



PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE A PARTIR DO DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU

Cristiane Almeida Scaldaferrri*, Vânia Márcia Duarte Pasa

Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

*C A Scaldaferrri cristianescaldaferrri@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, realizou-se o *upgrading* (desoxigenação, hidrogenação e craqueamento) do líquido da casca da castanha de caju (LCC), usando o catalisador Pd/C (paládio em carbono ativado, 5% m/m), em condições brandas de reação (baixas pressões de hidrogênio no processo). Diferentes condições de reação, tais como temperatura (180, 250 e 300 ° C), tempo (5 e 10 h) e pressão (10, 20, 30 e 40 bar de H₂) foram avaliadas. Pressões e temperaturas mais altas levaram a um maior grau de desoxigenação e hidrogenação. Em contraste, pressões ou temperaturas mais baixas não foram eficientes para hidrogenação e desoxigenação do LCC, porém o craqueamento dos constituintes do material de partida ocorreu em significativa extensão, formando espécies mais leves (alcanos lineares). A partir dos experimentos de otimização, obteve-se um produto na faixa do diesel verde, constituído de uma mistura de bio-hidrocarbonetos de C15 a C21, nas condições de 40 bar H₂ a 300 ° C, 10 h e 500 rpm (em reator batelada). Nesta condição de reação obteve-se o melhor produto de *upgrading*, com conversão de 98% e grau de desoxigenação de 92%, este contendo maior conteúdo de hidrocarbonetos saturados, tais como cicloalcanos e alcanos (85%), com baixos teores de compostos oxigenados, aromáticos e fenóis.

Palavras-chaves: Líquido da casca da castanha de caju, desoxigenação, hidrogenação, catalisador de paládio, diesel verde.



1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios relacionado à substituição dos combustíveis fósseis consiste na obtenção de um biocombustível com preço competitivo, uma vez que não há interesse em ter aumento de custos pelas empresas de transportes. Atualmente, parte considerável do custo de produção dos biocombustíveis *drop-in* está relacionado ao preço da matéria-prima, podendo representar cerca de 60-80% do custo final, dependendo da rota de processamento (ARUN; SHARMA; DALAI, 2015). Neste contexto, se faz necessário o uso de matérias primas baratas e sustentáveis, além de processos de baixo custo de modo a viabilizar a inserção dos biocombustíveis no mercado (SCALDAFERRI; PASA, 2019).

Na tentativa de se produzir bio-hidrocarbonetos a custos competitivos com os dos derivados fósseis há um crescente interesse em matérias-primas consideradas resíduos, de baixo valor agregado, não competitivas com os alimentos, garantindo a sustentabilidade para o setor (REZENDE; PASA, 2017). Este trabalho traz uma contribuição singular para o desenvolvimento de tecnologias verdes, com base em uma matéria-prima residual, o líquido da casca da castanha de caju (LCC), o qual apresenta baixo custo e pode viabilizar a produção dos combustíveis *drop-in*, especialmente em regiões produtoras da castanha de caju. Os preços do LCC variam de acordo com a política adotada pelo cartel das multinacionais, apresentando baixo valor no mercado, em torno de US\$ 0,25/kg (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009), aproximadamente $\frac{1}{4}$ dos preços dos óleos vegetais.

O LCC, por apresentar constituintes fenólicos em sua composição (cardanol, cardol, 2-metilcardol e ácido anacárdico), contém elevada quantidade de compostos oxigênio, o que ocasiona instabilidade térmica e química em um combustível, devido à reatividade dos grupos oxigenados. Além disso, a presença de compostos oxigenados nos combustíveis confere acentuado caráter higroscópico a estes, principalmente no diesel, podendo promover a proliferação de microorganismos nos tanques de estocagem, conduzindo a oxidação e polimerização dos combustíveis (OH et al., 2018). Neste contexto, o objetivo deste estudo é realizar o *upgrading* (desoxigenação, hidrogenação e craqueamento) do líquido da casca da castanha de caju (LCC), usando o catalisador Pd/C (paládio em carbono ativado) para convertê-lo em diesel verde em condições brandas de reação (baixas pressões de hidrogênio no processo).



2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Utilizou-se o líquido da casca da castanha de caju (LCC), obtido com a prensagem do fruto e fornecido pela companhia Brasileira de Resinas Resibras, Fortaleza-Brasil. O catalisador de paládio suportado em carbono ativado (Pd/C), 5% em peso (m/m), adquirido da empresa Sigma Aldrich, foi usado no processo de *upgrading*.

