

Síntese de hidrocarbonetos renováveis a partir da polpa da Macaúba

Larissa Noemí Silva Freitas (ANP, Inoemi@anp.gov.br), Fabiana P. de Sousa (UFMG, fabiosa2009@gmail.com), Alessandra Rodrigues de Carvalho (UFMG, alessandrarc@hotmail.com), Vânia M. D. Pasa (UFMG, vanya@ufmg.br)

Palavras Chave: Macaúba, zeólitas, desoxigenação, hidrocarbonetos renováveis, aromáticos.

1 - Introdução

O desenvolvimento de processos que viabilizem técnica e economicamente a obtenção de hidrocarbonetos a partir de fontes alternativas e renováveis tem ganhado cada vez mais espaço em todo o mundo, especialmente por sua potencial substituição aos combustíveis derivados de petróleo.

Nesse contexto, a macaúba, palmácea de nome científico *Acrocomia aculeata*, destaca-se por poder produzir mais de 6 ton de óleo/ha (Pires et al., 2013), com composições distintas em função de sua origem: polpa ou amêndoa do coco. A polpa apresenta maior teor de óleo e tem menor valor agregado que a amêndoa, tornando-se mais atrativa para o mercado.

Para obtenção de hidrocarbonetos a partir das moléculas graxas dessa matriz, é necessário seu processamento para remoção de oxigênio, o que pode ser feito por rotas termoquímicas, como a hidrodesoxigenação, em geral com catálise heterogênea. Em alguns casos, etapas adicionais de síntese podem ser necessárias para ajuste de propriedades, o que demanda maior tempo e custo para o processo.

Uma importante classe de catalisadores ácidos são as zeólitas. Trata-se de aluminossilicatos cristalinos de fórmula geral $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, em que M é um cátion de compensação, x e y são o número de tetraedros do tipo TO_4 por cela unitária, tal que T= Si ou Al (mais comuns) e w é o número de moléculas de água. Essas espécies podem ter diferentes características quanto a reatividade e seletividade de tamanho e forma a depender de sua composição química e organização. Exemplos de zeólitas são as do tipo beta (anéis de 12 membros) e as ZSM-5 (anéis de 10 membros), ambas bastante usadas em processos de hidrotreatamento e hidroisomerização na forma de catalisadores bifuncionais.

Neste trabalho, investigaram-se três catalisadores zeolíticos, um do tipo beta e dois do tipo ZSM-5, sem metais e com variadas proporções sílica:alumina para obtenção de diferentes classes de hidrocarbonetos a partir do óleo hidrolisado da polpa da macaúba.

2 - Material e Métodos

Foram utilizadas três variedades de zeólitas concedidas pela empresa Zeolyst International, das quais duas eram do tipo ZSM-5 (Z50: razão molar $SiO_2/Al_2O_3=50$ e Z30: razão molar $SiO_2/Al_2O_3=30$) e uma do tipo beta (B25: razão molar $SiO_2/Al_2O_3=25$), com amônio como cátion de compensação.

O óleo da polpa da macaúba de acidez (38 ± 1) % m/m em ácido oleico foi obtido de uma cooperativa de extrativismo vegetal brasileira e foi submetido a hidrólise alcalina sendo, então, denominado de HP.

As reações de desoxigenação foram conduzidas em reator Parr, modelo 4348, com 10% m/m de cada zeólita, previamente calcinada (15 h, 550 °C), em relação a HP nas seguintes condições: 350 °C, 10 bar de H_2 e 700 rpm. Os produtos obtidos foram designados com o 'código do catalisador/ material graxo e tempo de reação (h)'.
 Realizaram-se análises de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro com célula de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans. Para quantificação de hidrocarbonetos nos produtos, construiu-se uma curva analítica considerando a intensidade da banda C=O de HP, baseado na EN 14078.

A composição dos produtos de desoxigenação foi determinada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) utilizando coluna Pona 100, com prévia sililação das amostras.

3 - Resultados e Discussão

Curva analítica

A equação da curva analítica obtida para quantificação do grau de desoxigenação foi: $A = 0,39187 (\pm 0,00836) - 0,00367 (\pm 1,13387 \times 10^{-4}) HC$, $R^2 = 0,9924$, em que A = Intensidade da absorvância em unidades arbitrárias e HC = percentual de hidrocarbonetos.

