonte fóssil e poluente, já uma fonte de energia renovável é aquela onde os recursos energéticos são naturalmente restabelecidos, mesmo que esses sejam limitados na natureza. Por fim, fontes sustentáveis são aquelas produzidas a partir de recursos renováveis, como é o caso do SAF, combustível sustentável de aviação.

O processo de descarbonização mundial teve um avanço significativo com o Acordo de Paris de 2015. Seu objetivo era discutir o enfrentamento das mudanças climáticas e o aquecimento global, com propostas eficientes de redução de emissão de GEEs. Foi acordado entre os 195 países participantes a definição de esforços para limitar o aumento médio da temperatura da Terra em 2°C, e se possível 1,5°C, considerando os níveis pré-industriais. Sendo o Brasil um dos países comprometidos com o Acordo de Paris, com metas de reduzir em 37% sua emissão de gases de efeito estufa até 2025 em comparação a 2005 e em 43% até 2030, se faz necessário desenvolver políticas de combate ao desmatamento, desenvolvimento de energias renováveis e de tecnologias industriais limpas, além de práticas agrícolas mais sustentáveis.

Para alcançar o objetivo de descarbonização do planeta, as mudanças precisam ser gradativamente incorporadas, considerando os níveis de emissões de cada atividade e setor, para então priorizar tecnologias a serem desenvolvidas e aprimoradas. O setor de transportes movidos a combustíveis fósseis, como carros,

navios e aviões, representam 16% da emissão de gases de efeito estufa em escala mundial (WRI, 2023).

A evolução global de emissões de dióxido de carbono pelo setor aéreo está representada no Quadro 1, que também traz os dados da porcentagem que essas emissões representam do total emitido no setor de transportes e das emissões globais entre os anos 2000 e 2020.

Quadro 1 - Emissões Históricas de Dióxido de Carbono Pelo Setor de Aviação

Ano	Emissão (Mt CO ₂)			Representação de Emissões (%)	
	Aviação Comercial	Aviação Internacional	Aviação Total	Setor de Transportes	Emissões Globais
2000	320,54	355,03	675,57	11,43%	1,88%
2001	311,37	349,1	660,47	11,12%	1,84%
2002	294,81	369,49	664,3	10,89%	1,80%
2003	295,46	367,43	662,89	10,64%	1,74%
2004	301,9	402,99	704,89	10,83%	1,75%
2005	305,33	428,89	734,22	11,02%	1,64%
2006	298,99	444,13	743,12	10,91%	1,47%
2007	303,83	459,03	762,86	10,85%	1,78%
2008	390,3	466,26	856,56	12,18%	1,98%
2009	272,37	443,08	715,45	10,38%	1,66%
2010	288,14	465,88	754,02	10,49%	1,67%
2011	296,04	479,74	775,78	10,63%	1,72%
2012	301,89	481,25	783,14	10,63%	1,71%
2013	311,24	490,26	801,5	10,60%	1,72%
2014	321,69	505,94	827,63	10,76%	1,75%
2015	338,84	534,97	873,81	11,02%	1,86%
2016	356,18	559,09	915,27	11,33%	1,92%
2017	380,57	595,24	975,81	11,79%	2,02%
2018	395,41	622,53	1017,94	12,00%	2,05%
2019	403,72	632,73	1036,45	12,22%	2,07%
2020	279,79	302,56	582,35	7,99%	1,23%

Fonte: Adaptado de IEA (2023)

De acordo com os dados é possível determinar que o transporte aéreo é responsável, na média, por cerca de 11% das emissões de gás carbônico provenientes do setor de transportes e por 2% das emissões globais.

O setor de aviação cresce cerca de 2,3% ao ano sendo o meio de transporte com maior emissão de gás carbônico e maior queima de combustíveis fósseis per capita, a queda brusca nas emissões do ano de 2020 é explicada pela pandemia, quando a demanda por voos diminuiu em todo o mundo. As empresas do setor estão comprometidas em diminuir e a longo prazo até mesmo neutralizar a emissão desses gases, para isso destinam esforços para duas alternativas: a melhora do tráfego aéreo e desenvolvimento de fontes alternativas que possam diminuir os impactos negativos ao meio ambiente.

Estudos demonstram que a melhora na logística de tráfego aéreo tem o potencial de diminuir até 15% das emissões de gás carbônico emitidas pelo setor de aviação (BLAKEY, 2011), porém o uso de fontes sustentáveis de combustíveis podem contribuir com uma redução ainda maior, entre 53% e 72% (ATAG, 2021).

Atualmente existem diferentes rotas de produção para combustíveis sustentáveis de aviação já aprovadas e em uso, sendo as principais delas as rotas HEFA (Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados), ATJ (Álcool para Combustível) e a SFT (Síntese de Fischer-Tropsch). Apesar de serem diferentes, as rotas podem compartilhar as mesmas matérias primas. A biomassa pode ser empregada para a produção de combustíveis sustentáveis nesses diferentes processos, possuindo vantagens e desvantagens para cada um deles, sendo o estudo da SFT o foco deste trabalho, suas matérias primas e condições de operações serão mais profundamente trabalhadas no presente trabalho.

Diversos fatores podem influenciar a SFT, sendo os principais deles a temperatura, tipo de catalisador e de reator. O processo de Fischer-Tropsch consiste em três etapas: produção de gás de síntese, a síntese em si e o hidrocraqueamento. O processo pode ser resumido pela polimerização de monômeros de metileno que passando por etapas de propagação, crescimento de cadeia e terminação, produzindo hidrocarbonetos que posteriormente passam por etapas de quebra molecular formando espécies de diferentes pesos moleculares. É de interesse da indústria entender essas etapas possibilitando sua otimização, favorecendo assim o processo que melhor se adapta à produção de produtos economicamente favoráveis ou de interesse, como o caso dos combustíveis de aviação.

Com diversas condições de operação a serem consideradas, esse trabalho tem como objetivo comparar no aspecto ambiental e econômico, a produção de

querosene de aviação, a partir do petróleo e fontes sustentáveis com foco no processo de Fischer - Tropsch.

As comparações aqui estabelecidas levam em conta os aspectos técnicos de produção de diferentes rotas bem como os custos envolvidos e valores de comercialização para cada uma delas, também considera as vantagens e desvantagens das matérias primas mais utilizadas no processo, aprofundando características como produção, disponibilidade, concorrência de mercado e emissões de gases poluentes relacionadas a seu cultivo ou produção. Em relação ao processo de Fischer-Tropsch em si também estabelece uma comparação entre os catalisadores e reatores utilizados no processo com foco na produção de querosene de aviação.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade econômica e ambiental da implementação do processo de Fischer-Tropsch para produção de combustível de aviação em escala comercial. A avaliação foi feita ao comparar o processo proposto com o combustível de aviação derivado do petróleo e também com outras rotas sustentáveis de produção.

A revisão bibliográfica feita abordou aspectos como a emissão de gases poluentes, impactos ambientais indiretos, vantagens e desvantagens do uso de diferentes matérias primas, custo de produção e comercialização destes combustíveis a fim de entender se o processo de Fischer-Tropsch representa uma escolha sustentável e economicamente viável, além de propor possibilidades de redução de custo para comercialização em larga escala.

3. MÉTODOS

O método escolhido para o trabalho foi de revisão bibliográfica. Segundo Severino (2001), a pesquisa bibliográfica é realizada a partir do registro de pesquisas anteriores, artigos científicos, livros, teses e dissertações, onde os temas trabalhados são desenvolvidos a partir da contribuição de diversos trabalhos e autores devidamente registrados e referenciados.

Apesar da pesquisa bibliográfica ser parte integrante e obrigatória de quase todos os trabalhos, algumas pesquisas são desenvolvidas exclusivamente por esse método (Gil, 2009).

Durante a pesquisa buscou-se por trabalhos nos seguintes temas: processo de Fischer-Tropsch, combustíveis sustentáveis e combustível de aviação. A pesquisa posteriormente incluiu a busca por dados de emissão de gases poluentes, rotas de produção de combustíveis de aviação alternativos, impactos ambientais relacionados ao setor de aviação e valores de produção dos processos escolhidos. As pesquisas sempre foram realizadas em português e também em inglês, a fim de aumentar o número de referências analisadas. Os dados aqui presentes foram levantados através do Google Acadêmico, sites e documentos de universidades nacionais e internacionais e dados governamentais. Os trabalhos mais recentes, dos últimos 15 anos, foram priorizados na pesquisa.

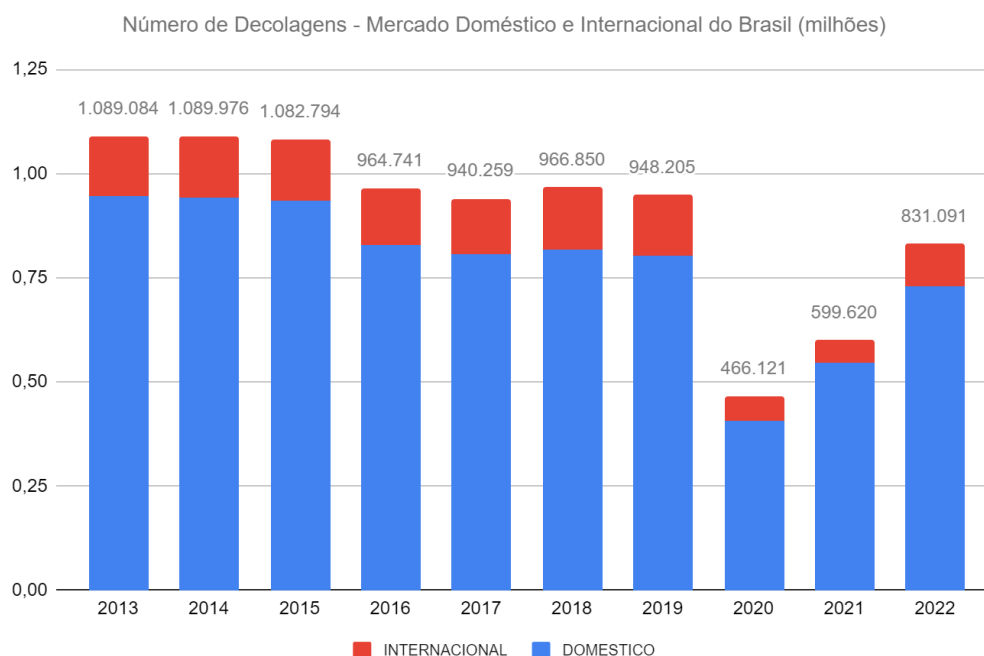
Para dados qualitativos buscou-se sempre por informações em mais de uma fonte, a fim de comparar dados e análises feitas pelos autores. Além disso, buscou-se explorar diferentes pontos de vista e tecnologias para tornar a análise de viabilidade econômica e ambiental mais completa e explorar as diversas possibilidades para então levantar hipóteses de otimização do processo estudado.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Mercado Aéreo Nacional

Segundo dados do Anuário do Transporte Aéreo desenvolvido pela Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) houve uma recuperação na demanda por voos e operações aéreas realizadas no ano de 2022 no Brasil, após dois anos de baixa significativa desencadeada pela pandemia de COVID 19. Com um aumento de voos tanto no mercado doméstico como no internacional, foram realizados mais de 830 mil decolagens no ano de 2022 e transportados cerca de 98 milhões de passageiros. O mercado internacional, mais afetado pela pandemia, está sofrendo uma aceleração em sua recuperação com um aumento de 89% da demanda entre os anos de 2021 e 2022, em relação a 33% do aumento observado para o mercado doméstico no mesmo período. Mesmo com um mercado em recuperação os níveis pré pandêmicos ainda não foram restabelecidos como é possível observar na Figura 1.

Figura 1 - Número de Decolagens no Mercado Doméstico e Internacional do Brasil



Fonte: Adaptado de ANP (2022)

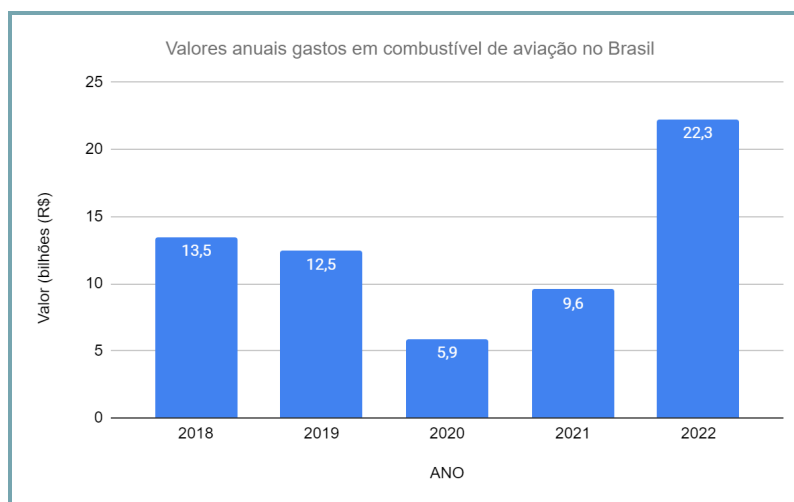
Considerando o aumento na procura de voos, consequentemente houve o aumento na demanda do combustível de aviação. Devido a recuperação observada, as vendas de querosene de aviação no Brasil sofreram um aumento de 36% entre os anos de 2021 e 2022, ainda assim esse número é 14% inferior aos níveis anteriores à pandemia. A demanda anual de querosene de aviação no Brasil totalizando produção própria e importações está representada na Figura 2. Entre o período analisado de 2000 até 2020, o Brasil produziu em média 84% de todo o combustível de aviação utilizado no país, sendo o restante importado de outros países (ANP, 2022).