2.2 Reações de *upgrading*

A conversão do LCC em bio-hidrocarbonetos com potencial uso como diesel verde foi realizada mediante reações de *upgrading* em atmosfera de H₂ e utilizando o catalisador de paládio suportado em carbono ativado (Pd/C). Para otimização do rendimento em compostos saturados e não oxigenados, avaliaram-se como parâmetros da reação: a temperatura (180, 250 e 300 °C), a pressão de H₂ (10, 20, 30 e 40 bar) e o tempo (5 e 10 h). Nestes experimentos, utilizaram-se a mesma relação massa/catalisador de 10% (m/m) e agitação de 500 rpm. Todos os experimentos foram conduzidos em um reator Parr (modelo 4348) com capacidade de 100 mL, em modo de batelada. Após cada reação, o produto foi centrifugado por 30 min a 500 rpm com a finalidade de separar o catalisador. Na Tabela 1 estão apresentados os códigos de identificação das reações e de seus respectivos produtos e as condições experimentais testadas no processo de *upgrading* do LCC.

Tabela 1: Códigos de identificação das reações e de seus respectivos produtos e as condições experimentais testadas no processo de *upgrading* do LCC, usando 10% de catalisador (m/m) e agitação de 500 rpm

Reação/produto	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Pressão de H ₂ (bar)
A	180	10	20
B	250	10	20
C	300	5	20
D	300	10	20
E	300	10	10
F	300	10	30
G	300	10	40
H	300	5	10
H*	300	5	10

H* reação feita sem catalisador (Branco)



2.3 Determinação da composição dos produtos

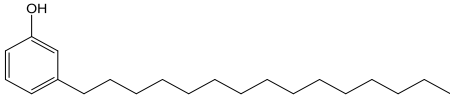
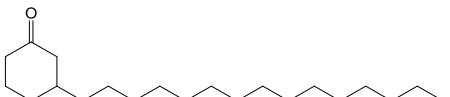
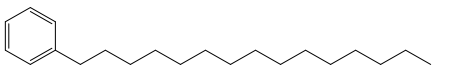
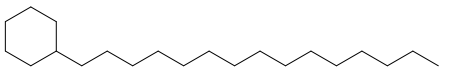

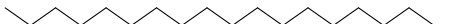



Os principais componentes dos produtos líquidos das reações de *upgrading* foram determinados pela identificação e semi-quantificação dos constituintes de cada produto, usando um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM). Utilizou-se o espectrômetro de massas no modo de ionização por impacto eletrônico, marca Shimadzu, modelo QP5050. As condições cromatográficas consistiram na utilização de uma coluna Pona 100, 100 m x 0,25 mm, um gradiente de temperatura de 50°C por 10 min, aquecimento a 2,5°C min⁻¹ até 185°C, seguido por aquecimento à taxa de 5°C min⁻¹ até 250°C, permanecendo neste patamar por 20 min. As temperaturas do injetor e detector foram 280°C e 260°C, respectivamente. Como gás de arraste utilizou-se hélio, com velocidade linear de 17,7 cm/s. O volume de injeção foi de 1 µL e o split 1/50. O preparo de amostras para análise por CG-EM consistiu-se na diluição de 10 mg de amostra em 600 µL de tetracloreto de carbono. O tratamento dos cromatogramas baseou-se na semi-quantificação dos principais componentes em função da área percentual dos picos. Identificaram-se os compostos presentes nos produtos por comparação dos espectros de massas das espécies investigadas com os espectros das bibliotecas WILEY e NIST, utilizando o software GCMS solution da Shimadzu e considerando similaridades acima de 85%. A conversão relativa foi estimada considerando que antes da reação a área relativa de compostos fenólicos (LCC) é de 100%. Sendo assim, a conversão relativa é dada por 100 - (% da área relativa do pico do LCC remanescente, após a reação). O grau de desoxigenação foi estimado pela diferença entre as porcentagens de compostos oxigenados no início (100% de LCC) e no final (%fenólicos e %cicloalcanos oxigenados).

3. RESULTADOS E DISCURSÃO

Os resultados a seguir mostram a influência dos parâmetros de reação, tais como: a temperatura (180, 250 e 300 °C), o tempo (5 e 10 h) e a pressão (10, 20, 30 e 40 bar) na desoxigenação e hidrogenação do LCC. Na Tabela 2 são relatados detalhadamente os constituintes presentes em cada produto de reação, apresentando a fórmula química, o nome, a estrutura, bem como a porcentagem relativa de cada composto obtido a partir das reações A-G, conforme apresentado na Tabela 1 (pág. 4). Pode-se observar que os compostos obtidos em cada produto estão majoritariamente na faixa do diesel (C15 a C21), sendo notável a presença de compostos decorrentes do craqueamento das cadeias alifáticas presentes na estrutura do LCC.



