

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS *DROP-IN* A PARTIR DO ÓLEO ÁCIDO DE MACAÚBA VIA DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO CATALISADOR DE COBALTO SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

Júlia de Barros Dias Moreira^{1*}, Daniel Bastos de Rezende², Vânia Márcia Duarte Pasa¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

² Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

*J B D Moreira (jbdmoreira@gmail.com)

RESUMO

Biocombustíveis *drop-in*, ou bio-hidrocarbonetos, aparecem como único substituto ao querosene fóssil, uma vez que podem apresentar propriedades físico-químicas equivalentes às requeridas para combustíveis de aviação. Os bio-hidrocarbonetos podem ser sintetizados por diversas rotas, sendo uma delas o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos, na presença de um catalisador, sob altas temperaturas e pressões de H₂. Nesse sentido, testou-se a eficiência catalítica de um catalisador de cobalto em carvão ativado para produzir biocombustíveis *drop-in* a partir do óleo da polpa de Macaúba, uma palmeira tropical que apresenta alta produtividade e sustentabilidade. Obteve-se um grau de desoxigenação de 43% m/m para a reação catalisada, realizada com pressão de 30 bar H₂, à temperatura de 350 °C por 2 h. Os bio-hidrocarbonetos produzidos estavam na faixa do querosene e, principalmente, do diesel. Concluiu-se, então, que o Co/CAC apresentou potencial para ser utilizado como catalisador eficaz e de baixo custo na síntese de bio-hidrocarbonetos a partir do óleo de Macaúba. Estudos futuros são necessários para atingir maiores graus de desoxigenação e de craqueamento/isomerização, de maneira a se aumentar o rendimento em cadeias da faixa do querosene de aviação.

Palavras-chaves: bio-hidrocarbonetos, biocombustíveis *drop-in*, hidroprocessamento, óleo de Macaúba, cobalto.

1. INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis *drop-in* são bio-hidrocarbonetos, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação, que têm a mesma composição química e propriedades dos derivados do petróleo, sendo as únicas alternativas ao querosene de aviação fóssil (QAv), dadas as rígidas especificações exigidas para esse tipo de combustível (SILVA et al., 2016). Atualmente, há uma grande demanda comercial para o BioQAv no Brasil e no mundo, como maneira de se alcançar as metas



estabelecidas pelo programa de compensação e redução de emissão de carbono (CORSIA) (DE SOUZA; MENDES; ARANDA, 2018). O maior desafio relacionado à substituição do querosene fóssil consiste na obtenção de um biocombustível com preço competitivo, o que demanda o uso de matérias primas baratas, sustentáveis, de grande disponibilidade, além de processos eficientes e de baixo custo (GALADIMA; MURAZA, 2015).

Nesse contexto, o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos aparece como uma das rotas de conversão de biomassa em bio-hidrocarbonetos. Tal processo ocorre na presença de um catalisador adequado, sob altas temperaturas e pressões. Trabalhos na literatura reportam a eficiência de catalisadores de metais nobres para produzir hidrocarbonetos via desoxigenação catalítica, entretanto observa-se uma tendência em investigar o uso de metais não nobres, como cobalto e níquel, visando a redução de custos do processo (OCHOA-HERNÁNDEZ et al., 2013; SILVA et al., 2016; SRIFA et al., 2015; WANG et al., 2014).

Neste sentido, este trabalho propõe e avalia a eficiência catalítica de um catalisador de cobalto suportado em carvão ativado comercial (Co/CAC), para produzir bio-hidrocarbonetos a partir da rota HEFA, usando-se o óleo de polpa de Macaúba como matéria prima. Este óleo vem sendo apontado como potencial material precursor para diversos tipos de bio-produtos, dada as características da Macaúba, como alta produtividade de óleo, alta capacidade adaptativa e de recuperação áreas degradadas e alta adaptabilidade a diferentes ecossistemas (CÉSAR et al., 2015).

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese e caracterização do catalisador

O catalisador Co/CAC foi sintetizado via impregnação incipiente, utilizando-se como fonte do metal o sal nitrato de cobalto (II) hexaidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e carvão ativado comercial. Após o procedimento de impregnação, secou-se o catalisador em estufa a 105 °C por 12 h. Em seguida, realizou-se a decomposição do nitrato de cobalto em forno elétrico tubular, sob fluxo de N_2 , a 600°C por 3 h.

