

PIRÓLISE TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DO ÁCIDO DODECANÓICO USANDO O CATALISADOR AL-MCM-41

Carolina Costa Freitas¹; Noyala Fonseca², Saulo José Santana de Jesus dos Santos¹; Camila Ribeiro de Oliveira Félix³; Aroldo Félix de Azevedo júnior⁴; Emerson Sales², Soraia Teixeira Brandão¹.

¹ Instituto de Química/ Universidade Federal da Bahia - UFBA, Salvador, Brasil

² Laboratório de Bioenergia e Catálise – LABEC/Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia - UFBA Salvador, Brasil

³ Instituto Federal da Bahia – IFBA, Simões Filho, Brasil

⁴ Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, Feira de Santana, Brasil
e-mail: carolina.c_freitas@hotmail.com

Resumo O presente trabalho buscou avaliar a conversão do ácido dodecanóico pela pirólise térmica e termocatalítica, utilizando o catalisador Al-MCM-41 adsorvido ao ácido graxo. O catalisador utilizado foi sintetizado por rota hidrotérmica e caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Brunauer-Emmett-Teller (BET) e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD) a fim de comprovar a formação de uma estrutura hexagonal unidimensional, com área superficial elevada e acidez satisfatória. A identificação dos produtos formados pós pirólise foi realizada por cromatografia a gás e espectrometria de massa (CG-MS). Os resultados pós-testes indicaram que a formação dos produtos foi influenciada pela presença do catalisador, obtendo uma maior quantidade de olefinas como resultado. Através da análise dos produtos foi verificado a desoxigenação do ácido graxo pela rota de descarbonização, que resultou na formação de olefinas terminais e internas. Logo, o trabalho indica a viabilidade desta reação para obtenção de hidrocarbonetos renováveis, sendo estes de alto interesse.

Palavras-chave: Pirólise, Ácido dodecanóico, Al-MCM-41, Olefinas.

1.Introdução

A história da humanidade revela um grande período de domínio da agricultura como atividade econômica. Desde o estabelecimento de assentamentos à criação de manejos e tecnologias a fim de reafirmar seu bem-estar e sua posição diante da natureza. Todavia, com a Revolução Industrial, a humanidade mudou o seu referencial: ao invés de extrair o que está na terra, passou a retirar o que está debaixo da terra; de dominante para dependente (ROMEIRO, 2001).

Desta forma, o advento do século 21 tem sido marcado pelo grande interesse na utilização de matérias-primas de fontes renováveis, a fim de gerar uma diversificada gama de produtos de interesse tecnológico; inclusive, componentes químicos básicos essenciais (PERVAIZ & CORREA, 2009). Dentre estes últimos, protagonizam-se os chamados *building blocks*, grupo de compostos químicos promissores para a indústria química. Pois, por meio deles, inúmeros produtos de maior valor agregado são sintetizados, os quais são de interesse farmacológico, da química fina e alimentícia (ARAÚJO DIAS & CORRÊA, 2001).

O ácido dodecanóico, encontrado nos óleos de coco e de palma, encontra-se neste seletivo grupo. Conhecido também como ácido láurico, é um ácido carboxílico alifático de cadeia longa. O qual possui alto volume de mercado, baixo valor de risco de mercado e variando entre média e alta utilidade como *building block*. Logo, é um triglicerídeo que revela alto interesse econômico e tecnológico (HOLLADAY et al., 2007).

De modo que o ácido graxo possa ser tratado e forneça produtos de interesse podem ser realizados processos de conversão térmica, como a pirólise rápida. A qual é definida como a degradação térmica parcial ou total de um agente oxidante na ausência de oxigênio, ou até mesmo, em ambiente com uma concentração de oxigênio que tenha a possibilidade de evitar a gaseificação intensiva do material (SOUZA et al., 2007). Entretanto, o processo não é totalmente seletivo, e apesar da variedade de compostos encontrados, faz-se de grande valia um método que proporcione uma melhor previsibilidade e assim segurança econômica para futuros investimentos (MARTINS et al., 2013).

Assim, ciente das previsões atuais que indicam o uso de mais de 30% das matérias-primas para a indústria química por volta de 2025, das quais todas provenientes de fontes renováveis (ARAÚJO DIAS & CORRÊA, 2001). Faz-se notório utilizar de materiais que auxiliem num melhor proveito estratégico sustentável e econômico (CRUZ, 2012). Portanto, o uso de catalisadores na pirólise rápida do ácido dodecanóico se faz necessário. E a fim de favorecer o evento de desoxigenação e assim obter maior seletividade diante da riqueza de compostos produzidos com a pirólise é interessante o uso de peneiras moleculares, como a MCM-41 (SCHWANKE et al., 2010).

O MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) é um material mesoporoso típico, com tamanho de poro (20 - 50 Å) largo o suficiente para acomodar grandes moléculas ou volumosos compostos intermediários para difusão e reação no poro, como no caso da pirólise da biomassa. E acidez relativamente baixa, que pode ser modificado pela adição do metal Al na estrutura durante a síntese (NGO et al., 2010).

Neste trabalho, sintetizou-se através do método hidrotérmico a peneira molecular do tipo Al-MCM-41. O catalisador foi empregado na pirólise rápida do ácido dodecanóico, com o objetivo de avaliar as diferenças entre a pirólise térmica e termocatalítica.

2. Metodologia

2.1 Síntese do catalisador Al-MCM-41

Foram preparadas amostras de Al-MCM-41 com razão Sílica/alumina (SAR): 60 pelo método hidrotérmico. Para este preparo foram utilizadas uma sílica comercial (Aerosil 200) e aluminato de sódio como fontes de Si e Al, respectivamente. Como direcionador da estrutura mesoporosa foi utilizado brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMABr), na forma de solução aquosa 25 % p/p. Afim de manter o pH básico, se utilizou de uma solução de hidróxido de sódio 50 % p/p. A composição molar das principais espécies na solução foi de 1 SiO₂: 0,025 Al₂O₃: 0,08 Na₂O: 0,3 CTMA: 26 H₂O.

2.2 Calcinação do catalisador Al-MCM-41

O catalisador Al-MCM-41 foi calcinado sob atmosfera inerte (N₂, 30 mL/mim) até 370 °C por 1h 30 min para remoção do direcionador remanescente na estrutura porosa. Após esta etapa, o fluxo de N₂ foi substituído por ar sintético (30 mL/mim) mantendo-se a temperatura de 550 °C por um tempo acima de 10 h para queima do direcionador restante.

2.3 Caracterizações

As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 1,5° a 10° com uma velocidade de varredura de 0,25°. min⁻¹.

A área específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), considerando a porção linear do gráfico BET (p/po = 0,05-0,25). O volume e diâmetro dos poros foi determinado por meio do método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

A medida da densidade dos sítios ácidos da amostra foi analisada pela análise de termodessorção de amônia (TPD-NH₃). Inicialmente a amônia foi adsorvida a temperatura ambiente por 1 hora, em seguida as amostras foram aquecidas até atingir 150 °C por 1 hora sob fluxo de He. A etapa de dessorção de amônia foi realizada sob fluxo constante de 25 mL/mim até a temperatura de 700 °C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado foi o Chemisorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, dotado de um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

2.4 Teste Catalítico

O teste catalítico ocorreu em um modelo multi-shot pyrolyzer EGA/Py-3030d (Frontier Laboratories LTD) conectado on-line com um GC-MS-5799A (Agilent). Aproximadamente 1,1 miligramas da amostra foi introduzida em um porta amostra de titânio. A temperatura de reação utilizada foi de 650 °C e as amostras foram mantidas na temperatura de reação durante 20 s. Para análise cromatográfica dos produtos foi usada uma coluna HP-5MS (30 m de comprimento, 250 µm de diâmetro, 0,25 µm de espessura do filme) com uma rampa de aquecimento compreendendo uma temperatura inicial de 40 °C durante 3 minutos. A taxa do fluxo de hélio através da coluna foi de 2 mL/min. A temperatura da interface do pirolisador foi de 320 °C.

2.4.1 Preparação dos catalisadores com o composto graxo

Inicialmente houve a adição do ácido graxo ao catalisador na proporção 1:10, sendo realizada uma mistura mecânica. Posteriormente, a mistura foi aquecida até uma temperatura superior a de fusão do ácido dodecanóico (60 °C), e constantemente homogeneizada. Tal tratamento permitiu ao composto orgânico migrar na superfície e nos poros do catalisador. Após esta etapa, a mistura, ainda na forma de pó, foi guardada ao abrigo da umidade e depois adicionada ao porta-amostra de titânio, e coberto por lã de quartzo.

