



COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS COM CATALISADOR $\text{Ni}_y\text{Mo}_x\text{Cz} - \text{Al}_2\text{O}_3$ SOL-GEL

EDUARDA AOUADA BIÁGIO; ANA CAROLINA PESSIN BORDONI; HENRIQUE
ADOLFO VARGAS; JOÃO LOURENÇO CASTAGNARI WILLIMANN PIMENTA; LUIZ
MARIO DE MATOS JORGE

RESUMO

No contexto em que os combustíveis fósseis se tornaram escassos como fonte de energia, os óleos vegetais emergem como uma alternativa mais ambientalmente amigável. Óleos como o de canola, coco e soja possuem uma composição rica em ácidos graxos, os quais, na presença de um catalisador, podem passar por diversas reações, incluindo hidrodessoxigenação (HDO), descarboxilação (DCO_2) e descarbonilação (DCO) quando expostos a hidrogênio (H_2). Essas reações desencadeiam a quebra dos ácidos graxos, resultando na formação de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como combustíveis. Para garantir a estabilidade do catalisador, foi desenvolvido um catalisador à base de Níquel-Molibdênio em uma matriz de alumina sol-gel por meio de impregnação úmida. Assim, o efeito da presença desse catalisador em sua forma carbetada foi avaliado nas reações de hidrotreatamento dos óleos de canola, coco e soja e comparado com os resultados das reações sem a presença do catalisador. Em geral, as reações com a presença do catalisador apresentaram hidrocarbonetos de cadeias maiores em relação aos produzidos pelas reações sem o catalisador. O óleo de coco se destacou por conter uma proporção significativamente maior de hidrocarbonetos em sua composição em comparação com os óleos de canola e soja. A ocorrência de descarbonilações foi evidenciada pela alta proporção de hidrocarbonetos com 15 e 17 átomos de carbono nas amostras após as reações. Por fim, os resultados sugerem uma aplicação do óleo de coco para a produção de querosene de aviação, e dos demais óleos para a produção de diesel.

Palavras-chave: hidrodessoxigenação; diesel verde; aerogel; óleo vegetal; catálise.

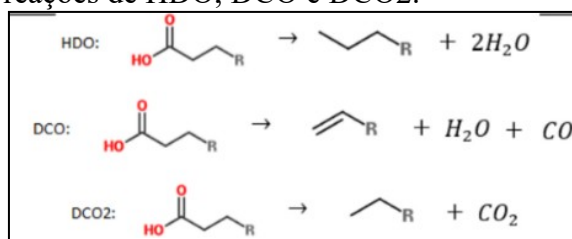
1 INTRODUÇÃO

No contexto atual, onde as demandas por energia estão em constante crescimento e as preocupações ambientais são cada vez mais prementes, há uma necessidade urgente de abordar o uso de combustíveis fósseis e suas consequências negativas, como o aumento das emissões de gases de efeito estufa e a insegurança energética (BRIDGWATER, 2003). Estas questões representam desafios significativos para a estabilidade econômica e para a agricultura. Diante desse cenário, emerge a discussão sobre a adoção de fontes de energia renovável e a produção de combustíveis sustentáveis como alternativa viável. Destaca-se o potencial dos óleos vegetais na fabricação de biocombustíveis, representados pelo biodiesel, que, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, oferece uma solução ambientalmente favorável, sendo biodegradável, não tóxico e de baixa emissão, o que evidencia seu papel como uma alternativa promissora em substituição aos combustíveis fósseis tradicionais (RAMADHAS et al., 2004).

Os óleos vegetais têm se destacado como uma fonte promissora para a produção de combustíveis sustentáveis, principalmente devido à sua composição de ácidos graxos que apresenta semelhanças com os hidrocarbonetos do petróleo e à sua alta eficiência calorífica (GOSSELINK et al., 2013; PIMENTA, 2018; WANG et al, 2020). Exemplos desses óleos incluem os de canola, soja, coco, girassol e milho, que são predominantemente compostos por ácidos graxos como o ácido oleico (C18:1), o ácido linoleico (C18:2) e o ácido palmítico (C16:0). Estudos recentes têm evidenciado a viabilidade desses óleos em processos de hidrotratamento, o que os torna candidatos ideais para a produção de diesel verde (KRÁR et al, 2010; WANG et al, 2018). Além disso, a baixa presença de enxofre, nitrogênio e metais pesados os torna particularmente atrativos para a fabricação de combustíveis mais limpos e ambientalmente amigáveis (KALLIGEROS et al., 2003).