Figura 2 - Demanda anual de Querosene de Aviação no Brasil



Fonte: Adaptado de ANP (2022)

Outro fator de muita importância ao analisar o mercado nacional de aviação são os seus custos. Entre os anos de 2018 e 2022 os gastos com combustíveis foram responsáveis em média por 30% de todas as despesas do setor. O valor gasto em combustível de aviação em cada um destes anos estão dispostos na Figura 3.

Figura 3 - Valores anuais gastos em combustível de aviação no Brasil

Fonte: Adaptado de ANP (2022)

É possível notar que o ano de 2022 apresentou aumento significativo nas despesas com combustíveis, que representaram 41% de todos os gastos do setor, aumento esse seguido pelo total investido pela aviação nacional como um todo, com gastos próximos de 54 bilhões de reais, valor 50,5% maior em relação ao ano anterior. O aumento significativo no último ano analisado se deve ao restabelecimento do turismo em escala nacional e internacional depois da diminuição das limitações sanitárias antes definidas durante a pandemia.

O aumento da demanda e dos custos envolvidos na aviação, que consequentemente desencadeiam o aumento na emissão de gases poluentes, demonstra a importância do desenvolvimento não apenas de fontes combustíveis sustentáveis, mas também de processos que possam diminuir o custo envolvido no abastecimento de aeronaves e possuam preços competitivos para possibilitar seu uso em larga escala.

4.2 Combustível de Aviação de Origem Fóssil

4.2.1 Composição e Tipos de Combustível de Aviação

O querosene de aviação (QAV) é um combustível fóssil utilizado em motores a turbina. Derivado do petróleo, ele é composto de parafinas, aromáticos e uma pequena quantidade de olefinas.

As parafinas, também conhecidas como alcanos de cadeia linear e cicloalcanos, são hidrocarbonetos saturados que correspondem a 72% da composição do QAV, são compostos estáveis e insolúveis em água. Alcanos de cadeia linear possuem uma alta proporção de hidrogênio em relação aos átomos de carbono, o que proporciona uma maior liberação de calor, já os cicloalcanos por possuírem uma menor proporção de átomos de hidrogênio acarretam em menor liberação de calor além de diminuir o ponto de congelamento do combustível, o que considerando as altas altitudes e baixas temperaturas alcançadas nos voos é um aspecto importante a ser considerado (BLAKEY, 2010).

Os aromáticos, que compõem cerca de 20% do QAV, são hidrocarbonetos cíclicos e insaturados. Por possuírem menor teor de hidrogênio, também liberam menos calor em comparação com as parafinas de mesmo número de carbonos. Além dos alcanos e aromáticos, o QAV ainda é composto por cerca de 5% de alcenos e 3% de moléculas como enxofre, nitrogênio e oxigenados. A quantidade total de enxofre presente na composição do QAV é limitada de acordo com a resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Existem dois principais tipos de combustíveis de aviação utilizados para voos comerciais, são eles o QAV A e o QAV A-1, também conhecidos como JET A e JET A-1, sendo o JET A utilizado principalmente nos Estados Unidos e o JET A-1 utilizado mundialmente. A identificação de cada combustível depende da sua produção, matéria prima utilizada e propriedades do produto final. A temperatura de congelamento é a principal diferenciação entre o JET A e o JET A-1, sendo estas respectivamente -40°C e -47°C .

Além dos combustíveis do tipo JET existem ainda o JP-5 e JP-8, combustíveis de aviação a base de querosene utilizados para fins militares. O JP-5 e o JP-8 são combustíveis semelhantes ao JET A-1 com a adição de inibidores de corrosão e aditivos, seguem especificações diferentes do JET A-1 e do JET A e sua principal diferenciação está nos altos pontos de fulgor.

4.2.2 Especificações e Requisitos de Qualidade do QAV

Por ser um combustível de uso mundial, a produção de QAV deve ser muito bem especificada e controlada, a fim de evitar problemas logísticos nos aeroportos e garantir o uso em diferentes países e aeronaves. No Brasil, o controle de qualidade

e regulamentação das especificações do combustível de aviação é determinado pela ANP. As propriedades aqui definidas estão de acordo com a resolução de nº 856/2021 de autoria da mesma.

Dentre os requisitos de qualidades determinados para o uso de combustíveis em turbinas aeronáuticas estão a formação mínima de resíduos em uma queima limpa, estabilidade química e térmica, possibilidade de escoamento em baixas temperaturas, não ser corrosivo aos materiais da turbina, ter a tendência mínima de solubilidade na água e oferecer segurança no manuseio e estocagem (PETROBRAS, 2021).

As condições extremas a que são submetidos os aviões é uma preocupação para a determinação das suas propriedades. Considerando as altas altitudes e temperaturas externas que chegam a -50°C , é necessário que o produto final possua baixo ponto de congelamento e baixa viscosidade, de forma que permita um escoamento contínuo durante o voo. A fim de proporcionar um desempenho satisfatório, é necessário que o combustível tenha alta capacidade de combustão, o que é determinado pelo seu poder calorífico, ponto de fuligem e presença de compostos aromáticos. Essas propriedades vão garantir a produção máxima de energia na sua queima, maior desempenho do combustível e menor geração de fuligem, composto que pode causar danos às turbinas.

A presença de enxofre e água livre na composição do combustível de aviação acarreta em diversos problemas, como a possibilidade de corrosão do sistema de abastecimento e armazenagem do combustível, desenvolvimento de microorganismos que ocasionam a obstrução dos filtros e formação de resíduos poluentes, como os gases de efeito estufa. Por esses motivos, o QAV tem limitação do teor de enxofre e água livre presentes na sua composição, sendo este limitado em 3000 ppm.

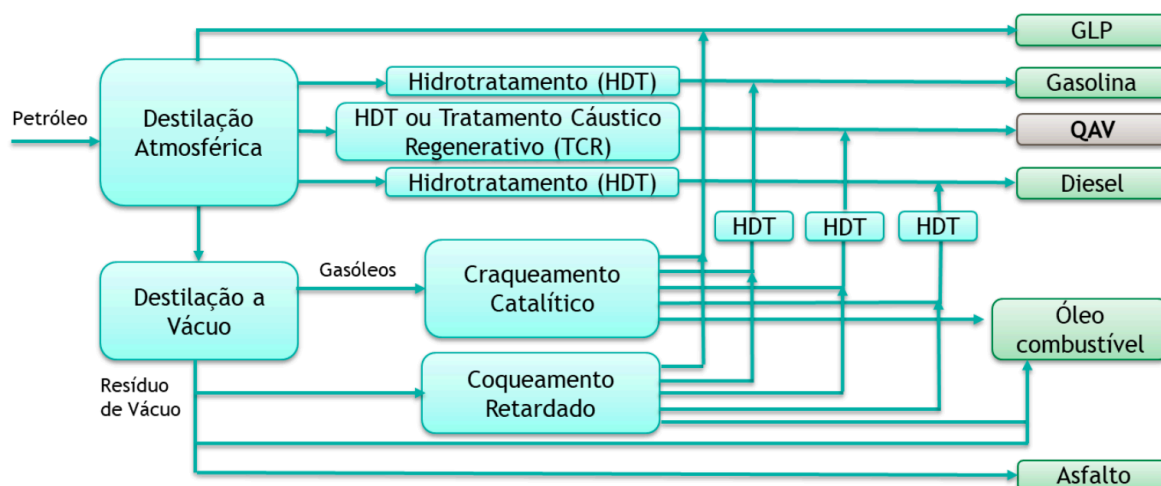
Além de regulamentações nacionais definidas pela ANP, o combustível de aviação está ainda submetido a normas e conformidades desenvolvidas por uma política internacional definida pela Organização Internacional de Aviação Civil (ICAO) que através da cooperação de diversos países define acordos, de forma a regularizar a padronizar a aviação internacional, a fim de garantir sua qualidade e segurança.

4.2.3 Rotas de Produção

O querosene de aviação pode ser obtido a partir da destilação do petróleo. Como é possível observar na Figura 4, a destilação pode ser seguida por 4 diferentes rotas:

1. Destilação atmosférica e hidrotratamento;
2. Destilação atmosférica e tratamento cáustico regenerativo;
3. Destilação a vácuo, craqueamento catalítico e hidrotratamento;
4. Destilação a vácuo, coqueamento retardado e hidrotratamento;

Figura 4 - Esquema de Produção de Querosene de Aviação



Fonte: Adaptado de Petrobras (2021)

O refinamento do petróleo parte do processo de destilação onde ocorre o seu fracionamento baseado na diferença dos pontos de ebulição das moléculas. O processo consiste na vaporização e posterior condensação do petróleo e é realizado em altas temperaturas e diferentes pressões, o que possibilita que a destilação ocorra a pressão atmosférica ou a vácuo.

O processo de hidrotratamento (HDT), que está presente em 3 diferentes rotas de obtenção do QAV, tem como finalidade a remoção de impurezas como os compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados e consiste em um tratamento com hidrogênio em altas temperaturas em presença de catalisador. A

escolha do catalisador deve considerar sua capacidade de remoção dessas impurezas indesejadas. Os principais catalisadores utilizados são a base de óxidos ou sulfetos de materiais de transição. Os heteroátomos a serem removidos passam por reações de hidrogenólise e hidrogenação parcial (PEREIRA *et al.*, 2017).

O craqueamento é o processo de quebra de moléculas ao submetê-las a condições elevadas de temperatura e pressão. O craqueamento catalítico ocorre na presença de um catalisador e decompõe as moléculas provenientes da destilação a vácuo, os gasóleos, em frações mais leves. O coqueamento também consiste em um processo de quebra molecular, responsável pela quebra de cadeias abertas e moléculas aromáticas. Para a produção de QAV os dois processos são seguidos de hidrotratamento.

Por fim outra rota usada para o querosene de aviação é o Tratamento Cáustico Regenerativo (TCR), também conhecido como tratamento Merox, consiste na lavagem do petróleo por solução aquosa contendo soda cáustica em baixas condições de temperatura e pressão e tem como objetivo principal a eliminação do enxofre. A diferença entre os processos de tratamento cáustico e TCR é a regeneração da soda cáustica produzida no segundo processo, tornando o TCR mais vantajoso financeiramente (BARQUETTE, 2008).

4.3 Combustível Sustentável de Aviação

O combustível sustentável de aviação (SAF) surge com um intuito de ser uma opção alternativa e menos poluente do QAV. Além da sua vantagem ambiental, algumas rotas produzem combustíveis considerados *drop-in*, ou seja, com produtos molecularmente idênticos ao querosene produzido de fontes fósseis, o que possibilita sua implementação de forma mais simples uma vez que não há a necessidade de alterações nas turbinas, formas de armazenamento ou transporte, além de poderem ser misturadas sem perda de qualidade nos combustíveis tradicionais de aviação.

Entre as vantagens da produção de SAF em larga escala tem-se a diminuição da emissão de GEEs, diminuição da dependência de produção de petróleo, que apresenta grandes variações e incertezas em sua produção e comercialização e melhora no destino e utilização de resíduos sólidos urbanos, que são utilizados na sua produção e desenvolvimento econômico para os países produtores.

Atualmente 14 aeroportos no mundo possuem abastecimento regular de SAF, localizados principalmente nos Estados Unidos e na Europa, e até abril de 2023, 40 países haviam se comprometido com a implementação de políticas de incentivo à produção de SAF. Entre os anos de 2011 e 2020 mais de 250 mil voos utilizaram SAF em alguma quantidade para o abastecimento das aeronaves, mas, apesar disso, no ano de 2020 o combustível sustentável de aviação representava apenas 0,1% do total consumido para abastecimento do transporte aéreo (ATAG, 2023).

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) aprova atualmente 7 patentes de produção da SAF, permitindo adicionar unicamente um combustível alternativo na composição do QAV. A mistura do JET alternativo com JET A ou JET A-1 é denominada QAV C ou JET C. O Quadro 2 apresenta as patentes e processos atualmente aprovados, as matérias primas utilizadas em cada rota e o seu limite de adição na mistura.