Obtiveram-se para o catalisador Co/CAC as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , em analisador automático Quantachrome Autosorb1, no qual as amostras foram previamente desgaseificadas. Utilizaram-se os métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) para determinação das áreas superficiais e DFT (do inglês Density Functional Theory) para obtenção da distribuição de



diâmetro de poros e dos volumes de poros. O catalisador também foi caracterizado por difração de raios-x, em equipamento Shimadzu XRD-7000 com tubo de cobre, usando-se tensão de 30,0 kV, corrente de 30,0 mA e velocidade de varredura de 4,0 °/min, com intervalo de 2 θ de 10° a 70°.

2.2 Caracterização do óleo da polpa de Macaúba

A acidez em ácido oleico do óleo de Macaúba foi determinada por titulação ácido-base, de acordo com o método AOCS Cd3d-63. Além disso, determinou-se o perfil graxo do óleo de Macaúba por cromatografia gasosa, de acordo com procedimento já descrito na literatura (SILVA et al., 2016).

2.3 Reações de desoxigenação catalítica

Para avaliação da atividade catalítica, realizaram-se reações em batelada em reator Parr com vaso de reação de 100 mL, adicionando-se 0,4 g de catalisador, 12,00 g de solvente dodecano e 4,00 g do óleo de polpa de Macaúba. Em seguida, pressurizou-se o sistema com 30 bar de H₂ e as reações foram conduzidas a 350 °C por 2 h, sob agitação mecânica. Para fins de comparação, realizou-se outra reação utilizando-se ácido oleico como material precursor. Reações na ausência de catalisador, denominadas brancos, foram feitas utilizando as mesmas condições reacionais tanto para o óleo de Macaúba quanto para o ácido oleico. As reações foram codificadas para facilitar a discussão dos resultados, como apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Códigos para as reações realizadas à temperatura de 350 °C, 30 bar H₂ por 2 h.

Material precursor	Catalisador	Código
Óleo de Macaúba	Co/CAC	OM-Co/CAC
Óleo de Macaúba	Branco	OM-B
Ácido oleico	Co/CAC	AO-Co/CAC
Ácido oleico	Branco	AO-B

2.4 Caracterização dos produtos

Os produtos sintetizados foram caracterizados qualitativa e quantitativamente por espectroscopia na região do infravermelho (IV) médio, de acordo com a norma ASTM D7371. Para a construção das curvas analíticas, utilizou-se o espectrômetro modelo Spectrum 100 N FT-NIR da marca PerkinElmer e janela de KBr com caminho óptico de 3 mm. Já os espectros para análise qualitativa foram obtidos em espectrômetro modelo Nicolet iS5 FTIR da marca ThermoFisher em célula de seleneto de zinco (ZnSe) por reflectância total atenuada. Os reagentes (mistura material



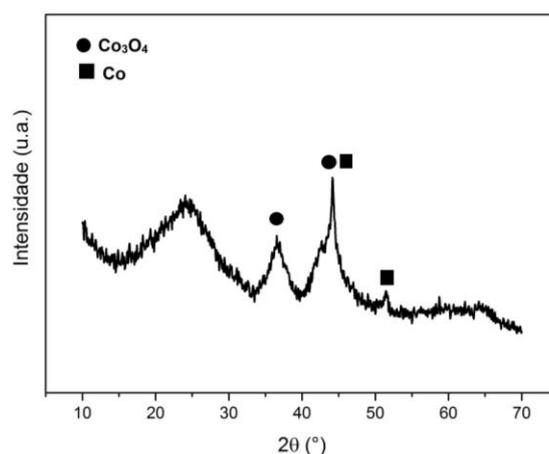
precursor e solvente) também foram caracterizados por IV para fins de comparação. Para determinar a composição do produto da reação AO-Co/CAC, realizaram-se análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (Shimadzu, modelo QP5050), conforme procedimento descrito na literatura (SILVA et al., 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e caracterização do catalisador

O difratograma de raios-x obtido para o catalisador Co/CAC está apresentado na Figura 1.

Figura 1. Difratograma de raios-x para o catalisador Co/CAC.