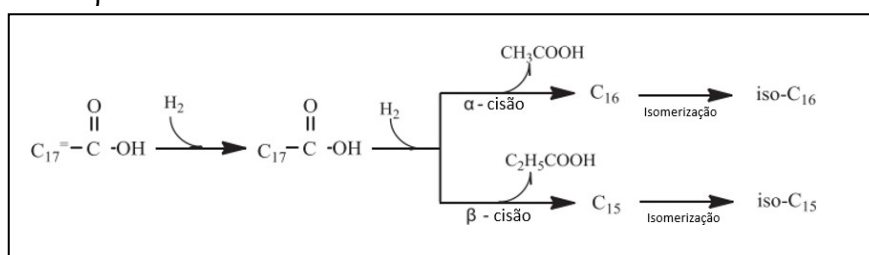
Uma técnica frequentemente empregada para simplificar as moléculas de ácidos graxos em hidrocarbonetos é conhecida como craqueamento. Essa abordagem envolve o aquecimento das moléculas na ausência de ar ou oxigênio, o que resulta na quebra das ligações químicas e na produção de moléculas menores (RAMADHAS et al., 2004). Outra estratégia para essa simplificação é o hidrotratamento, que se desdobra em três principais reações, nomeadamente hidrodessoxigenação (HDO), descarbonilação (DCO) e descarboxilação (DCO2), como ilustrado na Figura 1. Durante esse processo de hidrotratamento, é possível também que ocorram cisões nos carbonos α/β e outras reações secundárias, conforme representado na Figura 2.

Figura 1: Esquema das reações de HDO, DCO e DCO2.



Fonte: Adaptado (GOSSELINK et al., 2013).

Figura 2: Cisões α/β .



Fonte: (YANG et al., 2013)

A utilização de material catalítico representa uma abordagem atraente para atingir conversões que tenham impacto prático nas reações de hidrodessoxigenação. Nesse contexto, os catalisadores isentos de enxofre destacam-se em comparação aos catalisadores sulfurados e aos baseados em metais nobres, uma vez que não provocam contaminação por enxofre nos combustíveis e apresentam custos mais acessíveis (TRAN et al., 2020; NEPOMNYASHCHII et al., 2019; AMEEN et al., 2017). Os carbetos de metais de transição podem ser promissores quando se trata de produção de catalisadores (WANG et al., 2013; PIMENTA et al., 2021).

Um outro aspecto a ser considerado no desenvolvimento do catalisador é a prevenção do craqueamento dos produtos, evitando assim a formação de hidrocarbonetos de cadeia curta, que estão fora da faixa do diesel. A utilização de alumina sol-gel pode promover a presença

de sítios ácidos moderados, limitando a formação de cadeias mais curtas de hidrocarbonetos e alcançando uma maior seletividade para os componentes encontrados na faixa do diesel. Isso resulta na produção de um produto de alta qualidade, alinhado aos objetivos de sustentabilidade (PIMENTA et al., 2020).

Os objetivos deste estudo abrangem a análise dos produtos gerados através da reação de hidrotratamento catalítico de óleos de canola, coco e soja, utilizando o catalisador carbetado de Ni-Mo₂C impregnado em alumina sol-gel, bem como a realização de testes em branco (sem catalisador). Desta forma, busca-se confirmar a produção dos hidrocarbonetos característicos de combustíveis. Além da avaliação dos produtos obtidos na reação, a caracterização do catalisador é de suma importância para compreender os sistemas reativos envolvidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia da síntese do catalisador desempenha um papel crucial na eficácia dos catalisadores. Neste estudo, foram produzidos materiais contendo níquel e molibdênio dispersos em uma matriz aerogel de gama alumina. O processo de síntese desse material está atualmente em fase de patenteamento, razão pela qual será mantido em sigilo.