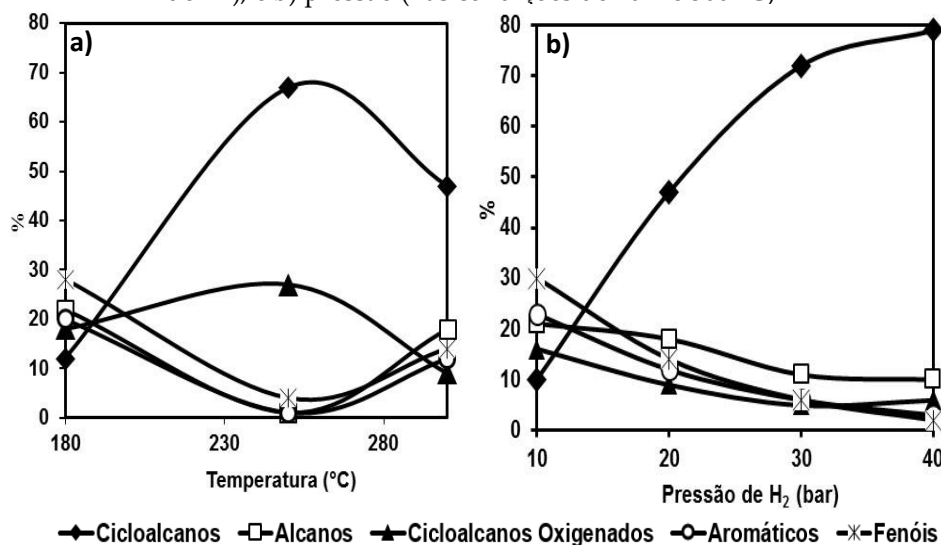
Tabela 2: Fórmula química, nome, estrutura e a porcentagem relativa de cada constituinte presente em cada produto obtido, a partir das reações de *upgrading*

Fórmula	Composto/Estrutura	Teor (%)						
		A	B	C	D	E	F	G
	Cardanol							
*C ₂₁ H ₃₆ O		28	4	15	14	30	6	2
	3-pentadecilciclo-hex-1-ona							
*C ₂₁ H ₄₂ O		18	27	13	9	16	5	6
	Pentadecilbenzeno							
*C ₂₁ H ₃₆		20	1	11	12	23	6	3
	Pentadecilciclo-hexano							
*C ₂₁ H ₄₂		12	67	44	47	10	67	79
	Eicosano							
C ₂₀ H ₄₂		7	1	6	6	7	4	3
	Octadecano							
C ₁₈ H ₃₈		3	-	-	-	3	-	-
	Heptadecano							
C ₁₇ H ₃₆		4	-	5	4	3	3	3
	Pentadecano							
C ₁₅ H ₃₂		3	-	3	4	3	2	2
	Tetradecano							
C ₁₄ H ₃₀		3	-	1	2	3	-	-
Outros	-	2	-	2	2	2	2	2



A distribuição dos compostos obtidos em cada reação (fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, cicloalcanos oxigenado, cicloalcanos e alcanos) em função da temperatura e pressão é apresentada na Figura 1. De acordo com a distribuição dos produtos obtidos em função da temperatura (Fig. 1.a), observou-se que o aumento da temperatura de 180 para 250 ° C levou a uma diminuição na porcentagem de fenóis, sinalizando que as reações de desoxigenação e hidrogenação são favorecidas a temperaturas mais altas que 180°C. Como consequência, o aumento da temperatura resultou em maiores rendimentos de compostos saturados e não oxigenados. A 300°C, observa-se a ocorrência de desoxigenação e de craqueamento em maior extensão (9% de compostos oxigenados e 18% de alcanos) que a 250 ° C (27% de oxigenados e 1% de alcanos). Porém menor grau de hidrogenação (12% de compostos aromáticos) quando comparado com a reação a 250 ° C (1% de compostos aromáticos), uma vez que as reações de hidrogenação são exotérmicas.

Figura 1: Distribuição dos compostos formados em função da: a) temperatura (nas condições de 10 h e 20 bar de H₂), e b) pressão (nas condições de 10 h e 300 °C)