Quadro 2 - Rotas de produção de SAF, matérias primas e limites de adição

Rota de Produção	Matéria Prima	Limite na Mistura (%)
Fischer - Tropsch (FT-SPK)	Biomassa, carvão e gás natural	50
Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados (HEFA)	Resíduos de gorduras, óleos e graxas de fontes vegetais e animais	50
Querosene Parafínico Sintetizado de açúcares fermentados e hidroprocessados (HFS-SIP)	Fermentação de açúcares	10
Fischer - Tropsch com Aromáticos (FT-SPK-A)	Biomassa e gás natural	50
<i>Alcohol to Jet (ATJ)</i>	Biomassa renovável, amidos e açúcares	50
Hidrotermólise Catalítica (CHJ ou CH-SK)	Resíduos de gorduras, óleos e graxas de fontes vegetais e animais	50
Ésteres e Ácidos Graxos Hidroprocessados sintetizados por algas (HC-HEFA)	Óleo de microalgas	10

Fonte: Adaptado de ATAG (2023)

A única rota fornecendo SAF em escala comercial atualmente é a rota HEFA. Além dela, as rotas a partir do processo de Fischer-Tropsch e ATJ são as maiores apostas para escalabilidade e uso mundial dentro de poucos anos, neste sentido os itens a seguir tem como objetivo explicar a produção de SAF a partir desses três processos e entender suas principais características e vantagens.

4.4 Rota FT

4.4.1 Contextualização Histórica do Processo FT

Os estudos referentes à produção do querosene de aviação através da rota de Fischer-Tropsch (FT) tiveram início entre os anos 1910 e 1920 na Alemanha. Os pesquisadores Franz Fischer e Hans Tropsch foram responsáveis pelo desenvolvimento dos primeiros trabalhos na área utilizando o gás de síntese como matéria prima, processo que ficou conhecido como GTL (*gas-to-liquid*). No ano de 1913, eles obtiveram como produto uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados que foi nomeado de Synthol. Diversos outros estudos foram realizados com a variação das condições de temperatura e pressão da reação, bem como a dos catalisadores, até o ano de 1926, onde, utilizando temperaturas entre 250°C e 300°C e catalisador de ferro e cobalto, obtiveram, por fim, um produto de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Durante a segunda guerra mundial houve o esforço intenso de expansão do processo FT em países como o Japão, França e principalmente na Alemanha, que contava com pouco acesso ao petróleo e alta demanda de combustível para uso bélico (FARIAS, 2012).

Entre os anos 50 e 70, o interesse no processo GLT, diminuiu devido ao aumento da produção de petróleo, interesse este que foi recuperado entre as décadas de 70 e 80 devido a crise do petróleo, onde os países produtores dificultaram o seu acesso causando um aumento no preço de fontes fósseis e conseqüentemente aumento da demanda de fontes alternativas. Durante esse período, diversas plantas comerciais surgiram, dentre elas as plantas Sasol I e II localizadas na África do Sul. Apesar da descoberta de novos poços de petróleo a partir de 1990, o que desencadeou seu barateamento e poderia levar a uma queda na produção de combustíveis através do processo de FT, houve um aumento na preocupação ambiental com o surgimento de acordos e tratados que visam a

diminuição de emissão de gases de efeito estufa, o que trouxe ainda mais espaço para o uso e aprimoramento deste processo (BARROS JÚNIOR, 2008).

Atualmente, as maiores dificuldades do uso do processo FT em grande escala são os seus custos. Além disso, apesar dos processos que constituem a Síntese de Fischer-Tropsch serem conhecidos e utilizados na indústria separadamente, há dificuldades em estabelecer uma planta que possibilite o uso desses processos em conjunto para a produção de combustíveis. Outra dificuldade encontrada é a possibilidade de uso de diferentes reatores e catalisadores, de forma que os mecanismos estudados em um sistema não necessariamente são aplicáveis em todas as situações, o processo também produz diferentes produtos, o que dificulta os estudos para um único produto de interesse, como é o caso da produção de combustíveis.

4.4.2 O Processo de Fischer-Tropsch

O carvão e o gás natural são atualmente utilizados como matérias primas para o processo FT. A China sendo uma das maiores produtoras e consumidoras de carvão para a produção de energia, utiliza da gaseificação do carvão como fonte de combustíveis alternativos como o SAF, em um processo nomeado de CTL, *coal-to-liquid*. O gás natural por sua vez, é constituído principalmente de metano e etano. Para a produção de gás de síntese a partir do gás natural, três processos podem ser utilizados: reforma vapor, reforma autotérmica e oxidação parcial, sendo a reforma autotérmica a mais aplicada em produção de combustíveis por processos GTL. Além do seu uso para a produção de combustíveis líquidos, o gás de síntese tem grande aplicação na indústria química, na produção de fertilizantes e no mercado alimentício (CALLARI, 2007).

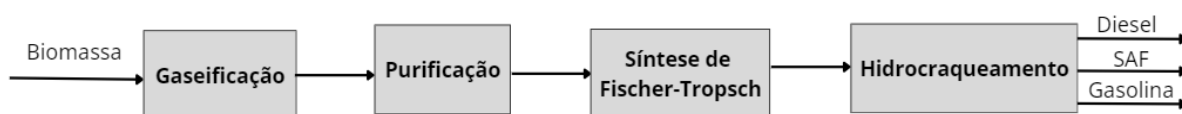
Outra possibilidade para a obtenção do gás de síntese é através da biomassa. Este processo de produção de combustível a partir da biomassa é denominado BTL (*biomass-to-liquid*). A rota FT pode ser acoplada a diferentes processos de conversão de biomassa, que se dividem em termoquímicos, como a gaseificação e a pirólise, ou bioquímicos, como a fermentação. Atualmente a rota FT estabelecida e certificada pela ASTM prevê o processo de gaseificação como conversão de biomassa em matéria prima para o gás de síntese. Uma variedade de tecnologias podem ser empregadas na gaseificação, dependendo das

características da matéria prima. Esse processo normalmente ocorre em altas temperaturas, e para a conversão de uma tonelada de combustível líquido, são necessárias entre cinco e seis toneladas de biomassa (PINHEIRO, 2023).

A gaseificação necessita ainda de etapas de purificação para remoção de contaminantes e impurezas. A tecnologia empregada na gaseificação determina a pureza alcançada e também interfere no custo de produção, por causa disso é necessário encontrar um equilíbrio na escolha das tecnologias, de forma que se garanta um produto purificado e que não eleve o custo inviabilizando assim sua produção em larga escala.

A produção do gás de síntese é a primeira das três etapas da produção de SAF através da rota FT. Ela é seguida da conversão do gás de síntese através da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e, por fim, o hidrocraqueamento, a Figura 5 apresenta o esquema de blocos simplificado do processo via gaseificação da biomassa.

Figura 5 - Diagrama de Blocos do Processo de Fischer-Tropsch



Fonte: Autoria Própria

A SFT consiste no processo de polimerização do monóxido de carbono em presença de catalisador, sendo os mais comumente utilizados os de ferro, cobalto ou rutênio. A escolha do catalisador é de vital importância no processo, sendo necessário que possuam alta atividade catalítica para a hidrogenação do CO. A síntese representa a quebra das ligações de C-O e H-H presentes no reagente para a formação de ligações C-C e C-H dos hidrocarbonetos do produto (DAVIS, 2002 apud FARIAS, 2012).

A síntese em questão leva à formação de produtos com diferentes distribuições de peso molecular. A escolha do catalisador, bem como as condições da reação, são determinantes para a definição destas estruturas. Os principais produtos formados são alquenos e alcanos, também chamados de olefinas e parafinas, respectivamente. Além disso, há formação de produtos oxigenados. O

Quadro 3 traz a representação dos principais produtos da síntese, bem como as reações de formação de cada um deles.

Quadro 3 - Principais produtos do processo de Fischer-Tropsch

Produto	Fórmula Química	Reação
Parafina	$C_n H_{2n+2}$	$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2O$
Olefina	$C_n H_{2n}$	$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2O$
Oxigenados	$C_n H_{2n-1}OH$	$nCO + (2n + 1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n-1}OH + (n - 1)H_2O$

Fonte: Adaptado de Farias (2012)

A distribuição entre os produtos encontrados na SFT é nomeada de distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), capaz de determinar o rendimento do produto e o número de carbonos dos hidrocarbonetos formados. No processo de SFT é necessário a priorização da formação de frações mais pesadas a fim de possibilitar a última etapa do processo, o hidrocraqueamento, levando a uma maior concentração de diesel e produtos economicamente mais favoráveis (FARIAS, 2012).

A Equação 1 representa o modelo de distribuição de ASF, sendo M_n a fração molar de hidrocarbonetos de cadeia com n carbonos, e α a razão que determina a probabilidade de propagação da cadeia, podendo ser calculada pela Equação 2, onde r_p e r_t são as taxas de propagação e terminação respectivamente. α determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, dependendo da temperatura, catalisador e proporção H_2/CO disponível. O conhecimento de α abre a possibilidade de otimização do processo de FT, priorizando a formação de produtos economicamente mais favoráveis. Estudos demonstram que um α mais alto depende de menores temperaturas e menor proporção de H_2/CO . Além disso α mais elevados, entre 0,7 e 0,9, representam altas taxas de produção de diesel, o que pode ser alcançado com o favorecimento de reações de propagação em detrimento de reações de terminação, o que reduziria a quantidade de compostos leves, possibilitando um produto final com maior peso molecular e hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica (VAN DER LAAN; BEENACKERS, 1999).

$$M_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2)$$

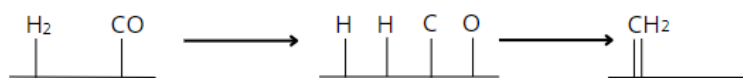
A SFT pode ser representada pela polimerização de unidades monoméricas do metileno, com etapas de propagação e terminação, que podem ser descritas por dois mecanismos distintos, o mecanismo alquil e o mecanismo alqueno. O processo de polimerização, seguido pelos processos de propagação e terminação pode ser também nomeado de mecanismo carbeno, como proposto originalmente por Fischer e Tropsch em 1926.

Segundo Overret (2000), a etapa de formação do monômero de metileno (-CH₂-) envolve a absorção do CO na superfície do catalisador seguida da sua dissociação. Ocorrem, então, reações dos átomos de hidrogênio com átomos de carbono na superfície, o que leva à formação de grupos metino e metileno. Após essa etapa, ocorrem as reações de propagação e terminação. Uma proposta para a definição dessa etapa é o mecanismo alquil, onde ocorre a reação entre o hidrogênio e o metileno superficial formando um metil de superfície (-CH₃). O metil formado reage com outra unidade de metileno formando, por sua vez, um etil de superfície (-CH₂-CH₃). O crescimento da cadeia se dá quando o etil formado reage com outras unidades de metileno, ocorrendo sucessivas inserções na ligação metal-etil. A reação de terminação pode ocorrer através de uma redução do hidreto superficial, formando alcanos (CH=CH-R), ou com o crescimento de α -olefinas formadas através de uma reação de eliminação do β -hidreto, o que dá origem a uma ligação dupla terminal.

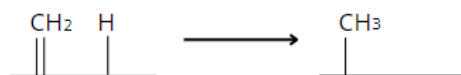
As α -olefinas são uma família de compostos orgânicos que possuem fórmula química C_nH_{2n}. Elas são normalmente chamadas de olefinas ou alcenos. O mecanismo alquil tem como formação predominante olefinas regulares, alcanos e possíveis oxigenados, que de acordo com o modelo proposto, são formados pela inserção de CO com um alquil superficial. A SFT a partir da produção de metileno, seguida do mecanismo alquil, está representada na Figura 6.

