

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOPRODUTOS
OBTIDOS POR PIRÓLISE RÁPIDA**

AUTORES:

Hélio Cunegundes dos Santos Júnior¹, Gabriel Joaquim Santos Silva², Sérgio Antônio de Paiva Rocha³, Mayara Lopes Gundim de Macedo⁴, Larissa Sobral Hilário⁵, Djalma Ribeiro da Silva⁶, Aruzza Mabel de Moraes Araujo⁷, Amanda Duarte Gondim⁸

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOPRODUTOS OBTIDOS POR PIRÓLISE RÁPIDA

Abstract

Biofuels have become an important topic in the daily life of the world population, according to the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - ANP, the production of green diesel is growing more and more and the search for new types of biomass is becoming an activity profitable agriculture, so governments are encouraging the cultivation of different types of raw materials. Bio-oil, for example, is on the rise as its rapid pyrolysis results in a high production of liquid fuel. Fast pyrolysis is a method intended for the production of gases and liquids, used for the production of fuels and chemical products, it occurs at a temperature of approximately +500 °C, in a short period of time. In order for a fuel to be commercialized on a large scale, in order to meet the demand of a market, it is essential that its quality is guaranteed, in order to provide uniform physical and chemical characteristics at all supply points in any part of a federation. Therefore, quality control must follow the strict specifications established in Brazil by the ANP, through resolution No. 842 of 05/15/2021. Given this situation, the objective of this work is to evaluate the physicochemical properties of castor oil and frying bio-oil obtained by fast pyrolysis comparing with the limits defined by the ANP. The bioproducts evaluated in this work are notable alternatives for when there is a depletion of fossil fuels, and will also serve as a parameter for other researchers in the development of new biofuels that mitigate environmental impacts. In the Bio-oils studied in this work, determinations of acidity, free fatty acids, peroxide, saponification, density at 20°C, analysis of metals and phosphorus (phospholipids) by ICP-OES, ash content, moisture content (Karl Fisher) and kinematic viscosity. The results showed that the bioproducts are promising, with an ash content of 0.05% for the frying bio-oil, a density at 20°C of 0.8 (g/cm³) for the castor oil bio-oil and 0.56 (g/cm³) for the bio-oil for frying, partially meeting the requirements of resolution in the characteristics investigated.

Introdução

Os biocombustíveis são importantes como fonte alternativa de energia que pode ser usada para substituir parcialmente os combustíveis fósseis. O Brasil, por exemplo, possui um grande potencial para a produção de energia renovável, e com o estímulo à produção e uso de biocombustíveis, várias opções de biomassa têm sido estudadas visando o fornecimento de matéria-prima para o setor (ANP, 2022).

Os óleos vegetais estão entre as principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel e bio-óleo (DEMIRBAS, 2008). Deste modo, parece oportuno conduzir análises relacionadas aos impactos na comunidade ocasionadas pelos novos tipos de bioprodutos obtidos pela rota verde de energia (EPE, 2014). Para que um combustível possa ser comercializado em larga escala, de forma a

atender a demanda de um mercado, é fundamental que a sua qualidade seja garantida. Com o objetivo de proporcionar características físicas e químicas uniformes em todos os pontos de abastecimento em qualquer parte de uma federação.

Portanto, o controle de qualidade deve seguir as especificações rigorosas, normas e protocolos de verificação bem estabelecidos, os quais levem em consideração as características relacionadas à qualidade da matéria-prima, as diferentes etapas de fabricação, o produto final e suas condições de armazenamento (RAMOS, 2017). As especificações para a comercialização de biocombustíveis automotivos em todo o território nacional e as exigências no tocante à qualidade do produto, são estabelecidas através das resolução ANP nº: 842/2021. Uma vez que regulamenta a autorização para o exercício da atividade de produção de diesel verde e a concessão de unidades produtoras de biocombustíveis no Brasil.

Os biocombustíveis, além de serem obtidos de fontes renováveis, têm como vantagens a menor emissão de gases poluentes e a menor toxicidade no solo, entretanto, o custo de produção atualmente é maior (EPE, 2014). Porém, as condições especiais de clima e solo do Brasil criaram uma verdadeira maternidade de associações florísticas ou vegetações típicas, sobressaindo-se, entre muitas espécies, plantas de grande valor econômico, principalmente no semi-árido brasileiro, onde estão concentradas uma ampla diversidade de oleaginosas (ABIB BBER, 2018).