Avaliação inicial da atividade dos catalisadores

Os produtos de 1 h de reação com o óleo hidrolisado da polpa da macaúba catalisada por B25, Z50 e Z30 foram analisados por FTIR. Os espectros e identificação de regiões de interesse são mostrados na Figura 1, junto ao espectro do material de partida, HP.

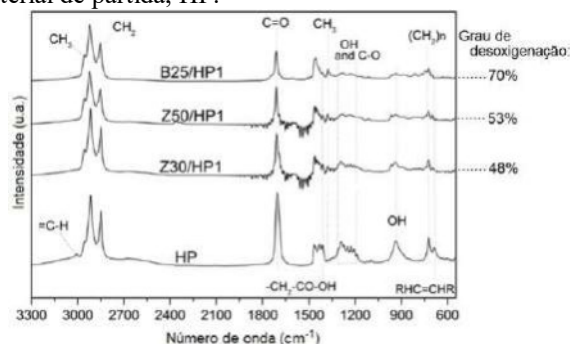


Figura 1. Espectros de FTIR de HP e seus produtos de síntese catalisada por diferentes zeólitas.

Pôde-se observar pronunciada diminuição no teor de oxigenados, evidenciados pelas bandas em 1712 cm^{-1} , $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ e 930 cm^{-1} .

Estudo da cinética de desoxigenação catalítica

Realizou-se um estudo preliminar da cinética de desoxigenação de HP com B25, Z50 e Z30. O gráfico com os resultados é mostrado na Figura 2 e indica redução na taxa de desoxigenação com Z50 após a primeira hora de síntese, a qual permaneceu constante até 5 h. Já com Z30 a diminuição da taxa foi menos pronunciada, mas não houve desoxigenação adicional até 5 h. A menor atividade de Z30 após 3 h quando comparada à Z50 pode estar relacionada à maior acidez da primeira, o que, segundo Liang et al. (2014), favorece deposição de carbono na superfície. Com B25 a conversão inicial a hidrocarbonetos foi maior e sofreu posterior redução, similar ao observado no mesmo intervalo

com Z30. Com apenas 3 h de reação a desoxigenação com B25 já havia se completado.

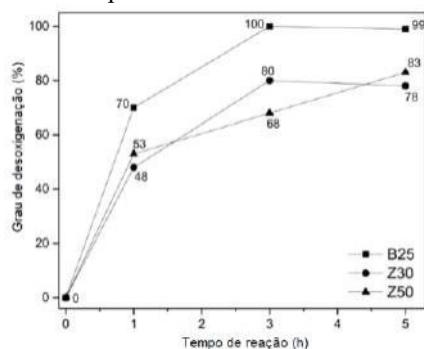


Figura 2. Estudo preliminar da cinética de desoxigenação de HP catalisada pelas zeólitas B25, Z30 e Z50.

Estudos de composição por GC-MS

Compararam-se as composições de produtos de reações de HP com os catalisadores B25, Z30 e Z50, sem catalisador (Aus/HP3) e com tempos diferentes de síntese, utilizando GC-MS. Os resultados são mostrados na Figura 3 com percentuais de cada classe de hidrocarbonetos em relação aos hidrocarbonetos totais do produto.

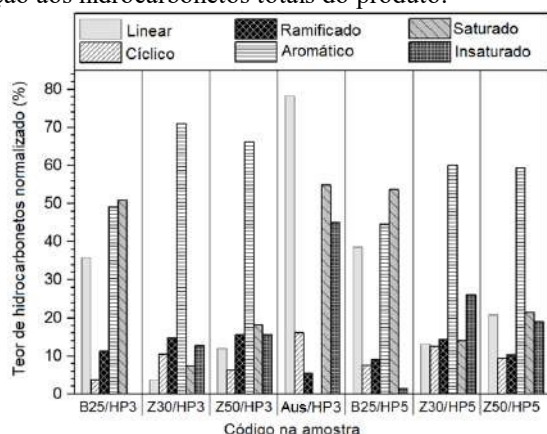


Figura 3. Percentuais relativos de diferentes classes de hidrocarbonetos em produtos de reações com HP catalisadas por zeólitas e na ausência de catalisador.