Figura 6 - Síntese de Fischer-Tropsch a Partir do Mecanismo Alquil

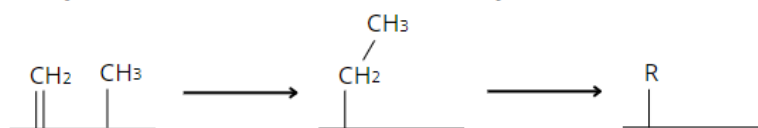
a) Formação de espécies de metileno



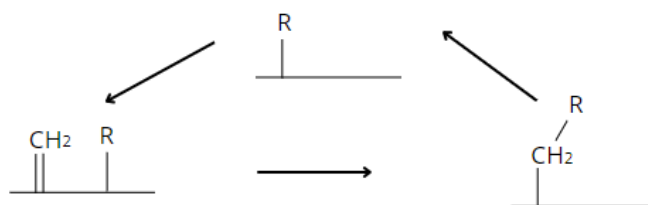
b) Formação de metil



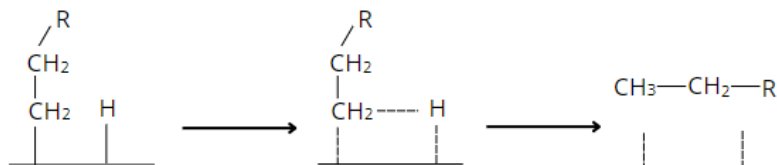
c) Reação entre metil e metileno com formação de etil



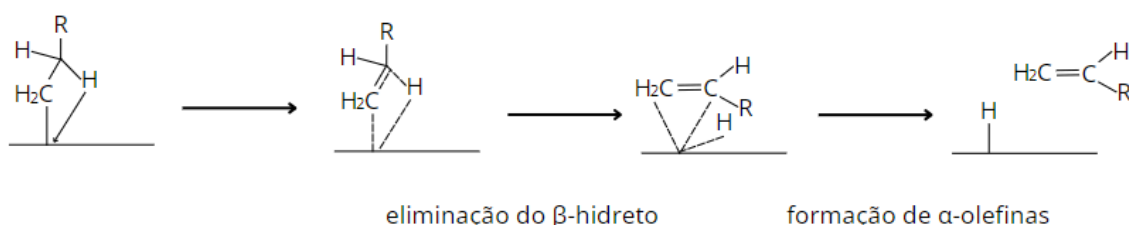
d) Crescimento de cadeia



e) Terminação com formação de alcanos



f) Terminação com formação de α -olefinas



Fonte: Adaptado de Overret *et al.* (2000)

Uma alternativa para o mecanismo alquil é o mecanismo alcenil, que também se inicia com a polimerização de espécies de metileno na superfície do catalisador. Porém, neste mecanismo, a formação do metino ($\equiv\text{CH}$) substitui a formação do

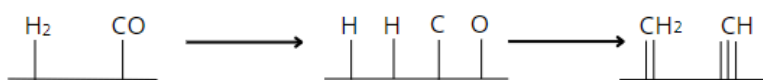
metileno, que em conjunto com o metil, formam uma espécie vinílica superficial ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). No processo de crescimento de cadeia, a unidade vinílica reage com um metileno superficial formando um alil ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) que, por sua vez, passa por uma isomerização, produzindo um alquenil ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$). A terminação nesse modelo ocorre quando o alquenil sofre uma redução por hidrogênio, formando um alceno livre (OVERRET *et al.*, 2000). Os alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta, podendo ser ramificada ou não, possuem fórmula geral C_nH_{2n} e se caracterizam por possuírem ligações duplas entre os carbonos. Além disso, são mais reativos do que os alcanos. O mecanismo alcenil é representado na Figura 7.

Apesar dos dois modelos propostos para os processos de propagação e terminação serem os mais aceitos atualmente, não há um acordo geral entre os pesquisadores sobre qual desses processos representa melhor a SFT, os modelos ainda passam por algumas contestações mas, são atualmente os mais difundidos, sendo baseados em diferentes processos com evidências comprovadas. Dentre os mecanismos descritos, o alquil tem a vantagem de ser mais simples, com etapas bem conhecidas dentro da química de soluções organometálicas, com processos amplamente utilizados na indústria química. O mecanismo alquenil, por sua vez, além de mais complexo, não explica a formação dos alcenos encontrados no produto da síntese. Dentre os motivos de ainda haver contestações aos dois modelos destaca-se sua incapacidade de explicar satisfatoriamente a produção de oxigenados que fazem parte dos produtos observados. Apesar de nenhum dos modelos poder explicar de forma completa essa formação, é amplamente aceito que os oxigenados são formados da inserção de CO em espécies de hidrocarbonetos encontrados na superfície dos catalisadores (OVERRET, 2000).

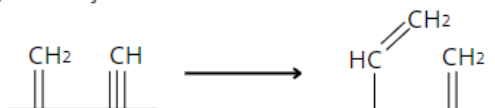
A etapa final da rota FT é o hidrocraqueamento, necessário uma vez que os produtos da síntese possuem diferentes pesos moleculares e não apenas de uma fração específica de interesse. O processo de craqueamento é responsável pela quebra de cadeias mais longas e pesadas de hidrocarbonetos, como no caso das parafinas, até que se alcance o tamanho desejado. Uma dificuldade na otimização desta etapa, é que os estudos relacionados ao craqueamento preveem apenas a quebra de um tipo de hidrocarboneto e não em uma mistura deles, como é o caso dos produtos da SFT (FARIAS, 2012).

Figura 7 - Síntese de Fischer-Tropsch a Partir do Mecanismo Alcenil

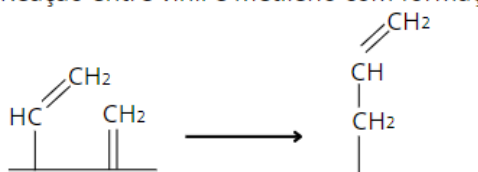
a) Formação de espécies de metileno e metino



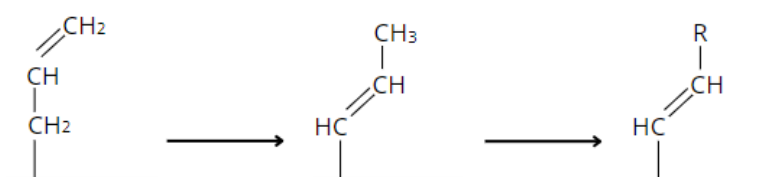
b) Formação de vinil



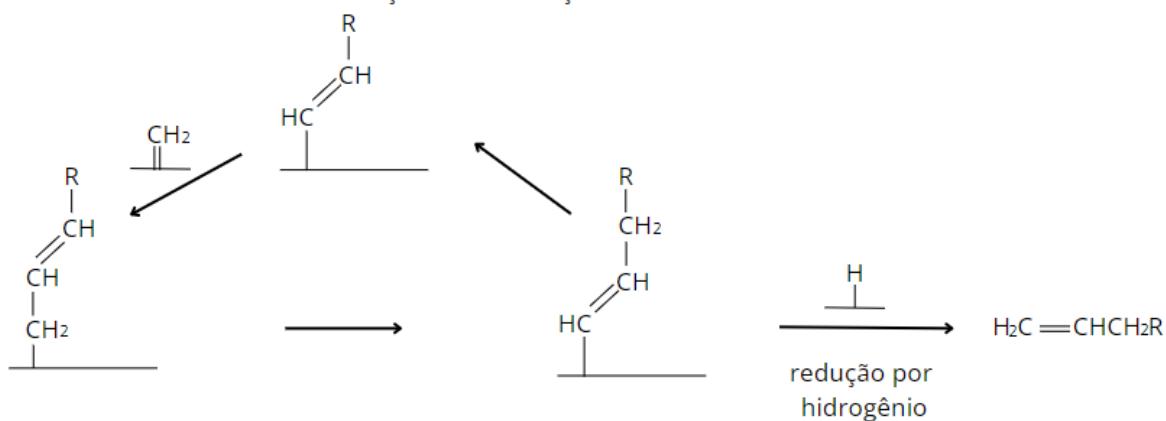
c) Reação entre vinil e metileno com formação de alil



d) Isomerização com formação de espécie alquenil



e) Crescimento da cadeia e terminação com formação de alceno livre



Fonte: Adaptado de Overret *et al.* (2000)

Além dos modelos tradicionais apresentados, estudos sugerem que as olefinas sofrem reações secundárias, alterando a composição do produto final. A realimentação de olefinas leva em conta reações secundárias de readsorção, incorporação, hidrogenação e isomerização com o deslocamento de sua ligação dupla. A readsorção das olefinas modifica a distribuição dos produtos diminuindo o

seu conteúdo e aumentando a porcentagem de parafinas, aumentando assim o peso molar médio dos produtos, fator esse que pode ser vantajoso para a etapa final do processo de FT, o hidrocraqueamento (CLAEYS; SCHULZ, 1999).

Uma das características principais do processo FT está relacionada às condições de operação, sendo a temperatura de vital importância para o processo. Seu aumento pode inibir a ação catalítica e é determinante nos produtos da reação e no tamanho das cadeias carbônicas formadas. Diante disso é possível classificar o processo FT em duas diferentes categorias, HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*) e LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). As principais características dessas duas sínteses estão dispostas no Quadro 4.

Quadro 4 - Condições de Temperatura do Processo FT

	HTFT	LTFT
Faixa de Temperatura	300° - 350°C	200°C - 250°C
Produtos principais	Olefinas e gasolina	Produtos parafínicos como o diesel e SAF
Reatores	Reator de leito fluidizado	Reator de leito fixo Reator de Lama

Fonte: Adaptado de Steynberg e Dry (2004)

Para a reação de FT também podem haver variações dos catalisadores empregados, sendo os de ferro e cobalto os utilizados em maior escala. O catalisador de cobalto possui como vantagens uma maior vida útil, bom comportamento em ambientes de reações exotérmicas como é o caso da SFT, e favorecimento do crescimento em cadeia pela tendência de readsorção de olefinas. Sua maior desvantagem está no seu alto custo. O catalisador de ferro, apesar de ser economicamente acessível, tem a desvantagem de apresentar tendência ao envenenamento em altas temperaturas ao ser utilizado em reator de leito fixo, o que causa o aumento indesejado da formação de metano (LIRA, 2012).

Além da tendência ao envenenamento, catalisadores de ferro são propensos a gerar uma reação secundária na síntese de FT, chamada de WGS (*water gas shift*), ou simplesmente reação de *Shift*. Nessa reação, o monóxido de carbono que deveria reagir com o hidrogênio, se combina com a água formada pelas reações

principais, gerando dióxido de carbono e hidrogênio. Além da inibição da formação dos produtos de interesse, a reação *Shift* é responsável por uma maior geração de GEEs durante o processo, sendo também menos favorável no aspecto ambiental (MARETTO; KRISHNA, 1999).

Diversos estudos são desenvolvidos a fim de determinar condições ótimas para cada catalisador. Além de metais individuais, há a possibilidade de uso de catalisadores bi-metálicos, que tem como objetivo alcançar as melhores condições de atividade, seletividade e estabilidade para a reação (FARIAS, 2012).

Os catalisadores citados possuem diferentes comportamentos ao serem empregados em diferentes reatores e condições de operação. Estudos e simulações explicam o uso de variados tipos de reatores, sendo os reatores de lama e de leito fixo utilizados para a síntese de Fischer-Tropsch em LTFT, sendo eles os mais recomendados para a produção de produtos de maior peso molecular, como é o caso do combustível de aviação. Portanto, esses reatores são de maior interesse do presente trabalho, as características do uso desses dois reatores bem como o comportamento previsto dos catalisadores utilizados em cada uma das situações está detalhada nos itens a seguir.

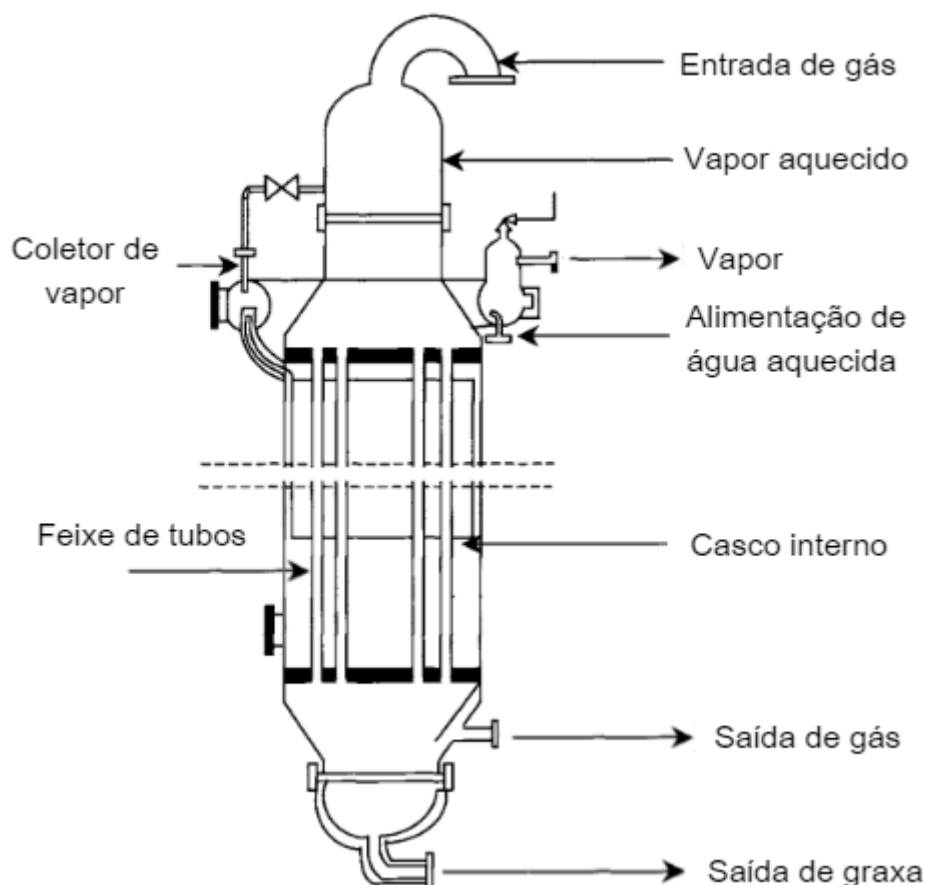
4.4.3 Comparação Entre Reatores de Lama e de Leito Fixo

A maioria dos reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch envolve uma fase líquida e uma gasosa que mantém contato com a fase sólida, o catalisador. Por ser uma reação excessivamente exotérmica, que pode resultar na inibição do catalisador, aumento da produção do gás metano e prejudicar a produção de hidrocarbonetos, os reatores de FT necessitam de um bom controle de temperatura. Os reatores de leito fixo e de lama operam em baixas temperaturas, produzindo hidrocarbonetos de maior peso molecular.