Segundo (BRUGGINK et al., 2017), a qualidade do biocombustível pode sofrer variações devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem. As estruturas moleculares podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações devido à presença de agrupamentos na cadeia. A exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquil éster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona. Contaminantes procedentes da matéria prima, como fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados nos biocombustíveis, de modo especial no biodiesel, sendo necessário respeitar os limites definidos.

O processo de pirólise rápida consiste na decomposição térmica da biomassa a altas temperaturas, em ambiente fechado e desprovido de oxigênio, obtendo três frações de produtos: bio-óleo, biochar e gás (BRUM, 2019). Parâmetros como a taxa de alimentação, os modos de aquecimento e de transferência de calor são as principais influências no rendimento dos produtos de pirólise (ARAÚJO, 2012). As principais exigências das reações de pirólise rápida são: altas taxas de aquecimento e transferência de calor, exigindo uma biomassa finamente moída e temperatura de reação controlada em torno de ± 500 °C (MACEDO, 2021). Observando o rendimento, a produção líquida se mostra uma ótima rota. Ao considerar que o líquido, de maior densidade, pode ser transportado, armazenado e manuseado com grande facilidade e com menor custo do que a biomassa sólida de menor densidade. O processo de pirólise rápida inclui uma etapa de secagem da biomassa, normalmente até menos de 10% de umidade. Com a finalidade de minimizar a quantidade de água no produto líquido; moagem da biomassa para obter partículas suficientemente pequenas, cerca de 2 mm para leito

fluidizado; reação de pirólise; separação do carvão, dos gases e vapores condensáveis, com condensação rápida e posterior coleta do bio-óleo. Dentre os produtos obtidos, o bio-óleo formado no processo de pirólise, apresenta em sua composição uma variedade de compostos, os quais são denominados de bioprodutos, com propriedades que apresentam elevado potencial no seu estudo. Tendo em vista a relevância do tema, faz-se necessário a realização de um estudo aprofundado do bio-óleo, com o propósito de se aprofundar nas suas propriedades por meio de análises físico-químicas utilizando diferentes técnicas, que é o fruto do presente trabalho.

Metodologia

A metodologia do presente trabalho consistiu na utilização de dois tipos de bioprodutos, os quais foram processados por pirólise rápida: o óleo de fritura residual e óleo de mamona. O primeiro, com filtração prévia, foi cedido em parceria com restaurantes da cidade de Currais Novos/RN. O segundo foi adquirido através da empresa Versátil Clean LTDA em Guarulhos/SP.

O bio-óleo de fritura foi obtido por meio de pirólise térmica, realizada em um forno de leito fixo Flyever, FT-1200, nas seguintes condições: rampas de aquecimento entre 350 e 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo por 5 minutos em cada temperatura e sob o fluxo de 100 mL/min de N₂, seguindo a metodologia de (MACEDO, 2021). O bio-óleo de mamona foi logrado utilizando a mesma metodologia. No entanto, em condições diferentes: rampas de aquecimento entre 335 e 575 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo por 5 minutos em cada temperatura e sob o fluxo de 100 mL/min de N₂. Essas faixas de temperatura foram escolhidas após estudo térmico que comparou variáveis temperaturas, apontando as melhores rampas para a degradação do óleo. Os hidrocarbonetos resultados pela pirólise rápida são satisfatórios, pois estão de acordo com a literatura (MACEDO, 2021 e ARAÚJO, 2016).

Para analisar o teor de umidade presente nas amostras, foi utilizado o modelo Metrohm Karl Fischer 841 Titrator KF-001, depositando no interior do equipamento cerca de duas gotas de cada amostra. O procedimento foi realizado em triplicata. O gráfico resultante aponta o consumo do titulante x tempo, em segundos.