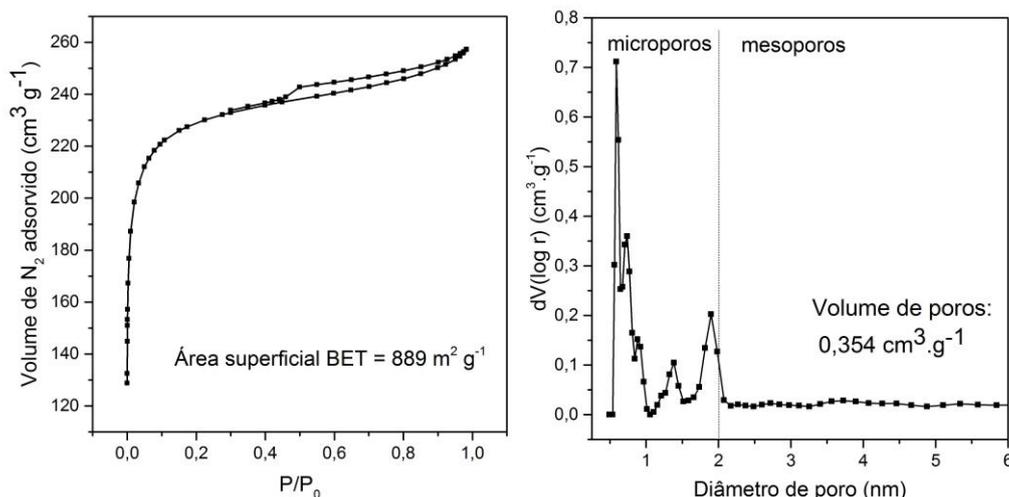
Observou-se a existência de banda larga e intensa na região de 23°, referente ao carbono ativado. Esta banda é devida à reflexão no plano 002, uma vez que este material apresenta devido um ordenamento tridimensional com estrutura turbostática (SCHETTINO JR. et al., 2007). A existência destes picos alargados indica a predominância de caráter amorfo do suporte, como esperado. Os picos mais intensos, em 44,2° e 37°, são atribuídos à presença de óxido de cobalto (Co_3O_4), enquanto que picos menos intensos em 51,5° e também em 44,2° são relativos à estrutura cúbica de fase centrada do cobalto metálico (YAN et al., 2014). Como esperado, tais resultados indicam a presença predominante de cobalto na sua forma oxidada, visto que neste trabalho não se realizaram etapas de redução do catalisador.

A Figura 2 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 e o gráfico de distribuição de poros para o Co/CAC. Observou-se que ambos os gráficos apresentam perfis característicos de material microporoso (THOMMES et al., 2015). A área superficial BET obtida para o sólido foi de



889 m² g⁻¹ e o volume de poros obtido pelo método DFT foi de 0,354 cm³ g⁻¹, valores elevados, assim como esperado para carvões ativados (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Figura 2. (a) Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ e (b) distribuição dos tamanhos de poros de acordo com o método DFT para o catalisador Co/CAC.



3.2 Caracterização do óleo da polpa de Macaúba

A Tabela 2 apresenta o perfil graxo do óleo da polpa de Macaúba. Observou-se a predominância do ácido oleico e de cadeias insaturadas com contribuições de 53,52% e 65,78%, respectivamente. É importante ressaltar que a presença de cadeias insaturadas tem grande influência no hidrocessamento, podendo resultar em maior gasto de H₂ e no favorecimento de reações de isomerização/craqueamento, uma vez que as duplas ligações são regiões de ocorrência de rupturas e rearranjos de cadeias (PATTANAİK; MISRA, 2017).

Tabela 2. Perfil graxo do óleo de polpa de Macaúba.