O reator de leito fixo é um bom produtor de parafinas lineares, sendo usualmente perado com catalisador de cobalto, uma vez que os catalisadores de ferro possuem maiores chances de serem desativados pela natureza exotérmica da reação (LIRA, 2012). Os reatores de leito fixo mais comumente utilizados na produção de SAF são os multitubulares, que são alimentados pela parte superior, com resfriamento lateral na sua casca e com catalisadores localizados na parte

interior dos tubos, chamado de leito catalítico. A Figura 8 traz a representação dessa configuração de reator.

Figura 8 - Reator de Leito Fixo Multitubular



Fonte: Adaptado de Steynberg e Dry (2004)

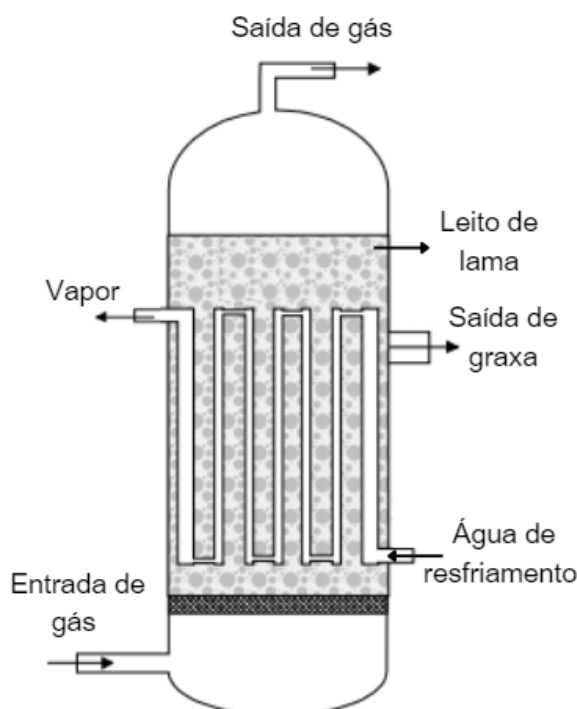
No reator multitubular é comum que ocorra a reciclagem dos gases residuais para aumentar a eficiência da conversão. Outra possibilidade para a melhora na eficiência é a reciclagem de hidrocarbonetos. A fim de controlar a temperatura desse reator, é necessário ter um bom controle do diâmetro dos tubos. No uso de catalisadores de ferro, um diâmetro interno ideal é de até 5 centímetros. Para catalisadores de cobalto, esse diâmetro deve ser ainda menor por conta da sua alta reatividade. Além da possibilidade de contaminação do catalisador de ferro, este ainda possui a desvantagem de ter uma taxa de reação que diminui com o comprimento do leito, fazendo com que apenas parte do leito catalítico opere nas condições ideais de temperatura (STEYBERG; DRY, 2004).

Dentre as desvantagens do uso do reator multitubular pode-se citar a dificuldade de ampliação da escala, por possuir muitos tubos, seu custo de produção aumenta, o que o torna uma alternativa menos favorável economicamente. Como vantagens, tem-se a sua fácil operação e fácil controle de temperatura, possibilitando alta transferência de calor. Barros Júnior (2008), também cita a produção de cadeias de maior peso molecular, mais desejáveis na SFT, diferente dos produtos encontrados em reatores operantes em HTFT, como é o caso do reator de leito fluidizado.

Outra vantagem destacada por Steinberg e Dry (2004) é a facilidade de entendimento do seu funcionamento. Isso se deve ao fato de o desempenho de uma unidade piloto constituída com menor número de tubos e um único reator prever com bastante precisão o comportamento de um reator de igual modelo em maior escala, o que antecipa o comportamento da síntese e os possíveis produtos encontrados, possibilitando a otimização do processo.

Outro reator utilizado na SFT em baixas temperaturas é o leito de lama, também chamado de reator trifásico. Como mostrado na Figura 9, este reator consiste em uma coluna de borbulhamento onde o gás de síntese e a fase líquida são alimentados pelo fundo. O catalisador sólido, a terceira fase, fica suspenso em um sistema líquido composto pelo produto da própria síntese, a cera. Por esse motivo, uma dificuldade de operação encontrada no reator de leito lama na SFT é o desenvolvimento de um sistema que separa o produto e o catalisador ao final do processo. Atualmente, é possível fazer a remoção e a adição de um novo catalisador em linha, permitindo um funcionamento mais duradouro do processo sem a necessidade de um tempo de inatividade, o que não é possível no leito fixo, onde, caso um catalisador seja envenenado e precise ser substituído, isso seria custoso e demorado para o processo.

Nos reatores de leito de lama, a fase líquida é alimentada lentamente de forma que os produtos líquidos formados, as ceras, estejam sempre em contato com os gases borbulhados (BARROS JR, 2008). Se a lama contém grande concentração de catalisador, a viscosidade aumenta rapidamente levando a efeitos negativos para a transferência de massa e de calor, o que prejudica o processo da síntese.

Figura 9 - Reator de Leito de Lama

Fonte: Adaptado de Spath e Dayton (2003)

Em comparação com o reator de leito fixo o reator de lama necessita de quatro vezes menos massa de catalisador, custa apenas 25% do valor quando usados com catalisadores de ferro, a reação em seu interior é mais isotérmica garantindo que possa ser operado em temperaturas mais elevadas se necessário, possui boa troca térmica o que favorece o resfriamento do sistema e não necessita de pausa no processo para substituição de catalisador (STEYBERG; DRY, 2004).

4.5 Outras Rotas

4.5.1 Rota HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*)

A rota HEFA é atualmente a mais utilizada em escala mundial, em 2019 mais de 140 milhões de litros de combustível foram produzidos através desse processo. O primeiro voo abastecido de SAF decolou em 2008 pela companhia aérea britânica *Virgin Atlantic*, sendo a Gol a precursora do seu uso em território nacional no ano de 2013. Em 2016 o aeroporto de Oslo, capital da Noruega, foi o primeiro do mundo a possuir um abastecimento regular pelo SAF produzido a partir do processo HEFA, se

tornando pioneiro e possibilitando o crescimento da produção e uso em escala mundial do produto.

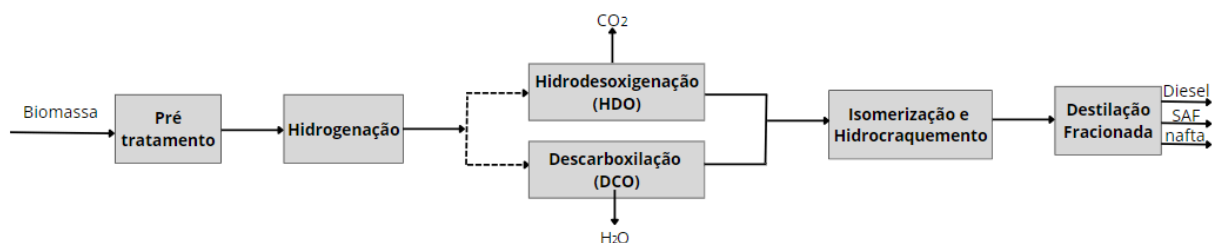
As matérias primas utilizadas no processo incluem gorduras vegetais e animais, que são formados de acilglicerídeos, com predominância de triglicerídeos, e pequenas quantidades de ácidos graxos livres.

A primeira etapa do processo consiste em um pré tratamento, ou seja, na prensagem da biomassa para extração dos óleos, seguida pela hidrogenação das insaturações que visa a quebra de suas ligações duplas. A hidrogenação é favorecida pela alta disponibilidade de moléculas de hidrogênio que facilitam o processo de remoção do oxigênio presente no glicerol, formado por meio da formação de água. Os produtos da hidrogenação são propanos e alcanos lineares que possuem entre 8 e 20 átomos de carbono. Em seguida ocorre a isomerização, etapa responsável por converter os hidrocarbonetos de cadeia linear em moléculas ramificadas, que tem como objetivo a diminuição do ponto de congelamento do produto final (NEULING; KALTSCHMITT, 2014).

Durante a hidrogenação, além da formação do glicerol, há a formação de ácidos graxos livres que pode ser eliminado de duas formas: pelos processos de hidredesoxigenação (HDO) ou descarboxilação (DCO). A principal diferença entre os processos são os produtos e subprodutos obtidos, o HDO produz oxigenados na faixa de 18 átomos de carbono e água, enquanto a DCO produz dióxido de carbono e oxigenados com 18 átomos de carbono. A reação de HDO tem uma demanda nove vezes maior de hidrogênio que a descarboxilação, que ocorre em menores pressões. Os produtos resultantes dessas reações seguem para a etapa de isomerização e para o hidrocraqueamento (PINHEIRO, 2023).

A etapa de hidrocraqueamento pode ocorrer posteriormente ou simultaneamente a etapa de isomerização, ela consiste em um tratamento térmico em temperaturas até 400°C e pressões de até 100 bar em presença de catalisadores. Esta etapa tem como objetivo a quebra de moléculas de hidrocarbonetos longos em frações menores. Quando realizada junto às reações de isomerização o processo recebe o nome de hidroprocessamento, o hidroprocessamento engloba ainda a desoxigenação dos ácidos presentes na mistura. Por fim, o produto passa por uma separação através do processo de destilação fracionada para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene. A Figura 10 apresenta o diagrama de blocos do processo HEFA:

Figura 10 - Diagrama de blocos do processo HEFA



Fonte: Autoria própria

Apesar de atualmente ser o combustível sustentável de aviação mais utilizado em âmbito mundial, a rota HEFA tem apenas 13% do volume final do seu produto correspondente a faixa do querosene de aviação. A maior parte do produto obtido, cerca de 68%, está na faixa do óleo diesel renovável. Estudos estão sendo produzidos procurando possibilidades de aumentar o rendimento de produção de SAF, uma opção é o uso de óleos vegetais com cadeias graxas menores como matéria prima. Outra desvantagem deste processo é a formação em grande quantidade de compostos ciclo parafínicos e aromáticos, que além de diminuir a eficiência da combustão, desencadeiam uma maior produção de gases tóxicos e materiais particulados que são prejudiciais à saúde e podem causar danos às turbinas.

A maior dificuldade deste processo é a obtenção de sua matéria prima, que além de possuir alto custo, compete com a demanda do setor alimentício. Neste sentido surge a possibilidade do uso de óleos e gorduras residuais, como é o caso do óleo de fritura ou gorduras animais provenientes de frigoríficos, que não são comercializados para alimentação. Há ainda estudos que procuram outras possibilidades para a substituição da matéria prima, como por exemplo, o uso de óleos não comestíveis sendo o óleo de mamona uma possibilidade, ou ainda o uso de óleos de microalgas.

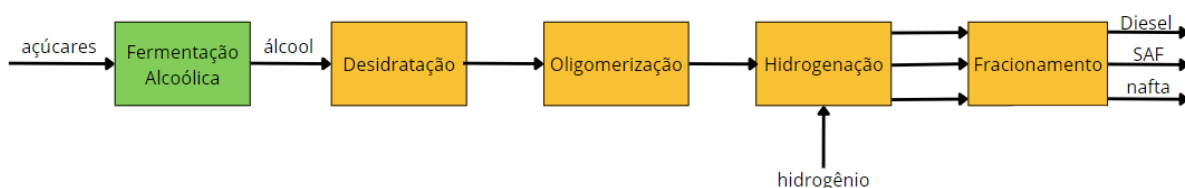
O processo HC-HEFA foi aprovado como rota adicional em 2020 pela ASTM. Essa rota utiliza da microalga *Botryococcus braunii* na sua síntese, além de pequenas diferenças no processo de produção a rota HEFA tradicional possui a vantagem de maior potencial permitido na mistura com o QAV (PRAUCHNER, 2022).