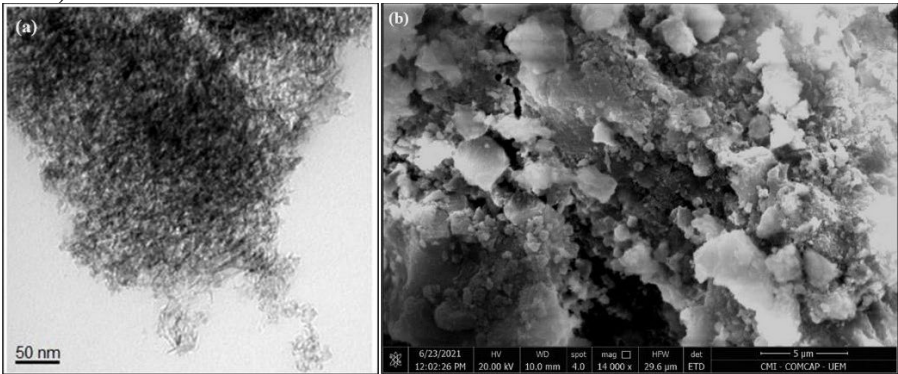
A fase de carbetação, conduzida após a preparação do aerogel NiMoC/ γ -Al₂O₃, envolveu a passagem de uma corrente gasosa composta por 80% de H₂ e 20% de metano (CH₄), com uma vazão de 125 mL/min, sobre uma quantidade de 0,8 g de catalisador em um reator diferencial, que estava inserido em um forno. Após a montagem do sistema, foram programadas duas rampas de aquecimento: a primeira, elevando a temperatura do reator da ambiente até 250 °C, e a segunda, aumentando a temperatura de 250 °C para 730 °C a uma taxa de 2 °C/min. O reator foi então mantido a 730 °C por 30 minutos, seguido por um resfriamento até a temperatura ambiente, concluindo assim o processo de carbetação (LEE et al., 1998). Devido à suscetibilidade do catalisador carbetado à oxidação ao ser exposto à atmosfera, o material foi armazenado em um recipiente contendo hexano para os testes subsequentes.

Após a preparação do catalisador, foram conduzidos testes reativos utilizando óleo de canola, coco e soja em um reator de batelada do tipo Parr. Esses testes visavam analisar a distribuição dos perfis de reação em duas condições distintas: sem a presença de catalisador e com o catalisador carbetado. As reações foram repetidas a uma temperatura de 380 °C e pressão de 740 psi de H₂, utilizando 30 g de óleo e 0,6 g de catalisador. Amostras foram coletadas a intervalos de 15 minutos ao longo de um período total de 60 minutos, sendo armazenadas em tubos eppendorf de 2 mL. Posteriormente, essas amostras foram derivatizadas para análise em coluna cromatográfica (HARTMAN et al., 1973). Os produtos resultantes foram então analisados por cromatografia líquida, permitindo a quantificação e qualificação dos perfis de hidrocarbonetos obtidos tanto na ausência quanto na presença de catalisador.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise microscópica realizada por meio de transmissão eletrônica (MET) (Figura 3.a) do catalisador demonstra uma dispersão satisfatória dos metais sobre o suporte de alumina, evidenciando uma distribuição homogênea de Ni e Mo. Além disso, os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 3.b) revelam uma estrutura granular altamente dispersa.

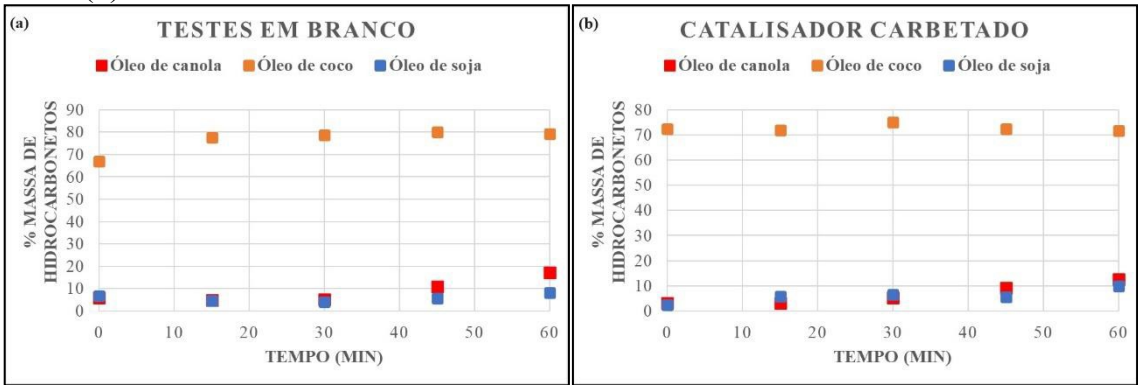
Figura 3: (a) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Fonte: Autoria própria (2022).