3. Resultados e discussão

3.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X permite estudos das estruturas cristalinas de diferentes materias. Essa técnica foi utilizada com o intuito de verificar a formação da estrutura do catalisador Al-MCM-41. A partir da análise do difratograma do catalisador Al-MCM-41 apresentado na Figura 1, pode-se observar que o pico de maior intensidade em baixo ângulo, tal como $2\theta = 2,1^\circ$, característico do Al-MCM-41 está presente. O pico de menor intensidade e maior largura observado em ângulos maiores ($2\theta = 3-4^\circ$) sugere uma perda de homogeneidade e simetria hexagonal da estrutura cristalina devido a quantidade de alumínio presente na sua estrutura (YU et al., 2013)

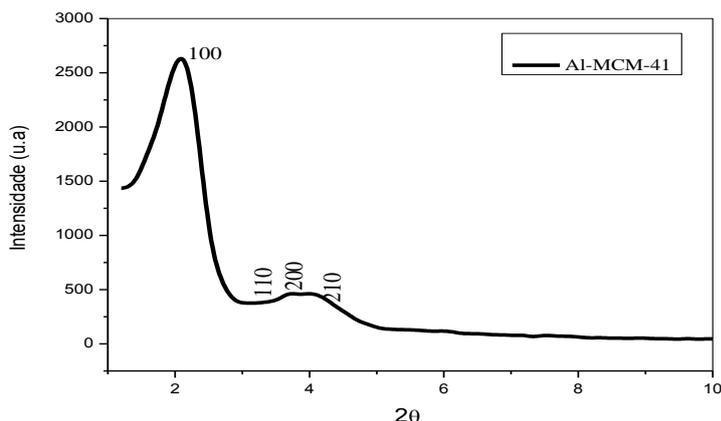


Figura 1. Difratoograma de raios X do Al-MCM-41.

3.2 Adsorção de Nitrogênio

Essa técnica permite analisar as propriedades texturais do catalisador, como área superficial, volume e diâmetro de poro, como podem ser vistos na Tabela 1. Tais resultados indicam que o catalisador usado é apropriado para a pirólise do ácido dodecanóico (LIU et al., 2013).

Tabela 1. Propriedades texturais do Al-MCM-41.

Amostra	V _p (cc/g)	D _p (nm)	S _{BET}
Al-MCM-41	0,47	4,14	773,13

3.3 Termodesorção de amônia (TPD-NH₃)

Esta análise tem por finalidade estudar as propriedades ácidas e básicas do catalisador por meio de medidas por dessorção à temperatura programa de NH₃. A Figura 2 apresenta o perfil de TPD- NH₃ do catalisador Al-MCM-41. Picos de dessorção, nas temperaturas de 184 °C, 470 °C e 767 °C respectivamente, aparecem na matriz do catalisador (KARNJANAKOM et al., 2017).

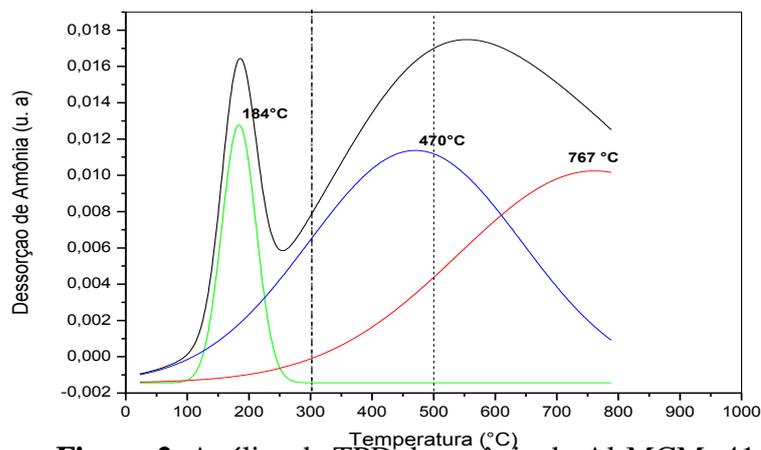


Figura 2. Análise de TPD de amônia do Al-MCM- 41.

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

De acordo com a Tabela 2, a maior concentração, em mmol/g, encontrada foi em sítios ácidos fortes. O pico de dessorção a baixa temperatura (< 300 °C) pode ser associado a sítios ácidos de Bronsted de meio fraco que estão ligados ao alumínio tetraédrico. E a dessorção a alta temperatura (> 500 °C) pode representar sítios ácidos de Lewis que são criados pela desidroxilação de sítios ácidos de Bronsted (INTANA et al., 2015).