4.5.2 Rota ATJ (*Alcohol to Jet*)

A rota ATJ tem como matéria prima álcoois, como o etanol, butanol, isobutanol e metano. O álcool pode ser produzido a partir da biomassa, em processos semelhantes aos da rota FT como a gaseificação, a pirólise, e a fermentação, sendo a última mais comumente utilizada em tecnologias *alcohol-to-jet*.

A matéria prima de maior relevância nesta rota é o etanol. Convertido em combustível de aviação ao passar por quatro etapas: desidratação, oligomerização, hidrogenação e fracionamento. A Figura 11 representa o fluxograma simplificado deste processo.

Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo ATJ



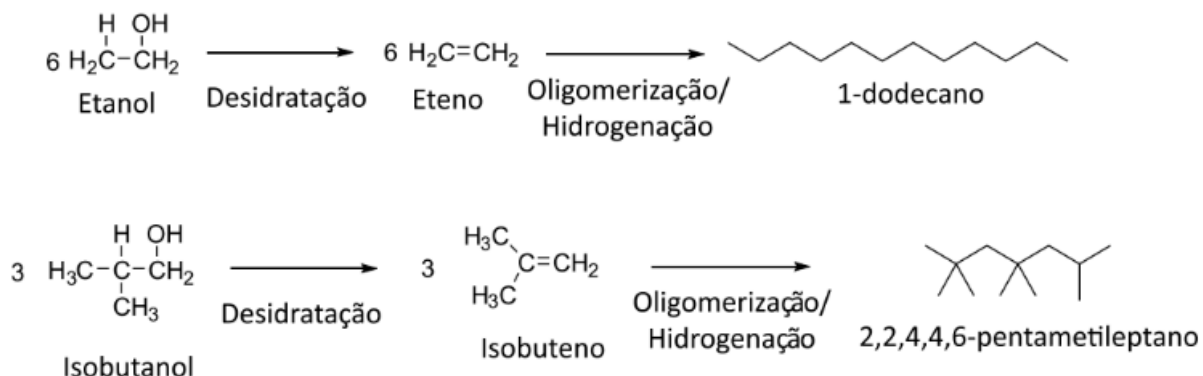
Fonte: Adaptado de Neuling e Kaltschmitt (2014)

A etapa de desidratação é responsável em transformar o álcool em alqueno, em uma reação catalisada por ácido em temperaturas entre 170°C a 200°C. Posteriormente ocorre a oligomerização, uma reação de adição em cadeia que tem como objetivo a formação de cadeias mais longas. A hidrogenação dá origem a uma mistura de alcenos lineares a partir do hidrocessamento que é seguido pela etapa final de fracionamento.

O processo via ATJ apresenta um maior rendimento percentual em relação à rota HEFA, com o produto final composto 48% por querosene. A vantagem de sua produção consiste em ser um processo simples, com etapas bem conhecidas na indústria. Porém, ao se usar o etanol como matéria prima, as moléculas finais obtidas são em sua maioria lineares o que diminui suas propriedades a frio. Uma forma de contornar esse problema é com a utilização do isobutanol, capaz de formar cadeias ramificadas, que possuem ponto de congelamento de até -84°C, uma vantagem em comparação com o ATJ produzido através do etanol que possui ponto de congelamento de -9,6°C, incapaz de suportar as altitudes elevadas e

temperaturas baixas alcançadas pelos aviões (PRAUCHNER, 2022). A Figura 12 apresenta uma comparação entre os processos realizados com etanol e isobutanol.

Figura 12 - Reações de obtenção de parafinas a partir do processo ATJ utilizando etanol e isobutanol.



Fonte: Adaptado de Prauchner (2022)

Outro álcool que pode ser utilizado para produzir combustíveis pela tecnologia ATJ é o metanol, a sua conversão em combustíveis se dá a partir de uma tecnologia desenvolvida pela ExxonMobil. Esse processo ocorre em três reações principais: a reação de Metanol Para Olefinas (MTO), fracionamento de olefinas e finalmente a reação de Olefina em Gasolina/Destilado da Mobil (MOGD). Os principais produtos dessa conversão são a gasolina e destilados, a desvantagem desse processo é que esses produtos não se encontram na faixa do querosene de aviação, sendo esse alcançado em maior proporção pela rota de oligomerização de etanol e isobutano (NG *et al*, 2021).

Uma vantagem dessa rota é a flexibilidade logística que possibilita que a produção do álcool e do combustível de aviação sejam desenvolvidas em localidades diferentes, tendo apenas a necessidade do transporte da matéria prima líquida. A maior dificuldade para a implementação em grande escala da rota ATJ, entretanto, se dá por motivos econômicos. Sendo o isobutanol amplamente empregado na indústria química e o etanol utilizado como combustível de transporte automobilístico, há pouco interesse em desenvolver um longo processo de tratamento destes álcoois para outros fins, por aumentar o seu custo de produção.

4.6 Comparação de Diferentes Rotas e Matérias-Primas Com Foco Nos Aspectos Ambientais

Como descrito nas rotas de produção de SAF, diversas matérias primas podem ser utilizadas. Para o processo FT existe a possibilidade de produção de querosene de aviação a partir do gás natural, do carvão e da biomassa, sendo a última alternativa a única renovável. Segundo Gutiérrez *et al.* (2017), a eficiência energética do combustível proveniente de FT utilizando biomassa pode chegar a 77%, sendo maior que a eficiência dos processos que utilizam carvão e gás natural que alcançam apenas 64% e 68% respectivamente. Outra vantagem da utilização da biomassa como matéria prima do gás de síntese é sua menor emissão de CO₂ durante o ciclo completo de produção. Prauchner *et al.* (2022) e Wei e Liu (2019), defendem que o processo utilizando o carvão pode emitir mais que o dobro de GEE do que o processo utilizando o petróleo como fonte. A diminuição da emissão dessas partículas tem um impacto positivo na qualidade do ar em torno dos aeroportos que utilizam esses biocombustíveis.

Comparado ao combustível de aviação padrão, derivado de combustíveis fósseis, derivados do carvão tem emissões de GEEs até 10% superiores, já o processo de FT derivado da biomassa tem emissões até 95% menores (WANG; TAO, 2016). Considerando as desvantagens ambientais do SAF produzido com gás de síntese derivado de fontes como o carvão e o gás natural, o estudo da viabilidade ambiental e econômica do presente trabalho leva em conta apenas o processo de FT a partir da biomassa.

A biomassa pode ser produzida por diferentes matérias primas e processos, alguns exemplos utilizados para produção de combustível são: culturas alimentares (cana de açúcar, soja, trigo, milho), resíduos sólidos urbanos (RSU), óleo de cozinha usado, resíduos florestais, resíduos de madeira, resíduos agrícolas como a palha de milho e culturas energéticas que são oleaginosas não consumíveis como as algas e óleo de camelina. O Quadro 5 evidencia as vantagens e desvantagens de cada uma dessas matérias primas bem como as rotas em que podem ser empregadas.

Quadro 5 - Matérias Primas de Biomassa

Matéria prima	Rotas	Vantagens	Desvantagens
Culturas alimentares (cana, milho, soja, trigo)	FT HEFA ATJ	- Facilidade de cultivo	- Competição e aumento de preços dos alimentos - Mudança indireta do uso da terra
Óleo de cozinha usado	HEFA	- Custos baixos - Amplamente disponível	- Em utilização para produção de biocombustíveis, gerando competição
RSU	FT	- Utilização de resíduos que seriam deixados em aterros ou incinerados	- Formação de coque na gaseificação; - Disponibilidade insuficiente para produção em larga escala; - Necessidade de pré tratamento.
Resíduos florestais	FT ATJ	- Menor concorrência de matéria prima com biocombustíveis	- Elevado custo de transporte entre as áreas florestais e de produção
Resíduos de madeira	FT ATJ	- Matéria prima pouco explorada, não há concorrência - Produção durante todo o ano	- Elevado custo de transporte e separação
Resíduos agrícolas (Palha de milho)	FT ATJ	- Não compete com o setor alimentício - Baixo teor de contaminantes - Facilidade de extração de açúcares	- Produção sazonal - Elevado custo de armazenagem e transporte
Culturas energéticas (Camelina e algas)	FT HEFA ATJ	- Podem ser plantadas em rotação com as culturas alimentares - Algas: não competem por território agrícola	- Dificuldades de expansão - Investimentos ainda baixos

Fonte: Adaptado de NG *et al.* (2021)

Ao se comparar as emissões de gases poluentes entre diferentes fontes é necessário considerar-se não apenas as emissões durante a combustão do combustível, mas sim durante todo o seu ciclo de produção. Uma avaliação do ciclo

de vida (ACV) envolve o cultivo, colheita e transporte da matéria prima, alterações no uso da terra e agricultura, armazenamento, transporte, produção industrial, distribuição e também a combustão do produto final (WEI; LIU, 2019).

A Agência da União Europeia Para Segurança de Aviação, EASA (*European Union Aviation Safety Agency*), considera que as emissões provenientes da combustão de biocombustíveis podem ser consideradas nulas. Isso se deve ao fato da biomassa absorver CO₂ que posteriormente é liberado durante a combustão. Considerando a ACV as emissões não compensadas pela produção da biomassa, ou seja, a parcela de emissão de CO₂ proveniente das fases de colheita, transporte e distribuição, constitui a diferença entre a emissão de QAV e de SAF de biomassa, chamado de potencial de poupança de GEE.

O cálculo do potencial de poupança, além de considerar todo o ciclo de vida de produção do combustível, divide suas emissões por produto final. O Quadro 6 traz os dados de potencial de poupança de GEEs das rotas de SAF em comparação com a emissão proveniente do combustível de aviação fóssil. As comparações são feitas em relação ao referencial estabelecido pela ICAO para emissão de dióxido de carbono do combustível de aviação convencional, de 89g CO₂/MJ.

É necessário notar que apesar da menor emissão de gases poluentes por combustíveis produzidos da biomassa, estes podem causar problemas ambientais adversos. Efeitos indiretos da produção e utilização de SAF também devem ser levados em consideração, um exemplo desses efeitos é a mudança indireta do uso da terra.

Áreas agrícolas para produção de biomassa de culturas vegetais como a cana e o milho, podem competir com áreas de outros produtos agrícolas e pastagens além de possibilitar o desmatamento de florestas. A conversão de terras com alta biodiversidade para agricultura de biomassa pode liberar alto volume de CO₂, volume esse que o cultivo da biomassa não é capaz de absorver completamente durante o seu crescimento. Além da disputa de terras, outro efeito adverso a ser considerado é a competição de produtos entre o mercado de combustíveis e o alimentício, que pode gerar um aumento de preço dos alimentos de consumo (EASA, 2019).

Quadro 6 - Potencial de Poupança de GEE

Rota	Matéria prima	Potencial de economia de emissões de CO₂ (Em comparação com a emissão por combustíveis fósseis)
FT	Resíduo florestal	88%
	RSU	68%
	Culturas energéticas herbáceas	87%
	Culturas lenhosas de curta duração	81%
	Resíduo agrícola	89 - 94%
HEFA	Óleo de cozinha usado	85%
	Soja	53%
	Óleo de palma	29 - 62%
	Camelita	54%
	Canola	48%
	Resíduo de gordura animal	78%
ATJ (etanol)	Cana de açúcar	69%
	Milho	26%
ATJ (isobutanol)	Resíduos agrícola e florestal	71 - 74%
	Cultura energética - Capim	66%
	Cana de açúcar	69%
	Milho	54%

Fonte: Adaptado de EASA. (2019)

Além da preocupação com emissões de GEE é necessário se considerar outros fatores para determinar a viabilidade ambiental dessas rotas, como o abastecimento de água para produção, qualidade do solo e processos como a eutrofização também devem ser levados em consideração. Dentre as biomassas consideradas a cana de açúcar é a que apresenta maior impacto na eutrofização.

Outro fator ambiental muito importante a ser destacado é a quantidade de enxofre presente no querosene de aviação produzido por cada uma dessas rotas. O enxofre é bastante presente em combustíveis fósseis e sua queima é prejudicial à saúde e ao meio ambiente, nesse sentido a rota FT é mais recomendada devido a quantidade mínima de aromáticos presente em sua composição, o que consequentemente resulta em um nível baixo de enxofre.

Por fim, é necessário avaliar a disponibilidade das matérias primas entre diferentes regiões do mundo. É importante que ao escolher uma rota de produção se leve em conta os recursos disponíveis, que precisam estar de acordo com o clima de cada região e com as normas locais de produção. Um estudo realizado pela IATA determinou as principais biomassas para a produção de SAF e aquelas que são mais relevantes para o uso de diferentes tecnologias, bem como as regiões com maior potencial de abastecimento dessas biomassas por país.