A atividade catalítica e os efeitos térmicos nas reações foram analisados por meio da representação gráfica das porcentagens mássicas de hidrocarbonetos totais ao longo do tempo (Figura 4).

Figura 4: Montante total de hidrocarbonetos ao longo do tempo de reação (a) nos testes em branco e (b) com o catalisador carbetado.



Fonte: Autoria própria (2024).

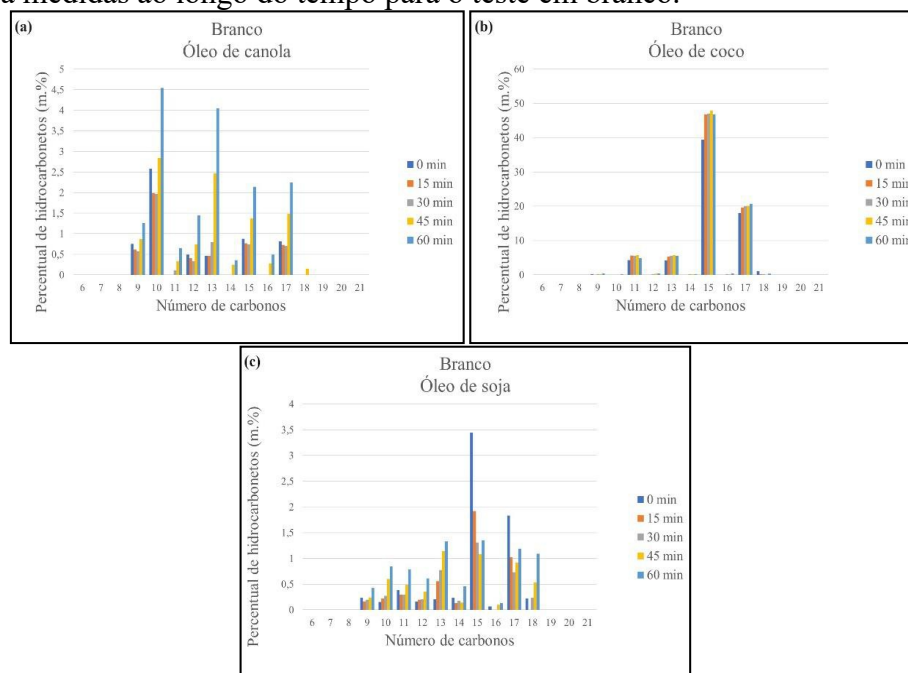
Embora os gráficos aparentem seguir um padrão linear, a análise das linhas de tendência revelou valores de R^2 relativamente baixos. Além disso, essa linearização permitiu a determinação da taxa de reação específica global (k) das amostras, como demonstrado na Tabela 1. É importante ressaltar que o óleo de coco demonstrou uma quantidade significativamente maior de hidrocarbonetos em comparação com os óleos de canola e soja. No entanto, observa-se que os hidrocarbonetos provenientes do óleo de coco estão possivelmente passando por craqueamento, resultando em produtos gasosos devido à taxa de reação específica negativa obtida.

Tabela 1 - Taxa de reação específica global ($\text{g} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) das amostras.

