

PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE A PARTIR DE DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA EM ATMOSFERA LIVRE DE HIDROGÊNIO

Thamiris Monteiro de Barros ¹

Aruzza Mabel de Moraes Araujo ²

Amanda Duarte Gondim ³

INTRODUÇÃO

O setor de transporte é um dos que mais consomem energia em todo mundo, principalmente de fontes fósseis, como gasolina, diesel, carvão e gás natural. Os danos do uso dos produtos fósseis e seus derivados são bem conhecidos e, portanto, a procura por fontes de energias alternativas a eles cresce a cada dia, assim como as pesquisas em torno delas, visando tornar o mercado mais competitivo, com maior participação na matriz energética e com um custo de produção viável.

O uso de combustíveis alternativos de fontes renováveis tem se mostrado eficaz na diminuição da emissão de gases estufa, sobretudo, por seu ciclo de carbono em que o carbono emitido durante sua queima é consumido durante a vida de sua matéria-prima.

O diesel verde vem sendo estudado como potencial substituto ao diesel fóssil, pois este biocombustível é composto de hidrocarbonetos parafínicos tal qual o seu correspondente fóssil, diferente do biodiesel que é composto por uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos. Os combustíveis alternativos que são completamente compatíveis com os fósseis são chamados de drop-in e possuem grande interesse da indústria pela possibilidade de uso diretamente nos motores atuais, não sendo necessário o estudo de novas tecnologias para sua implantação. Atualmente, o diesel verde é produzido principalmente pelo hidrotreamento de óleos vegetais (HVO, do inglês) com uma variedade de matérias-primas e uso de gás hidrogênio no processo de conversão desses óleos em hidrocarbonetos parafínicos. A principal desvantagem desse processo é o alto uso de hidrogênio que, em sua maioria, é produzido por fontes fósseis e,

¹ Graduando do Curso de Química do Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, thamiimb@gmail.com;

² Professor orientador: Doutora em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, aruzza.araujo@ufrn.br;

³ Professor orientador: Doutora em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - RN, amandagondim.ufrn@gmail.com.

portanto, torna o processo não completamente verde. Uma boa alternativa é a desoxigenação via descarbonilação/descarboxilação durante o processo de pirólise catalítica, promovido pelos catalisadores.

As biomassas residuais são promissoras para a produção de biocombustíveis, oferecendo caminhos mais ecológicos tanto para o descarte desses resíduos quanto para a geração de energia, com a menor emissão de gases estufa em comparação com combustíveis fósseis. Para a obtenção de diesel verde, o óleo de fritura usado tem mostrado um bom potencial e hoje já é utilizado em alguns países da Europa na linha de vans Transit, da Ford, na forma de HVO (UBRABIO, 2020).

No Brasil, o diesel verde, num primeiro momento na forma de HVO, está em processo de regulamentação pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a qual propõe a comercialização da mistura ternária de diesel fóssil, biodiesel e diesel verde. O presente trabalho teve como objetivo apresentar os relatos na literatura a respeito da produção de diesel verde através do processo de desoxigenação catalítica, a fim de estudar a possibilidade de sua obtenção em atmosfera livre de hidrogênio utilizando óleo de fritura como biomassa e, dessa forma, tornar a produção mais viável econômica e ecologicamente.

METODOLOGIA

Foi realizado um levantamento bibliográfico de artigos científicos sobre a produção de diesel verde, os métodos de conversão do óleo de fritura em hidrocarbonetos líquidos, condições de reação, catalisadores utilizados e desoxigenação catalítica. O levantamento foi feito através da plataforma Periódicos Capes, principalmente no banco de dados ELSEVIER e SCIELO, no período de aproximadamente um ano completo em 2021. Regulamentações, processos de regulamentação e políticas públicas também foram pesquisadas nas bases de dados da ANP, EMBRAPA e na internet de forma geral, as quais ofereceram uma visão a respeito do cenário de desenvolvimento científico e político do diesel verde no país.

DESENVOLVIMENTO

1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis, principalmente vegetais, sendo também chamados de combustíveis alternativos de

acordo com seu processo de produção, e são vistos hoje como uma das principais alternativas para a diminuição de gases de efeito estufa (GEE).