Tabela 2. Concentração (x10⁻²mmol/g) de sítios ácidos do Al-MCM-41

Amostra	Fracos	Moderados	Fortes
Al-MCM-41	0,14	0,76	0,88

3.4 Teste Catalítico

A fim de facilitar a análise dos produtos obtidos com a pirolise térmica e termocatalítica, estão apresentados nas Figuras 3 e 4 os compostos detectados por GC/MS e identificados com base nos tempos de retenção e por comparação com os fragmentos padrões de espectro de massa do banco de dados da National Institute of Standards and Testing (NIST).

O ácido graxo quando aquecido na quase ausência de oxigênio, a uma temperatura igual a 650 °C pode sofrer um processo conhecido como desoxigenação, que ocorre pela rota de descarbonização fornecendo como produtos olefinas terminais (WU et al., 2017). No caso do ácido dodecanóico foram gerados olefinas na faixa de C₃ a C₁₁ (9 %), tendo ainda como resíduo, apresentando uma alta porcentagem (91 %), o ácido não convertido, como pode ser observado na Figura 3.



Figura 3. Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro.

No teste de pirólise catalítica com o catalisador Al-MCM-41, foram identificados como produtos, olefinas terminais C₃-C₁₁ (67 %), alcanos cíclicos (14 %), alcanos alifáticos (4%), aromáticos (benzeno, tolueno e p-xileno) (4 %) e compostos não identificáveis (6 %), conforme Figura 4. A formação de compostos aromáticos pode ser atribuída a uma maior acidez do catalisador Al-MCM-41, o que está de acordo com os resultados de TPD-NH₃ em relação a sítios ácidos fortes (ARAÚJO et al., 2017).



Figura 4. Rendimento dos produtos da pirólise do ácido puro + Al-MCM-41.

4. Conclusão

O catalisador Al-MCM-41 com razão Si/Al de 60 foi sintetizado através do método hidrotérmico. A partir da caracterização do catalisador por DRX, BET e TPD comprovou-se a formação de uma estrutura hexagonal unidimensional, proporcionando um material mesoporoso com área superficial e acidez satisfatório para catálise. Observou-se a desoxigenação completa para a pirólise termocatalítica, diferente dos resultados obtidos na pirólise térmica, demonstrando que o catalisador utilizado possui alta atividade e seletividade para olefinas terminais.

5. Referências

ARAÚJO, A. M. DE M. et al. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101, p. 900–906, 2017.

ARAÚJO DIAS, R. L.; CORRÊA, A. G. Aplicações da química combinatória no desenvolvimento de fármacos. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 236–242, 2001.

CRUZ, J. Evolução tecnológica das rotas de gaseificação e pirólise de materiais (83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

- lignocelulósicos : um estudo bibliométrico. p. 130, 2012.
- HOLLADAY, J. E. et al. Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. **Pacific Northwest National Laboratory**, v. II, n. October, p. 87, 2007.
- INTANA, T. et al. Physicochemical properties of Cu loaded onto core-shell Al-MCM-41: Effect of loading methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p. 157–165, 2015.
- KARNJANAKOM, S. et al. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil. **Energy Conversion and Management**, v. 142, p. 272–285, 2017.
- LIU, W. W. et al. Study on the effect of metal types in (Me)-Al-MCM-41 on the mesoporous structure and catalytic behavior during the vapor-catalyzed co-pyrolysis of pubescens and LDPE. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 202–213, 2013.
- MARTINS, G. B. C.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Processos térmicos em óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 16–25, 2013.
- NGO, T. A. et al. Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM5 (Proton-exchange of Zeolite Socony Mobil #5) and MCM41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysts in a fixed-bed reactor. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2723–2728, 2010.
- PERVAIZ, M.; CORREA, C. A. Biorefinaria: desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. E9–E11, 2009.
- ROMEIRO, A. Economia ou economia política da sustentabilidade. **Economia do Meio Ambiente: Teoria e Prática. Rio de ...**, n. 102, p. 28, 2001.
- SCHWANKE, A. J. et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS TIPO Si-MCM-41 E AL-MCM-41. **Persp. Erechim**, v. 34, p. 99–104, 2010.
- SOUZA, M. J. B. et al. HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 2, p. 212–218, 2007.
- WU, X. et al. Production of jet fuel range biofuels by catalytic transformation of triglycerides based oils. **Fuel**, v. 188, p. 205–211, 2017.
- YU, F. et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 325–329, 2013.