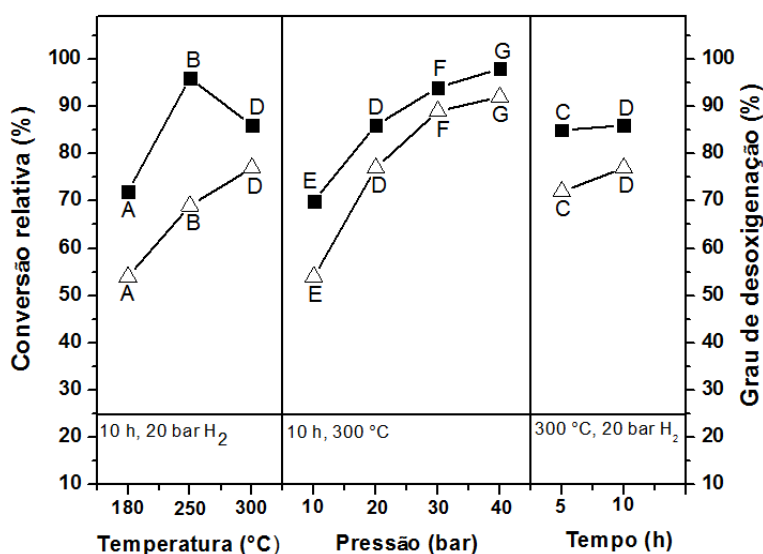
Na Figura 1.b é mostrada a influência da pressão na conversão do LCC a diferentes compostos. Com o aumento da pressão, observou-se a diminuição do conteúdo de compostos fenólicos e aromáticos, bem como no teor de alcanos advindos do craqueamento térmico da cadeia alifática, presente na estrutura da matéria-prima em estudo. Utilizando 10 bar de H₂ não houve quantidade suficiente de H₂ para conduzir a hidrogenação dos fenóis, em extensão substancial. Por outro lado, empregando pressão de 40 bar de H₂ foi possível observar a conversão de 98% da fração fenólica em hidrocarbonetos aromáticos (3%), alcanos (10%), cicloalcanos oxigenados (6%) e em cicloalcanos (79%). Estes resultados indicam que o aumento da pressão favorece as reações de



desoxigenação e hidrogenação na fração fenólica do LCC, obtendo-se maiores rendimentos em cicloalcanos, o que é importante para melhorar as propriedades a frio do combustível.

A conversão do LCC e o grau de desoxigenação em função dos parâmetros avaliados (temperatura, pressão e tempo) são apresentados na Figura 2. Observou-se um progressivo aumento da conversão do LCC com o aumento da pressão, bem como um gradual aumento no grau de desoxigenação. Esta tendência não foi observada para o parâmetro de temperatura porque as reações de desoxigenação, hidrogenação e craqueamento ocorreram simultaneamente na faixa de 250-300 °C. O tempo de reação não influenciou significativamente na conversão, apresentando valores similares de 85% e 86%, para os tempos de reação de 5 e 10 horas, respectivamente. Porém, em maior tempo de reação observou-se maior grau de desoxigenação (72% para reação de 5 horas e 77% para reação de 10 horas). Ressalta-se a possibilidade de redução do tempo de reação empregando maiores pressões de H₂. Como o objetivo do trabalho é desenvolver uma rota de baixo custo e com baixa dependência de hidrogênio, o que implica em unidades com menores investimentos, esta investigação não foi aqui priorizada. Dentre os parâmetros avaliados a quantidade de hidrogênio foi o fator mais relevante para alcançar elevada conversão e desoxigenação da matéria-prima. Obteve-se conversão máxima de 98% e desoxigenação de 92%, quando utilizado 40 bar de H₂.

Figura 2: Conversão relativa ■ (%) e grau de desoxigenação Δ (%) do LCC em função dos parâmetros: temperatura, pressão e tempo de reação, conforme Tabela 1.





4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que as condições de baixas temperaturas (produto A) e pressão (produto E) não são eficientes para hidrogenação e desoxigenação do LCC, porém o craqueamento dos constituintes do material de partida ocorreu em significativa extensão, formando espécies mais leves (alcanos lineares). Em contrapartida, em condições de reação com maiores pressões de H₂ (40 bar) é notável a excelente atividade catalítica do Pd/C, com consequente redução do grau de craqueamento da matéria-prima. Este trabalho indicou a possibilidade de obtenção de diesel verde, constituído de uma mistura de bio-hidrocarbonetos na faixa de C₁₅ a C₂₁, a partir da conversão do LCC usando o catalisador Pd/C em condições brandas de pressão de H₂ (máximo 40 bar), a 300 °C, o que proporciona processos de menor custo. Nesta condição de reação obteve-se o melhor produto de *upgrading*, com conversão de 98% e grau de desoxigenação de 92%, este contendo maior conteúdo de hidrocarbonetos saturados, tais como cicloalcanos e alcanos (85%), com baixos teores de compostos oxigenados, aromáticos e fenóis. Cabe ressaltar que a presença de cicloalcanos (79%) na formulação do diesel verde reduz o ponto de congelamento do biocombustível, o que é relevante. Esta rota inovadora e sustentável é promissora, pois envolve a conversão de um resíduo de baixo valor em diesel verde agroindustrial da castanha de caju e com potencial para aplicações industriais em diversos países.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 240–255, 2015.
- MAZZETTO, Selma Elaine; LOMONACO, Diego; MELE, Giuseppe. Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.
- OH, You Kwan *et al.* Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresource Technology*, v. 257, n. February, p. 320–333, 2018.
- REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Tendências e oportunidades para pesquisas em biocombustíveis. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 03, p. 561–572, 2017.
- SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 111, p. 303–313, 2019.