Também foram realizadas as determinações de algumas propriedades físico-químicas, como: índices de acidez, ácidos graxos livres, peróxido, saponificação, densidade a 20 °C, análise de metais e fósforo (fosfolípidos) por ICP-OES, teor de cinzas e viscosidade cinemática. Em seguida foi realizada a avaliação dos resultados, o comparativo entre os valores obtidos e os exigidos na resolução de número 842/2021 da ANP.

Para a análise de ICP-OES, as amostras foram previamente preparadas com o auxílio do digestor de preparação de amostras por micro-ondas da marca Cem Corporation, Carolina do Norte Estados Unidos, modelo Mars 5. Foram pesadas massas aproximadamente iguais a 0,25 g no recipiente de digestão com adição de 10 mL de HNO₃, a mistura foi agitada suavemente, aguardou-se 15 minutos

antes do seu fechamento e por fim levado ao equipamento. Visto que a metodologia para óleo mineral em um único estágio com temperatura igual a 200 °C com rampa e permanência iguais por 15 minutos, pressão de 800 psi e potência de (900-1050) Watt. Após a digestão parcial as amostras foram filtradas e avolumadas com água miliq de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). O método EPA 6010c foi aplicado na determinação multielementar das concentrações dos elementos químicos por Espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) de marca Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também usado como gás de nebulização e auxiliar.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para as propriedades físico-químicas dos produtos líquidos obtidos na pirólise. Na análise de viscosidade cinemática, o bio-óleo de mamona e o de fritura residual apresentaram alta viscosidade, 14,52 mm²/s e 27,14 mm²/s respectivamente, sendo inviável seu uso como biocombustíveis, já que a alta viscosidade pode afetar o funcionamento das bombas injetores dos veículos, sendo um dos grandes intempéries ao uso dos derivados de óleos vegetais como combustível. O resultado indica a necessidade de tratamento prévio do óleo, como por exemplo a filtração por malha de filtro mesh. As altas viscosidades podem ser resultado da utilização de óleos que originalmente possuem viscosidades mais elevadas, como para o óleo de mamona, a presença do grupo hidroxila ao longo da cadeia de hidrocarbonetos do ácido ricinoleico, eleva sua viscosidade (Keera, El Sabagh e Taman, 2018); enquanto que para o óleo de fritura, a viscosidade é afetada pelo sucessivo aquecimento do óleo, que favorece as reações de oxidação, hidrólise e polimerização, com formação de compostos polares e triacilglicerídeos poliméricos (Pandey, Chauhan e Nagaraj, 2022).

Para o parâmetro do índice de acidez, os valores ainda se apresentaram um pouco acima das especificações que é de até 0,5 mg KOH/g, corroborando com os teores de ácidos graxos livres nas amostras e indicando moderado grau de degradação. O alto índice de acidez pode causar deposição de sedimentos no motor e desgaste da bomba e filtro de combustível (MIYASHIRO C.S. et al., 2013).

O cômputo de cinzas indica que o bio-óleo de fritura apresenta a menor quantidade de resíduos inorgânicos na amostra comparada ao bio-óleo de mamona. Em contrapartida, os dois produtos não atenderam ao limite preconizado na resolução. Como consequência futura do uso desses bioprodutos, as emissões irão conter grande quantidade de materiais particulados que poderão influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos. As amostras atingiram níveis satisfatórios de densidade a 20 °C (ASTM D7148), sem sofrer variações, o que ocasionará em um bom desempenho nos motores, sem perder a potência ou aumentar o consumo de biocombustível.