Para o processo FT foi estabelecido que resíduos florestais, resíduos agrícolas e RSU são matérias primas relevantes a serem exploradas. Além disso, os dados demonstraram que o Brasil tem grande potencial de abastecimento para biomassas oriundas de cultivo agrícola, devido às suas condições climáticas e território disponível. Além de sua alta capacidade agrícola, o Brasil se encontra entre os países de maior potencial técnico de produção de madeira e resíduos florestais, sendo importante ressaltar que combustíveis sustentáveis de aviação estão sujeitos a diferentes normas e legislações que proíbem o uso de florestas primárias como fonte de matéria prima para a produção de SAF.

Segundo alguns estudos o Brasil tem a capacidade de produzir mais de 87 milhões de metros cúbicos de resíduo florestal por ano (Bortolin *et al.*; 2012). Considerando a densidade desses resíduos e a eficiência média do processo FT, isso seria equivalente à produção anual de 3,07 milhões de metros cúbicos de SAV, suprimindo até 50% da demanda nacional do combustível.

4.7 Comparação de Diferentes Rotas e Matérias-Primas Com Foco Na Viabilidade Econômica

Para que os combustíveis sustentáveis de aviação sejam amplamente utilizados é necessário que os mesmos tenham preços competitivos. Mesmo com as

vantagens ambientais de diminuição de gases poluentes e descarbonização do sistema de transporte, os custos ainda são uma barreira a ser superada no aumento de escala de sua produção. Em 2015 a Associação Internacional de Transporte Aéreo, IATA (*Internacional Air Transport Association*), estimou que os custos de um lote de SAF eram até 8 vezes mais caros em comparação com o combustível de aviação fóssil, sendo os valores para a produção de SAF entre USA\$2/L e USA\$7/L e de QAV apenas USA\$0,80/L.

Com o desenvolvimento de tecnologias, otimização na produção e no uso de matérias primas é esperado que o custo de produção de SAF se torne mais atrativo e competitivo. A Figura 13 evidencia como com o passar do tempo e otimização dos processos de produção a diferença dos valores de combustíveis diminuiu. Nos anos de 2020, 2021 e 2022 a razão entre o custo de produção de SAF em relação ao QAV convencional foi de 3,87, 3,49 e 2,23, respectivamente, proporções muito mais atrativas se comparadas com as estimativas de 2015 e que garantem um maior espaço aos combustíveis sustentáveis no transporte aéreo.

Figura 13 - Evolução dos Preços de Combustível de Aviação

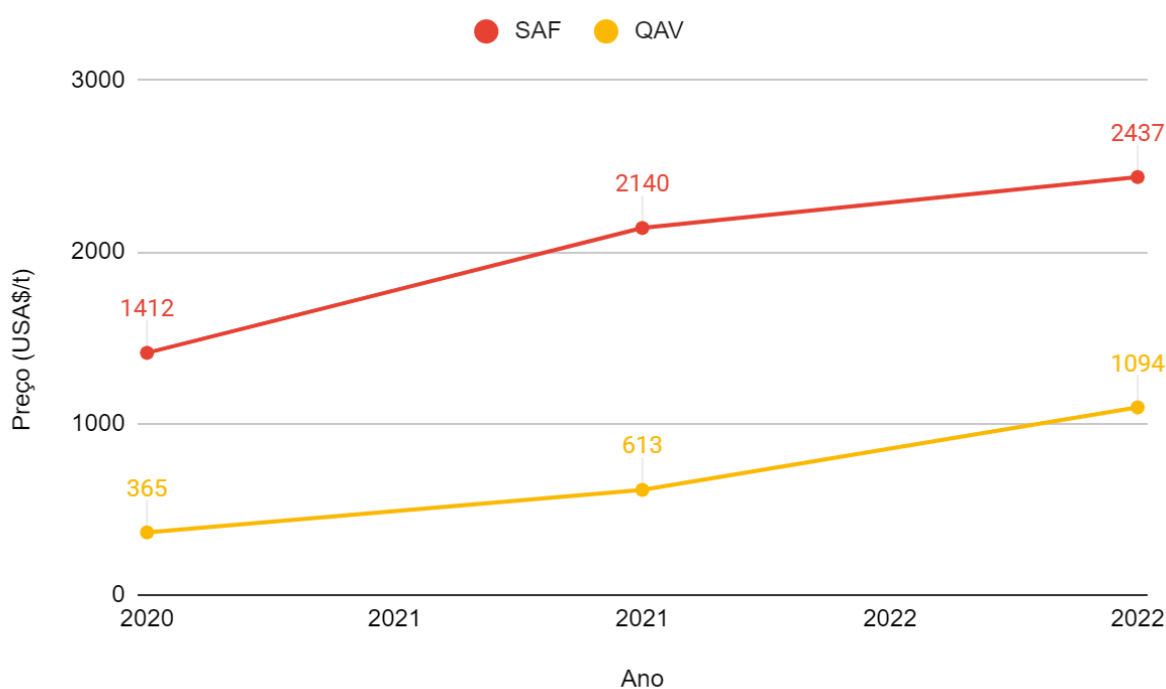


Figura 7: Adaptado de IATA (2023)

Em 2023 foi estimado que os gastos com combustíveis representam 32% dos custos operacionais de companhias aéreas. O aumento dos preços dos combustíveis fósseis motivado pela guerra do Oriente Médio, representa um risco à estabilidade dos preços do petróleo e seus derivados. Dados de dezembro de 2023 estimaram o preço do petróleo bruto em USA\$85/barril e de combustível de aviação de USA\$113/barril (S&P GLOBAL, 2023). Considerando a capacidade de um barril de petróleo em 158 litros, tem-se o valor do combustível de aviação atualizado em USA\$0,71/L.

A fim de diminuir os custos de produção do combustível sustentável de aviação é necessário entender os principais fatores que o influenciam. As matérias primas representam uma grande parcela dos custos totais de produção, sendo que essa porcentagem varia de acordo com a rota utilizada. Normalmente a participação nos custos da matéria prima é mais elevada para a rota HEFA, estando entre 15% a 60%, e mais baixa para FT onde a matéria prima é responsável por até 35% dos custos totais (NG, 2021).

O valor mínimo de venda de combustível de aviação, MJSP (*Minimum Jet Fuel Selling Price*), determina o ponto de equilíbrio dos custos de produção do combustível para que não haja prejuízo na sua comercialização. Quanto menor o MJSP mais baixo é considerado o investimento de produção e mais competitivo é o preço de venda do produto. Ng *et al* (2019) e Wei *et al* (2021), estudaram profundamente os custos de produção de diversas rotas de SAF utilizando a biomassa como matéria prima. A fim de comparar o custo mínimo de venda desses combustíveis de aviação com os valores atuais de comercialização de combustíveis fósseis, os valores por eles encontrados foram recalculados considerando a inflação acumulada entre os anos de suas pesquisas e o ano de 2022, último ano completo até a data do presente trabalho.

O Quadro 7 traz o valor mínimo de venda do combustível de aviação a partir de diferentes rotas e matérias primas, considerando o seu valor atualizado.

É possível perceber que os maiores custos de produção estão atrelados a biomassas derivadas de culturas energéticas, resíduos agrícolas e culturas alimentares como a cana de açúcar e o milho. Culturas energéticas, principalmente as que utilizam algas para geração de biomassa, ainda estão em fase de desenvolvimento. Além disso, por ser uma rota alternativa aprovada recentemente,

ainda passa por processos de otimização e redução de custo, o que explica o seu preço tão discrepante em relação a outras tecnologias.

Rotas que utilizam resíduos agrícolas e culturas alimentícias têm como maior motivador do seu preço elevado a alta concorrência por essas matérias primas, sendo utilizadas também no setor alimentício, na indústria química e para a produção de combustíveis rodoviários.

Quadro 7 - Valor Mínimo de Venda de Combustível de Aviação Para Diferentes Rotas de Produção

Rota	Matéria prima	MJSP (USA\$/gal)	Ano base	Fonte	MJSP Corrigido (USA\$/gal)
FT	Resíduos florestais	0,92	2016	Ng <i>et al.</i>	6,27
	RSU	1,53	2019	Ng <i>et al.</i>	6,25
	Resíduos agrícolas	1,98	2019	Ng <i>et al.</i>	8,09
	Culturas energéticas	2,15	2019	Ng <i>et al.</i>	8,78
HEFA	Óleo de camelina	1,63 - 4,62	2019	Ng <i>et al.</i>	1,70 - 4,84
	Óleo de soja	3,82 - 4,73	2019	Wei <i>et al.</i>	3,99 - 4,59
	Óleo de cozinha usado	2,36 - 4,73	2019	Wei <i>et al.</i>	2,47 - 4,95
	Algas (HC-HEFA)	31,98	2018	Wei <i>et al.</i>	39,76
ATJ (etanol)	Milho	1,86	2019	Ng <i>et al.</i>	7,59
	Cana de açúcar	1,86	2,19	Ng <i>et al.</i>	7,59
	Resíduos agrícolas	2,71	2019	Ng <i>et al.</i>	11,07
ATJ (isobutanol)	Palha de milho	11,66	2013	Ng <i>et al.</i>	13,61
	Lascas de madeira	3,06	2017	Ng <i>et al.</i>	3,44

Fonte: Autoria Própria (2023)

Ao analisar apenas os preços da rota FT temos que sua média de MJSP é de USA\$2,019/L, quase três vezes o valor encontrado para o preço do combustível de aviação tradicional. A etapa de gaseificação e pré tratamento, que incluem a limpeza de gases e retirada de impurezas, é um dos principais fatores que encarecem a produção através dessa rota, outro fator é o transporte de longa distância para

biomassas derivadas de resíduos agrícolas e florestais. Em comparação com outras matérias primas utilizadas no processo FT, a biomassa é o processo de maior custo, sendo entre 15% a 37% mais caro que processos que utilizam o carvão como matéria prima para o gás de síntese (WANG TAO, 2016).

5. DISCUSSÃO

A seleção de matérias primas e tecnologias para a produção de SAF deve ser baseada em aspectos econômicos e ambientais, a viabilidade econômica de uma rota por ser mais barata e possibilitar sua escalabilidade não pode ser justificada se não estabelecer critérios ambientais diretamente ligados com a diminuição de emissões de gases poluentes e alternativas sustentáveis.

Para uma rota ser viabilizada para a substituição de combustíveis fósseis é importante que as vantagens ambientais estejam interligadas com vantagens econômicas, mesmo que todos os processos atualmente disponíveis para combustíveis sustentáveis sejam ainda mais caros que a rota tradicional.

Nesse sentido, ao analisar as matérias primas disponíveis para o processo de Fischer-Tropsch tem-se que as tecnologias GTL e CTL são mais baratas principalmente por conta da etapa de purificação que o processo de gaseificação da biomassa demanda. Pelo aspecto exclusivamente econômico o uso de gás natural e carvão como fonte do gás de síntese seria mais vantajoso. Porém suas produções desencadeiam maiores emissões de gases poluentes como o dióxido de carbono, emissões essas que podem até ser superiores ao uso de combustível de aviação derivado de fontes fósseis, o que torna o seu uso como combustível sustentável pouco eficiente.

A rota FT derivada da biomassa além de possuir menor emissão de gases poluentes é a única das três que tem a capacidade de anular parte das próprias emissões, a biomassa é capaz de absorver GEEs durante o seu cultivo, como é o caso do dióxido de carbono, o que faz com que essa matéria prima seja a escolha mais sustentável.

Combustíveis de aviação derivados de fontes renováveis, como é o caso da biomassa, tem o potencial de reduzir em até 94% as emissões de CO₂ em comparação com o querosene fóssil. Isso faz com que o processo de FT seja considerado viável no âmbito ambiental, já que essas emissões levam em conta não apenas a combustão desses combustíveis, mas todo o seu ciclo de vida, já considerando as emissões provenientes do seu transporte e produção.

Como a biomassa também é utilizada em outras rotas de produção de SAF é necessário comparar essas diferentes tecnologias para entender em quais casos o processo escolhido é mais conveniente.

Ao comparar o potencial de redução de emissão de CO₂ a rota FT é superior em relação à ATJ. As matérias primas utilizadas na tecnologia ATJ tem potencial de reduzir apenas 60% das emissões, enquanto o processo FT pode reduzir mais de 80%, a única matéria prima com potenciais mais baixos nessa tecnologia é o RSU.

Além das emissões de CO₂ serem superiores no processo ATJ, esse tem como matéria prima produtos que possuem grande concorrência de mercado. O etanol é utilizado para a produção de combustíveis automobilístico e o isobutanol já é empregado em diversos processos químicos.

As culturas agrícolas utilizadas para a fermentação de álcool também são responsáveis por mudanças indiretas no uso de terras agrícolas, que podem causar efeitos negativos para o meio ambiente como desmatamento, liberação de dióxido de carbono e causar alterações na biodiversidade das áreas afetadas.

Ao analisar o processo HEFA é possível determinar que as melhores opções de biomassa no aspecto ambiental são o óleo de cozinha usado e resíduos de gordura animal, porém essas alternativas também concorrem com as tecnologias já empregadas para a produção de biocombustíveis. Culturas energéticas como a camelina e algas possuem MJSP mais alto o que torna essa escolha menos interessante também do ponto de vista econômico.