Houve um aumento no teor de hidrocarbonetos lineares, cíclicos e saturados em todos os produtos catalisados analisados, e uma redução de aromáticos à medida que aumentou o tempo de reação de 3 para 5 h. É possível que parte dos hidrocarbonetos lineares presentes nas reações de 3 h tenha sofrido ciclização quando a síntese ocorreu por maior tempo. Segundo a proposta de Kim et al. (2014), o processo de formação de moléculas cíclicas ocorre mediante prévia desidrogenação de cadeia carbônica linear. O H₂ liberado nesta etapa pode ter sido incorporado em insaturações, justificando a redução de hidrocarbonetos insaturados. Outra possibilidade é que tenha ocorrido cisão nas posições de dupla ligação, gerando moléculas saturadas de menor massa molar que a precursora.

O Abs/HP3 foi o produto que apresentou maior teor relativo de hidrocarbonetos lineares e de insaturados dentre todos os analisados, e maior percentual de cíclicos em relação aos demais produtos de 3 h de reação. No entanto, ressalta-se que os percentuais expressos nessa figura são normalizados, ou seja, expressam a quantidade de cada grupo em relação ao total de hidrocarbonetos detectados. No caso de Abs/HP3, ocorreu apenas 28% de

desoxigenação. A normalização visa condicionar uma comparação mais eficiente dos componentes de interesse dos produtos, simulando sua purificação para separação de oxigenados remanescentes, como seria o interesse da indústria de combustíveis drop-in.

Nesse mercado, compostos insaturados são indesejáveis porque acarretam maior instabilidade oxidativa. Teor mínimo de hidrocarbonetos insaturados em relação aos hidrocarbonetos totais foi detectado com o uso de B25, independentemente do tempo de reação. Com esse mesmo catalisador obteve-se máximo percentual relativo de hidrocarbonetos lineares em relação aos demais produtos de reação catalisada.

Hidrocarbonetos aromáticos só não foram detectados em Abs/HP3 e foram bastante expressivos principalmente nos produtos de 3 h. Comparando a composição das amostras obtidas com Z30 e Z50, verificou-se que a maior acidez favoreceu a formação de hidrocarbonetos cíclicos com 3 ou 5 h de reação e aromáticos com 3 h. No último caso, após 5 h os teores se iguaram com Z30 e Z50.

Compostos ramificados são também interessantes para o mercado de combustíveis considerando sua menor temperatura de solidificação que os análogos lineares. Eles foram detectados em teores significativos em apenas uma etapa de reação usando zeólitas, principalmente a ZSM-5.

4 – Conclusões

Foi possível obter produtos de desoxigenação, isomerização e craqueamento com apenas um catalisador, sem a necessidade de dopagens e em apenas uma etapa de reação. Além disso, evidenciou-se o potencial de uso do óleo da polpa da macaúba, ainda pouco explorado, mesmo em estágio avançado de degradação (alta acidez).

A β -zeólita mostrou-se mais eficiente que as ZSM-5 para desoxigenação de HP, chegando à remoção completa de oxigênio em apenas 3 h de reação. No entanto, boas conversões também foram obtidas com Z30 e Z50.

Variadas classes de hidrocarbonetos foram formadas, de modo que a composição desejada pode direcionar a escolha do catalisador. Predominaram de hidrocarbonetos lineares usando a β -zeólita e maior teor de aromáticos nas reações com ZSM-5. Percentuais significativos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos também estavam presentes nos produtos.

5 – Agradecimentos

LEC, UFMG, Zeolyst International e ANP.

6 - Bibliografia

- PIRES, T.P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K.N.; MOTOIKE, S. Y. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. *Ind Crops Prod* **2013**; 44, 200-10.
- LIANG, K-C.; YE, F-M., LEE, H-M., TZENG, C-C. Zeolite catalyst for converting oxygen-containing compound into hydrocarbon. *United States Patent Application Publication*. Pub. N°.: US 2014/0120034 A1. **2013, 2014**.
- KIM, S.K.; HAN, J.Y.; LEE, H-S.; YUM, T.; KIM, Y.; KIM, J. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Appl Energ* **2014**; 116, 199-205.