Além das biomassas vegetais, os resíduos (agrícolas, urbanos, florestais etc.) também possuem potencial notável para a produção desses combustíveis. Segundo o Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG), o setor de resíduos brasileiro emitiu cerca de 950 milhões de toneladas de carbono equivalente durante o período de 2009 a 2019, o setor sendo responsável por cerca de 4,4% das emissões totais de CO_{2e} (t) no país em 2019. O uso desses resíduos na produção de energia pode diminuir substancialmente a quantidade desses e demais GEE emitidos na atmosfera.

O óleo de cozinha residual é um potencial poluidor quando descartado incorretamente, contaminando principalmente água e impermeabilizando solos, o que traz diversas consequências para o meio ambiente (GONÇALVES, 2014). Portanto, a reutilização desse resíduo se faz indispensável e a produção de biocombustíveis a partir deles tem se mostrado uma boa alternativa. A partir da pirólise auxiliada por micro-ondas de óleo de fritura usado, Lam e colaboradores (2017) obtiveram produto líquido com propriedades desejáveis para biocombustíveis na faixa do diesel, como alto poder calorífico (46 MJ/kg) e baixas emissões de NO_x e SO_x durante sua queima, além de uma considerável taxa de rendimento (73% em peso) e baixo teor de composto oxigenados ($\leq 11\%$). Pirouzmand e colaboradores (2018) também estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado, desta vez pela esterificação e transesterificação do óleo com materiais MCM-41 modificados com Mg, Co e Zn. O artigo também faz uma comparação das produções do biocombustível, relatadas na literatura, a partir do óleo de cozinha residual com catalisadores heterogêneos, e compara também com reação em condições mais moderadas utilizando [CTA]MCM-41, através da qual os autores obtiveram um rendimento de 93,0% a 80°C e com duração de 3 h, e rendimento/execução de reutilização do catalisador de 91,0(5).

2 DIESEL VERDE

O chamado diesel verde, ou diesel renovável, é uma alternativa ao biodiesel utilizado hoje na mistura com óleo diesel, composto basicamente por hidrocarbonetos parafínicos idênticos ao combustível fóssil, o que os torna totalmente compatíveis. Por ser um combustível drop-in, esse tem ainda um grande potencial para substituir completamente o diesel fóssil no futuro. A principal vantagem do diesel verde em relação ao biodiesel é o menor teor de compostos oxigenados, próximo de nulo, e a ausência de insaturações em sua cadeia, fatores

que oferecem ao diesel parafínico maior estabilidade, melhor desempenho e menor emissão de poluentes.

Através do hidrotratamento de óleos vegetais é obtido o HVO, combustível drop-in alternativo ao óleo diesel, que está em processo de regulamentação pela ANP como diesel verde. Apesar de estar sendo chamado como diesel verde, este combustível tem em seu processo de produção cerca de apenas 4% de origem renovável, sendo os outros 96% não renovável, principalmente, pelo tratamento por hidrogênio durante o craqueamento. Dessa forma, estudos têm sido realizados para produzir o biocombustível por outras rotas como a pirólise catalítica.

3 PIRÓLISE E DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA

A pirólise catalítica é um processo de decomposição termocatalítica em atmosfera livre de oxigênio a temperaturas superiores à 400°C, frequentemente reportada na produção de biocombustíveis por óleos vegetais, principalmente na faixa de gasolina, diesel e querosene. A pirólise pode resultar produtos com teor de oxigênio considerável dependendo da composição da biomassa, das condições de reação e dos catalisadores utilizados, para remoção ou diminuição do teor de oxigênio, é necessário que a reação de desoxigenação/hidrodeseoxigenação seja favorecida durante o processo.

Asikin-Mijan et al. (2017) estuda a produção de diesel renovável a partir da desoxigenação catalítica do óleo de *Jatropha curcas* com catalisadores de Ni e Co suportados em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). A reação foi performada com 10 g do óleo e 5% do catalisador, Co/MWCNT, Ni/MWCNT ou Ni-Co/MWCNT, com variações neste último quanto o teor de níquel (NiO) entre 5-40% em peso, o teor de cobalto (Co₂O₃) foi mantido constante para todos os materiais (10% em peso). O catalisador de Ni-Co apresentou atividade catalítica que favoreceu as rotas de descarboxilação/descarbonilação e alta seletividade para hidrocarbonetos C₁₅ e C₁₇, a maior (64%) a partir da reação com proporções 20:10 para Ni:Co, que resultou também num rendimento de hidrocarbonetos > 76% e reutilização de 4 até execuções consecutivas.