Óleo Vegetal	Teste Branco	Catalisador Carbetado
Canola	0,1882	0,1680
Coco	0,1805	-0,0066
Soja	0,0243	0,1012

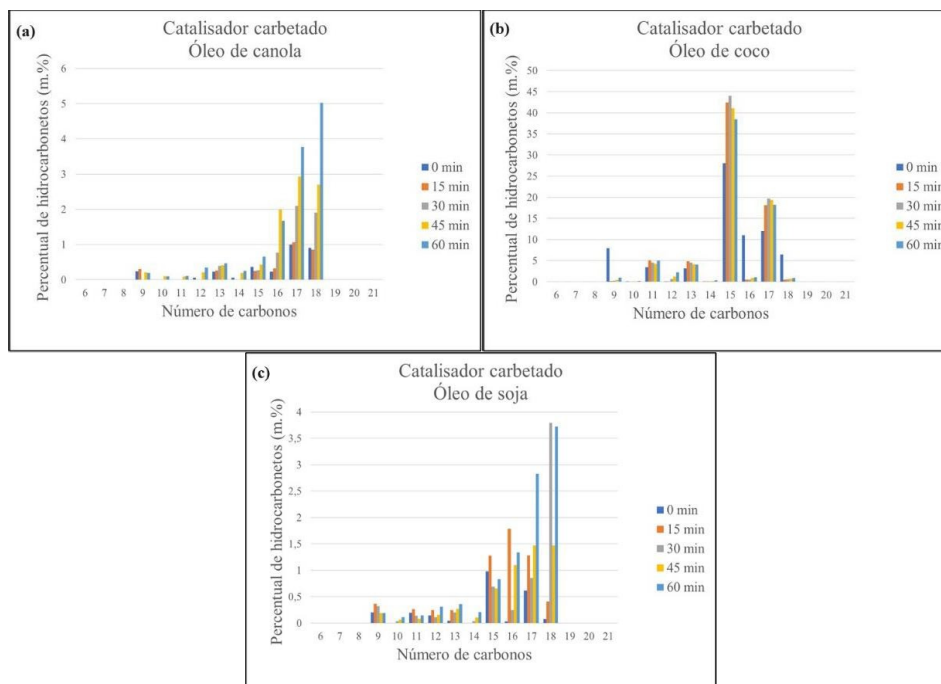
Utilizando a cromatografia líquida, examinou-se a composição das amostras coletadas durante os experimentos reacionais (Figura 5 e 6). Verificou-se que as principais composições dos óleos examinados tendem a conter hidrocarbonetos com cadeias de carbono superiores a 13, o que está em consonância com a faixa de composição típica do diesel.

Figura 5: Teor de hidrocarbonetos das amostras de (a) óleo de canola, (b) óleo de coco e (c) óleo de soja medidas ao longo do tempo para o teste em branco.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 6: Teor de hidrocarbonetos das amostras de (a) óleo de canola, (b) óleo de coco e (c) óleo de soja medidas ao longo do tempo para com catalisador carbetado.



Fonte: Autoria própria (2024).

A análise desses dados revela uma proporção significativa de hidrocarbonetos, principalmente com 15 a 18 átomos de carbono. Considerando que os óleos examinados consistem principalmente de ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido palmítico (C16:0), quando submetidos ao processo de hidrotratamento, podem sofrer descarbonilação (DCO) ou descarboxilação (DCO₂), resultando na perda de um átomo de carbono para formação de CO ou CO₂. Isso explica a predominância de hidrocarbonetos com 15 e 17 átomos de carbono. Entretanto, como não foi observada a emissão de CO₂ durante o processo (PIMENTA et al., 2021), conclui-se que a formação de hidrocarbonetos C15 e C17 ocorre exclusivamente por descarbonilação. Além disso, entre os hidrocarbonetos identificados, há a presença de undecano e tridecano, sugerindo a ocorrência de cisões α/β nas insaturações dos ácidos oleico, linoleico e linolênico presentes nos óleos vegetais analisados (AMEEN et al., 2017; LEE et al., 1998).

Também é evidente que os produtos derivados do óleo de coco consistem principalmente em hidrocarbonetos com 15 átomos de carbono, alinhando-se à estrutura molecular do querosene (C9-C16). Da mesma forma, os resultados provenientes dos outros óleos majoritariamente compreendem hidrocarbonetos com 18 átomos de carbono, correspondendo à estrutura do diesel (C10-C20) (CLIMENT et al., 2014).