Essa rota possui potencial de redução de dióxido de carbono com taxas altas que podem se equiparar com processos da rota FT. Porém como desvantagem o processo HEFA produz uma maior proporção de aromáticos, responsáveis pela liberação de enxofre, além de possuir conversão em querosene baixa comparada aos dois outros processos.

A rota HEFA é o processo com menor custo de produção, isso se deve ao fato de ser a única atualmente utilizada já em escala comercial. Para que o processo de Fischer-Tropsch também seja viável economicamente é necessário entender a fundo os fatores que influenciam nos seus custos de produção e que possuem possibilidade de otimização.

Para a diminuição do custo com matérias primas o entendimento sobre os tipos de biomassa são fundamentais. A concorrência por culturas alimentares torna seu preço pouco competitivo, porém os resíduos de agricultura e resíduos florestais não possuem concorrência e são disponíveis em abundância em território brasileiro, além de possibilitarem a produção de metade de todo o combustível de aviação utilizado no país .

Para a escolha de condições de produção o uso do catalisador de ferro possui valores mais acessíveis, mas não justificáveis por ser facilmente envenenado necessitando de reposição e tender a reação de *shift* produzindo CO₂, o que anula parte das vantagens ambientais do processo de produção de SAF.

O reator de lama possui custos mais baixos em comparação com o de leito fixo, não apenas por ter uma instalação mais barata mas por possibilitar a troca de catalisadores durante o processo não necessitando de tempo de inatividade, para o uso de reatores de leito fixo a troca de catalisador é mais demorada e também mais custosa.

Independente do catalisador e do reator utilizado a síntese de Fischer-Tropsch, para a produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação é favorecida em temperaturas mais baixas, o uso de temperaturas mais brandas é uma vantagem por ser menos custosa. Outra possibilidade de otimização do processo é a realimentação de olefinas, o investimento em adaptação do sistema que possibilite essa realimentação é justificado pensando na taxa de retorno a longo prazo por favorecer a produção de produtos economicamente favoráveis.

Outra forma de diminuir os custos de produção é o investimento em pesquisas e estudos dos mecanismos de gaseificação e de conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos.

A gaseificação por ocorrer em temperaturas muito altas está diretamente ligada com os custos envolvidos no processo. Porém a SFT é uma reação bastante exotérmica, o calor gerado pode ser bem utilizado em integrações energéticas para o próprio processo na etapa de tratamento da biomassa. Desenvolver tecnologias que possibilitem essa integração é fundamental para a produção do combustível de aviação com valores mais atrativos. No caso dos mecanismos de polimerização da síntese, os mesmo ainda apresentam dúvidas e poucos estudos que determinem com precisão a formação de hidrocarbonetos nas faixas desejadas e com menor teor de olefinas, por isso se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias que descrevem melhor o processo bem como o seu controle, viabilizando a produção de produtos dentro das especificações desejadas.

Por fim, políticas públicas de apoio à produção de processos sustentáveis são necessárias para que o combustível de aviação alternativo seja escalado mais rapidamente, o apoio pode ser na forma de recursos para a exploração e otimização

do processo ou até mesmo determinar um uso mínimo desses combustíveis incentivando sua comercialização.

6. CONCLUSÃO

Diante do exposto conclui-se que o processo de Fischer-Tropsch como rota de produção de combustível de aviação sustentável é viável no âmbito ambiental e econômico porém ainda necessitam de esforços para aprimoramento.

No âmbito ambiental o processo possibilita grande diminuição na emissão de gases poluentes, além de ser o processo com menor produção de enxofre entre as rotas sustentáveis analisadas. A escolha da biomassa para o uso na tecnologia BTL tem grande influência no impacto ambiental da produção de combustíveis líquidos e devem ser determinados levando em consideração a concorrência de mercado existente e vantagens regionais de obtenção dessas matérias primas.

Melhorias ainda podem ser feitas para uma maior viabilidade econômica do processo FT que possibilite o seu aumento de escala, etapas como gaseificação e purificação da matéria prima são custosas e necessitam de investimentos em melhorias como integração energética com o calor liberado pela síntese. Outra possibilidade de diminuição de custos está no estabelecimento de políticas públicas que incentivem a produção de combustíveis sustentáveis.

Para a continuidade ao estudo aqui realizado cita-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de uma análise mais profunda acerca de políticas públicas no Brasil e no mundo que incentivem a produção de combustíveis alternativos para aviação;
- Comparação de emissões de poluentes e de custos entre os reatores de lama e de leito fixo no uso do processo FT, fazendo uma análise econômica para essas duas possibilidades;
- Discussão da integração dos processos de produção de combustíveis sustentáveis de aviação com outros processos industriais como forma de diminuição de custos com transporte e distribuição.

REFERÊNCIAS

ANAC - AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL. **Anuário de transporte aéreo**. Ministério da Infraestrutura, Brasília, DF. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/dados-e-estatisticas/mercado-do-transporte-aereo/panorama-do-mercado/anuario-transporte-aereo>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

ANAC - AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL. **Inventário nacional de emissões atmosféricas da aviação civil - 2019**. 2019. Brasília, DF. 2022. Disponível em: https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/meio-ambiente/arquivos/inventario-nacional-de-emissoes_v6.pdf. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados estatísticos**. Ministério de Minas e Energia, Brasília, DF, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dadosestatisticos>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Painel Dinâmico: Preço de combustíveis, derivados de Petróleo e Biodiesel**. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiMGM0NDhhMTUtMjQwZi00N2RlLTk1M2UyjkxZTIkNzM1YzE5IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTtytNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9>. Acesso em: 11 de dezembro 2023.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº. 856, de 22 de outubro de 2021**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-856-de-22-de-outubro-de-2021-%20354349404>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

ATAG - AIR TRANSPORT ACTION GROUP. **Facts & Figures**. Suíça. 2023. Disponível em: <https://atag.org/facts-figures/>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

ATAG - AIR TRANSPORT ACTION GROUP. **Beginner's guide to sustainable aviation fuel**. Ed. 4, Geneva, Suíça, 2023. Disponível em: <https://aviationbenefits.org/media/168027/atag-beginners-guide-to-saf-edition-2023.pdf>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

BARQUETTE, A. V. **Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Departamento de Engenharia Industrial PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2008.

BARROS JÚNIOR, A. F. **Modelagem e simulação da síntese de Fischer-Tropsch em reator tubular de leito fixo com catalisador de ferro**. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

BLAKEY, S.; RYE, L.; WILSON, C. W. **Aviation gas turbine alternative fuels: A review**. Proceedings of the combustion institute, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 2863–2885, 2011.

BORTOLIN *et al.* **Estimativa da Geração de Resíduos Florestais do Brasil**. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

CALLARI, R. **Produção de óleo diesel limpo a partir do gás natural: estudo de viabilidade técnico-econômica para a instalação de uma planta GTL (gas-to-liquids) no Brasil**. 2007. Dissertação (Mestrado em Energia) - Energia, University of São Paulo, São Paulo, 2007. doi:10.11606/D.86.2007.tde-24042007-185230. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-24042007-185230/pt-br.php>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

CLAEYS, M.; SHULZ, H.; HARMS, S. **Effect os water partial pressure on steady state fischer-tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst.** Studies in a surface science and catalysis, v. 107, p. 193-200, 1997.

EASA. **European Aviation Environmental Report.** 2019. Disponível em: https://www.easa.europa.eu/eco/sites/default/files/2021-09/219473_EASA_EAER_2019_WEB_HI-RES_190311.pdf. Acesso em: 17 de dezembro de 2023.

FARIAS, F. E. M. **Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores bimetálicos de Fe/Co dopados com K e Cu.** 2012. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

GIL, Antônio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa.** São Paulo: Atlas, 2009.

GUTIÉRREZ, F.I., *et al.* **A review on the production processes of renewable jet fuel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 79, 2017, Pages 709-729, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>.

IATA. **Chart of the week.** 1 de setembro de 2023. Disponível em: <https://www.iata.org/en/iata-repository/publications/economic-reports/sustainable-aviation-fuel-output-increases-but-volumes-still-low/>. Acesso em: 17 de dezembro de 2023.

IATA. **Sustainable Aviation Fuel Roadmap.** 2015. Montreal - Geneva. Disponível em: <https://www.iata.org/contentassets/d13875e9ed784f75bac90f000760e998/safr-1-2015.pdf>. Acesso em: 17 de dezembro de 2023.

IATA. **Oil and Jet Fuel Prices.** 2023. Disponível em: <https://www.iata.org/en/iata-repository/pressroom/fact-sheets/fact-sheet---fuel/>. Acesso em: 17 de dezembro de 2023.

LIRA, R. L. T. C. **Análise e otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos via a reação de Fischer Tropsch por meio da tecnologia Gas to Liquid (GTL).**

Recife, 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - UFPE, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Recife, 2012.

Maretto, C.; KRISHNA, R. **Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis**. *Catalysis Today*, V. 52, Issues 2–3, p. 279-289, 1999. ISSN 0920-5861, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00082-6).

NEULING, U., KALTSCHMITT, M. Neuling, Ulf & Martin, Kaltschmitt. Conversion routes for production of biokerosene — status and assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2014. doi: 10.1007/s13399-014-0154-2. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/269290472_Conversion_routes_for_production_of_biokerosene-status_and_assessment. Acesso em: 17 de dezembro de 2023.

NG, K,S; *et al.* **Global biorenewable development strategies for sustainable aviation fuel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 150,2021. ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111502>.

OVERRET, M. J., *et al.* **Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer–Tropsch synthesis**. *Coordination Chemistry Reviews*. V. 206-207. 2000.

PETROBRÁS. **Querosene de Aviação: Informações Técnicas**. 2021. Disponível em: <https://dev.hotsitespetrobras.com.br/data/files/00/93/BE/3C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/informacoes-tecnicas-qav.pdf>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

PINHEIRO, M. L. **Produção de bioquerosene de aviação: uma análise comparativa de diferentes processos tecnológicos**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

PRAUCHNER, M. J. *et al.* **Combustíveis Hidrocarbônicos Alternativos, com ênfase para os combustíveis sustentáveis para aviação**. *Revista virtual de química*. v. 15, 2022. Disponível em:

<https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v15n3a11.pdf> . Acesso em 11 de dezembro de 2023.

RBS. ***Descarbonising aviation: the sustainable way forward***. 2020. Disponível em: <https://rsb.org/wp-content/uploads/2020/06/RSB-Alternative-Aviation-Fuels-A-Sustainable-Future-is-Taking-Off.pdf> . Acesso em 11 de dezembro de 2023.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. ***Kinetic modelling of fisher-tropsch product distributions***. *Applied catalysis a-general*, v. 186, p. 91-107, 1999.

SEVERINO, Antônio Joaquim. **Metodologia do trabalho científico**. 21. ed. São Paulo: Cortez, 2001.

S&P GLOBAL. ***Commodity Insights - Jet Fuel Prices***. 2023. Disponível em: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/oil/refined-products/jetfuel>. Acesso em : 17 de dezembro de 2023.

SPATH, P.L; DAYTON, D.C. ***Preliminary Screening - Technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass - derived syngas***. National Renewable Energy Laboratory, p. 107-106, 2003.

STEYNBERG, A.; DRY, M. ***Fischer-Tropsch Technology***. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, v. 152, África do Sul, 2004.

VAN DER LAAN, G.; BEENACKERS, A.A.C.M. ***Kinetics and selectivity of the fisher-tropsch synthesis: a literature review***. *Catalysis reviews-science and engineering* 41, v. 107, p. 255-318, 1999.

WANG, W.; TAO, L. **Bio-jet fuel conversion technologies**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 53, 2016, Pages 801-822, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>.

WORD RESOURCES INSTITUTE. ***Everything you need to know about the fastest-growing source of global emissions: Transport.*** 2019. Disponível em: <https://www.wri.org/insights/everything-you-need-know-about-fastest-growing-source-global-emissions-transport>. Acesso em: 11 de dezembro de 2023.

WEI, H.; *et al.* **Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review**, Fuel, v. 254, 2019, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.007>.

WRI BRASIL. 4 Gráficos para entender as emissões de gases de efeito estufa por país e por setor. 2020. Disponível em: https://www.wribrasil.org.br/noticias/4-graficos-para-entender-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-por-pais-e-por-setor?gclid=CjwKCAjwkNOpBhBEEiwAb3MvveWQ3bXsRe_45-. Acesso em 11 de dezembro de 2023.

WRI BRASIL. ***Global Historical Emissions.*** Disponível em: https://www.climatewatchdata.org/embed/ghg-emissions?breakBy=sector&chartType=line&end_year=2020&gases=all-ghg§ors=transportation&start_year=1990. Acesso dia: 11 de dezembro de 2023.