Fórmula abreviada	Ácido graxo	Composição (%m/m)
C8:0	Ácido caprílico	0,26
C10:0	Ácido cáprico	0,61
C12:0	Ácido láurico	9,05
C14:0	Ácido mirístico	2,72
C16:0	Ácido palmítico	17,24
C16:1	Ácido palmitoleico	1,93
C18:0	Ácido esteárico	3,08
C18:1	Ácido oleico	53,52
C18:2	Ácido linoleico	9,92
	Outros	1,66
	Saturados	32,96
	Insaturados	65,37

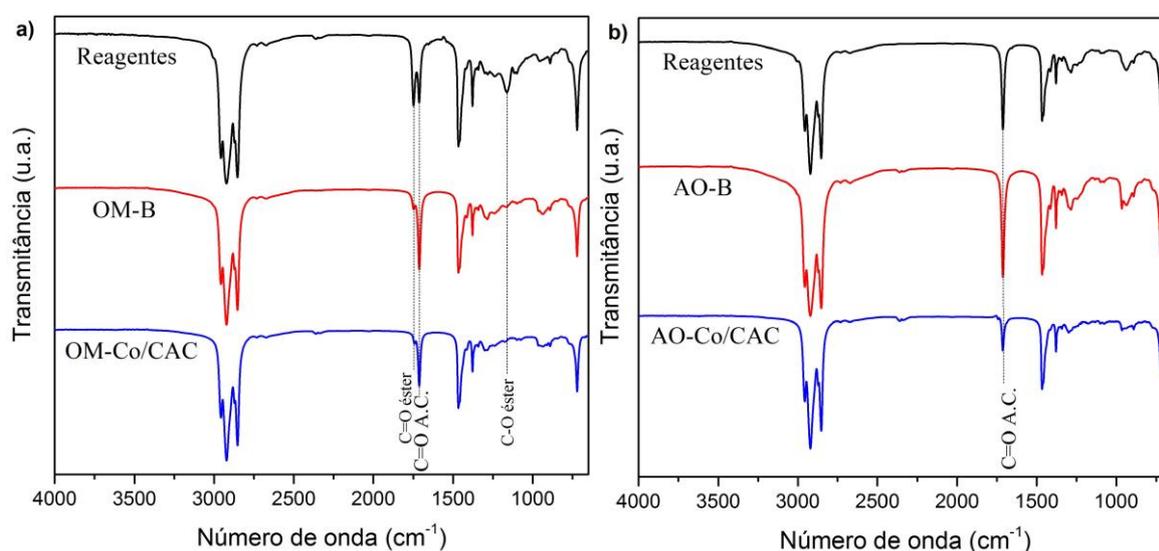


A acidez em ácido oléico obtida para o óleo de Macaúba foi de $(37,98 \pm 0,22)\%$, valor muito alto, indicando para um alto nível de degradação. O alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) não é um problema para a obtenção de biocombustíveis *drop-in* via HEFA, sendo um fator positivo, uma vez que são comuns melhores conversões em bio-hidrocarbonetos partindo-se de AGLs quando comparadas com as conversões obtidas a partir de triglicerídeos (TGLs) (SILVA et al., 2016).

3.3 Reações de desoxigenação catalítica

A avaliação qualitativa da atividade catalítica do Co/CAC foi feita pela comparação dos espectros de IV médio de cada produto, como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Espectros na região do IV médio de reagentes e produtos das reações desoxigenação utilizando como material precursor: (a) óleo de Macaúba e (b) ácido oleico.



Foi possível observar, pela comparação dos espectros, as variações obtidas na intensidade das bandas relacionadas a grupos oxigenados, como éster (1740 e 1160 cm^{-1}) e ácido carboxílico (1710 cm^{-1}). Observou-se que os produtos das reações catalisadas, OM-Co/CAC e AO-Co/CAC, apresentam bandas relativas a grupos oxigenados com menor intensidade quando comparados aos espectros dos brancos e dos reagentes, indicando boa eficiência desse catalisador para reações de desoxigenação. Isso é confirmado pelos valores obtidos de conversão e nível de desoxigenação do óleo de Macaúba (Tabela 3), uma vez que o grau de desoxigenação obtido para a reação OM-Co/CAC ($43,27$ %m/m) é 48% maior que o obtido para a reação branco ($29,16$ %m/m). Entretanto, para obtenção de maior grau de desoxigenação, será necessária a realização de experimentos adicionais nos quais se aumente o tempo reacional a fim de avaliar se o equilíbrio foi