Romero et al. (2016) realizou a desoxigenação do óleo de cozinha residual (WCO) e óleo de *Jatropha curcas* (JCO) em atmosfera de nitrogênio, em reator de batelada e semi-batelada, usando CaO e hidrotalcita tratada (MG70) como catalisadores à 400°C. Em geral, foram obtidas 3 frações líquidas para cada catalisador utilizado, uma única fração (> 80% em peso) das reações em batelada e duas frações, leve e intermediária, das reações em semi-batelada. Dentre todos os experimentos realizados, a desoxigenação das frações leves foi a

menos vantajosa com rendimento de hidrocarbonetos entre 72-80%. Os melhores resultados para WCO e JCO foram obtidos na fração intermediária e MG70, com rendimentos de hidrocarbonetos próximos a 90%. Os produtos apresentaram teor de oxigênio semelhante às matérias-primas e maior quantidade de hidrocarbonetos insaturados. Na maior parte dos casos, no entanto, a conversão dos óleos em biocombustíveis de hidrocarbonetos líquidos foi satisfatória e com pontos de ebulição na fração de diesel.

Silva et al. (2016) demonstrou a produção de bioquerosene e diesel verde a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba com catalisador de paládio suportado em carvão (Pd/C). A desoxigenação foi feita para os óleos da amêndoa e da casca da macaúba e dos mesmos previamente hidrolisados. A descarbonilação/descarboxilação dos ácidos graxos livres foi favorecida resultando na boa remoção de oxigênio e, dessa forma, apresentando numa seletividade alta para hidrocarbonetos na faixa do diesel verde, seguido do bioquerosene de aviação e da biogasolina, com os melhores resultados obtidos para o óleo de amêndoa da macaúba hidrolisado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O diesel verde possui características bastante atrativas para o setor de transporte na busca por um cenário mais sustentável, com um imenso potencial de matérias-primas de baixo custo e não comestíveis e processos de produção que podem ser mais acessíveis numa escala industrial de acordo com o avanço das pesquisas.

Para alcançar esse fim, o uso de catalisadores alternativos e o favorecimento à desoxigenação por estes no processo de pirólise catalítica sem a adição de hidrogênio, é promissor, combinando as condições das reações relatadas na literatura, é possível a obtenção de biocombustíveis drop-in que podem, posteriormente, substituir os combustíveis fósseis.

Palavras-chave: diesel verde; pirólise catalítica; desoxigenação; óleo de cozinha residual; biocombustíveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Química da UFRN pelo fomento à pesquisa e ao PRH-37.1/ANP-FINEP pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASIKIN-MIJAN, N.; LEE, H.V.; ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; AFANDI, A.; TAUFUQ-YAP, Y.H. Production of green diesel via cleaner catalytic deoxygenation of *Jatropha curcas* oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 1048-1069, 2017.

GONÇALVES, M. F. S.; CHAVES, G. L. D. Perspectiva do óleo residual de cozinha (ORC) no Brasil e suas dimensões na logística reversa. **Espacios**, v. 35, n. 8, p. 16, 2014.

LAM, S. S.; MAHARI, W.A.W.; JUSOH, A.; CHONG, C.T.; LEE, C.L.; CHASE, H.A. Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: an improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 263-272, 2017.

PIROUZMAND, M.; ANAKHATOON, M.M.; GHASEMI, Z. One-step biodiesel production from waste cooking oils over metal incorporated MCM-41; positive effect of template. **Fuel**, v. 216, p. 296-300, 2018.

ROMERO, M. J. A.; PIZZI, A.; TOSCANO, G.; BUSCA, G.; BOSIO, B.; ARATO, E. Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon fuels. **Waste Management**, v. 47, p. 62-68, 2016.

SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa. **Emissões totais**. Disponível em: https://plataforma.seeg.eco.br/total_emission. Acesso em: 4 mar. 2021.

SILVA, L. N.; FORTES, I.C.P.; SOUSA, F.P.; PASA, V.M.D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329-338, 2016.

UBRABIO. **HVO: Empresa aposta no uso de óleo de cozinha como combustível**, 2020. Disponível em: <https://ubrablo.com.br/2020/02/06/hvo-empresa-aposta-no-uso-de-oleo-de-cozinha-como-combustivel/>. Acesso em: 5 mar. 2021.