

## 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 ( $38 \pm 1$ ) % 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  $4\text{ cm}^{-1}$  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.

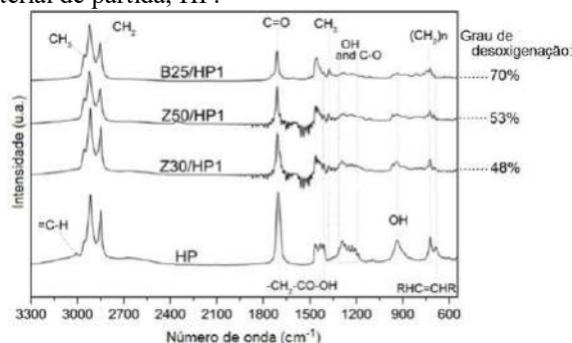
### 3 - Resultados e Discussão

#### 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.



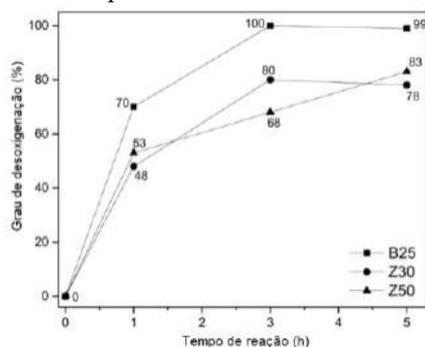
**Figura 1.** Espectros de FTIR de HP e seus produtos de síntese catalisada por diferentes zeólitas.

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

#### 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

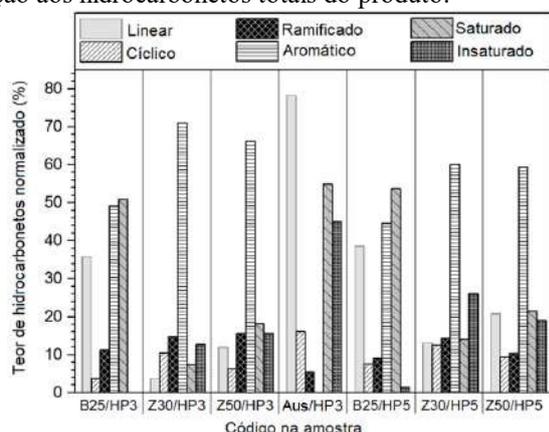
com Z30. Com apenas 3 h de reação a desoxigenação com B25 já havia se completado.



**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 H<sub>2</sub> 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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.