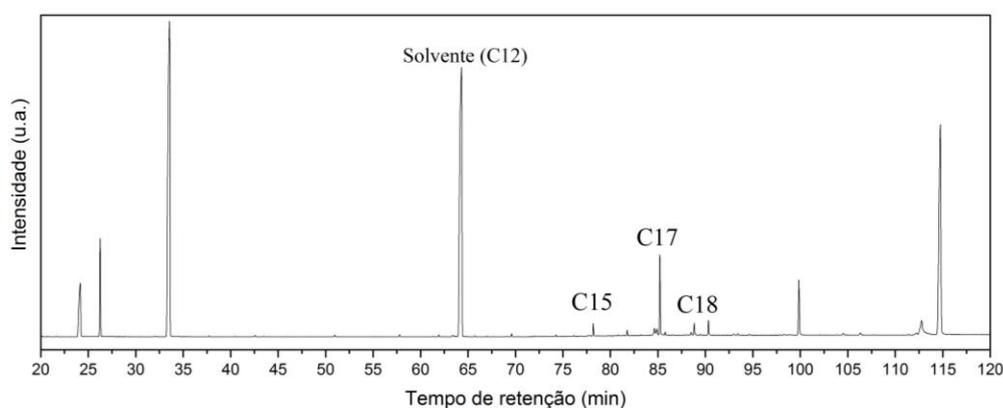
estabelecido em apenas 2 h de reação. Além disso, será importante avaliar o efeito do estado de oxidação do catalisador, uma vez que foram encontrados na literatura trabalhos com catalisadores de cobalto, nos quais foi realizada a redução do catalisador, previamente aos testes catalíticos, obtendo-se altos graus de desoxigenação (OCHOA-HERNÁNDEZ et al., 2013; SRIFA et al., 2015).

Tabela 3. Conversões de TGLs e graus de desoxigenação para as reações com óleo de Macaúba.

Reação	Conversão de TGLs (%m/m)	Grau de desoxigenação (%m/m)
OM-Co/CAC	83,63	43,27
OM-B	74,28	29,16

O cromatograma de íons obtido para o produto AO-Co/CAC está apresentado na Figura 4. Como o produto OM-Co/CAC apresentava TGLs não reagidos em sua composição, não foi possível analisá-lo por cromatografia gasosa, dada as limitações desta técnica. Os picos não identificados no cromatograma são relativos a reagentes não convertidos e a subprodutos do processo de derivatização da amostra. Observou-se a que o pico relativo a hidrocarbonetos C17 é o mais intenso dentre os produtos da reação. Tal resultado indica a não ocorrência de reações de craqueamento e a predominância de mecanismos de descarboxilação e/ou descarbonilação, uma vez que o material precursor era o ácido oleico (C18:2). Pode-se afirmar que os hidrocarbonetos sintetizados se enquadram nas faixas do querosene e, principalmente, do diesel. Nesse sentido, o catalisador Co/CAC deve passar por processo de funcionalização ácida objetivando melhorar sua eficiência para reações de craqueamento/isomerização e aumentar o rendimento em hidrocarbonetos ramificados e de cadeia menor, na faixa do querosene de aviação (WANG et al., 2014).

Figura 4. Cromatograma de íons obtido para o produto da reação AO-Co/CAC.





4. CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível evidenciar a atividade catalítica do catalisador Co/CAC para produzir bio-hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação e, principalmente, do diesel, a partir do óleo da polpa de Macaúba. Comparando-o com catalisadores de metais nobres, o Co/CAC aparece como uma alternativa mais viável economicamente. Trabalhos futuros devem também avaliar outras variáveis, como tempo reacional, pressão de H₂ e o estado de oxidação do catalisador. Além disso, é importante ressaltar que o óleo ácido de Macaúba se apresentou como uma matéria-prima promissora para produção de diesel verde e bioquerosene.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CÉSAR, A. D. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, 2015.
- DE SOUZA, L. M.; MENDES, P.; ARANDA, D. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. April, p. 426–438, 2018.
- GALADIMA, A.; MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 12–23, 2015.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018.
- OCHOA-HERNÁNDEZ, C. et al. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. **Catalysis Today**, v. 210, p. 81–88, 2013.
- PATTANAİK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 545–557, 2017.
- SCHETTINO JR., M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.
- SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016.
- SRIFA, A. et al. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 249–258, 2015.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- WANG, C. et al. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. **Catalysis Today**, v. 234, p. 153–160, 2014.
- YAN, N. et al. Synthesis of Novel Two-Phase Co @ SiO₂ Nanorattles with High Catalytic Activity. **Inorganic chemistry**, v. 53, p. 9073–9079, 2014.