4 CONCLUSÃO

Diante do exposto, os experimentos realizados revelaram uma proporção considerável de cadeias com 15 e 17 átomos de carbono após o processo de hidrotratamento das amostras, confirmando a ocorrência de descarbonilações. Além disso, a detecção dos alcanos undecano e tridecano sugere a existência de cisões α/β durante as reações. No geral, as reações com a presença do catalisador carbetado, apresentaram hidrocarbonetos de cadeias maiores em relação aos produzidos pelas reações sem a presença de catalisador. Ademais, observou-se que o óleo de coco apresentou uma proporção significativamente maior de hidrocarbonetos em sua composição em comparação com os óleos de canola e soja. A partir dos resultados, sugere-se a aplicação do óleo de coco para a produção de querosene de aviação e dos demais óleos, quando na presença de catalisador carbetado, para a produção de diesel.

REFERÊNCIAS

- AMEEN, M.; AZIZAN, M. T.; YUSUP, S.; RAMLI, A.; YASIR, M. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 1072–1088, 2017.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 516.
- GOSSELINK, R. W.; HOLLAK, S. A. W.; CHANG, S. W.; VAN HAVEREN, J.; DE JONG, K. P.; BITTER, J. H.; VAN ES, D. S. Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p. 1576-1594, 2013.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab.Pract.**, v. 22, p. 475–476, 1973.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANNASTOPOULOS, G.; TEAS, C.; SAKELLAROPOULOS, F. An Investigation of Using Biodiesel/Marine Diesel Blends on the Performance of a Stationary Diesel Engine. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 141-149, 2003.

KRÁR, M.; KOVÁCS, S.; KALLÓ, D.; HANCSÓK, J. Fuel Purpose Hydrotreating of Sunflower Oil on CoMo/Al₂O₃ Catalyst. **Bioresour Technol**, v. 101, n. 23, p. 9287-9293, 2010.

LEE, D; NOH, B; BAE, S; KIM, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 358, n. 2, p. 163–175, 1998.

NEPOMNYASHCHII, A. A.; BULUCHEVSKII, E. A.; LAVRENOV, A. V. Sunflower Oil Hydrodeoxygenation in the Presence of NiMoS/B₂O₃–Al₂O₃ Catalysts. **Petroleum Chemistry**, v. 59, p. 1049–1054, 2019.

PIMENTA, J. L. C. W. Síntese e avaliação de catalisador não convencional na produção de hidrocarbonetos a partir do óleo de soja. Universidade Estadual de Maringá, 2018.

PIMENTA, J. L. C. W.; CAMARGO, M.; DUARTE, R. B.; DOS SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. A Novel Kinetic Model Applied to Heterogeneous Fatty Acid Deoxygenation. **Chemical Engineering Science**, p. 116192, 2020.

PIMENTA, J. L. C. W.; CAMARGO, M.; DUARTE, R. B.; DOS SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Deoxygenation of Vegetable Oils for the Production of Renewable Diesel: Improved Aerogel Based Catalysts. **Fuel**, v. 290, p. 119979, 2021.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Use of Vegetable Oils as I.C. Engine Fuels - A Review. **Renewable Energy**, v. 29, n. 5, p. 727-742, 2004.

TRAN, C. C.; AKMACH, D.; KALIAGUINE, S. Hydrodeoxygenation of vegetable oils over biochar supported bimetallic carbides for producing renewable diesel under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 22, p. 6424–6436, 2020.

WANG, F.; JIANG, J.; WANG, K.; ZHAI, Q.; SUN, H.; LIU, P.; XU, J. Activated Carbon Supported Molybdenum and Tungsten Carbides for Hydrotreatment of Fatty Acids into Green Diesel. **Fuel**, v. 228, p. 103-111, 2018.

WANG, F.; ZHANG, W.; JIANG, J.; XU, J.; ZHAI, Q.; WEI, L.; HE, D. Nitrogen-Rich Carbon-Supported Ultrafine MoC Nanoparticles for the Hydrotreatment of Oleic Acid into Diesel-Like Hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122464, 2020.

WANG, H.; YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. Support Effects on Hydrotreating of Soybean Oil Over NiMo Carbide Catalyst. **Fuel**, v. 111, p. 81-87, 2013.

YANG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L.; LI, G. Hydrotreating of C₁₈ Fatty Acids to Hydrocarbons on Sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 165 174, 2013.