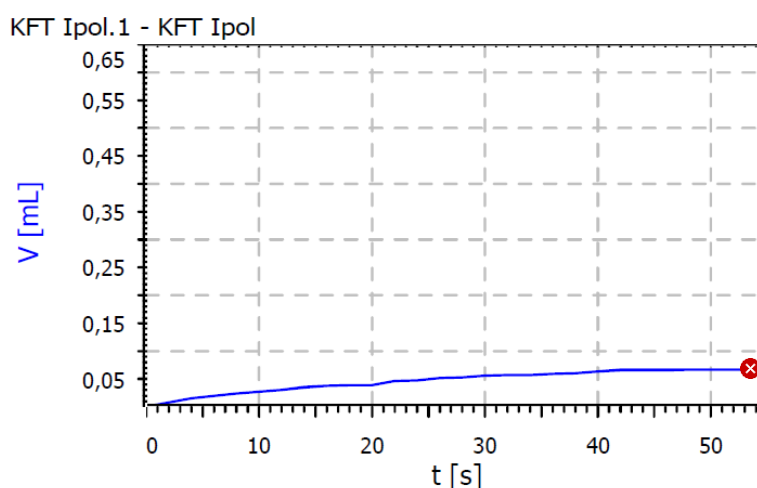
Na análise do índice de saponificação conforme a Tabela 1, mostra que o bio-óleo de mamona foi de 199,02 mgKOH/g, uma diferença de 5,02 mgKOH/g do limite, já a amostra de bio-óleo de fritura atendeu ao limite exigido pela ANP para o índice de saponificação. Segundo Alias, Kumar e Zain (2018), esses valores também estão relacionados com o teor de ácidos graxos livres nas amostras. Assim, a hidrólise alcalina que é a produção de sabão durante a degradação do diesel verde será baixa, levando em consideração que contém relativo teor de ácidos graxos com baixo peso molecular.

Tabela 1 - Análises físico-químicas dos bioprodutos (Diesel Verde).

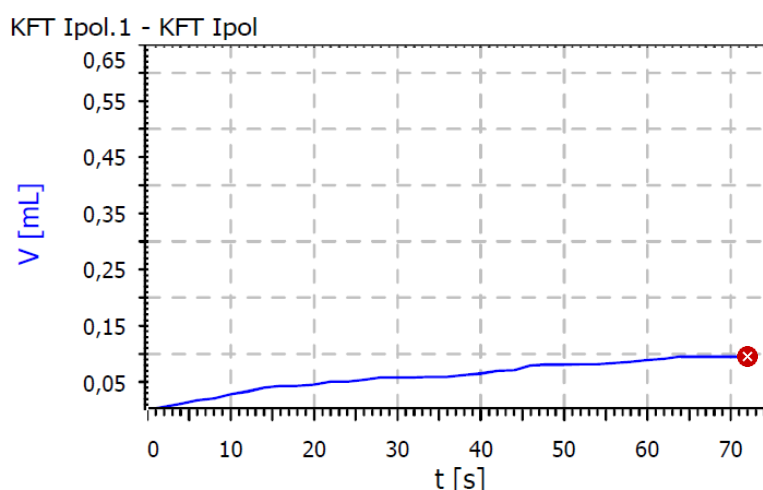
Propriedades	Limites	Bio-óleo de Mamona	Bio-óleo de Fritura	ASTM
Viscosidade Cinemática (mm ² /s ²)	3,0 - 6,0	14,52	27,14	D445
Índice de acidez (mg KOH/g)	<0,50	0,86	0,56	D664
Ácidos graxos livres (%)	0,3	0,8	0,5	-
Densidade 20 °C (g/cm ³)	0,8 - 0,9	0,86	0,90	D7148
Índice de saponificação (mgKOH/g)	188-194	199,02	182,03	-
Índice de peróxido (meq/Kg)	<10	1,96	3,97	-
Cinzas (%)	<0,02	0,40	0,05	D874

Limites adaptados conforme a resolução ANP nº 842/2021.

A titulação Karl Fischer é um método de determinação de umidade específico para a água, sendo adequado para amostras com um alto teor de água (titulação) e também com teor de água na medida ppm (coulometria), a resolução 842/2021 da ANP define o limite Teor máx. água e sedimentos de 0,05%. As análises de teor de umidade em triplicata variaram em média $\pm$ 0,06. O bio-óleo de fritura (Figura 1) obteve 3,30% de umidade e o bio-óleo de mamona (Figura 2) 4,49%. O alto valor alcançado, pode ter sido influenciado principalmente, pelas condições de estocagem e manuseio, considerando a higroscopicidade dos bioprodutos. No caso de biocombustíveis, a presença de água torna mais susceptíveis a oxidação, além de estar associada a corrosão dos motores e durante sua estocagem, como também contribui para a proliferação de micro-organismos (MELO et al., 2016).

Figura 1 – Análise do teor de umidade (Karl Fischer) do bio-óleo de fritura.

Autor: (Próprio autor)

Figura 2 – Análise do teor de umidade (Karl Fischer) do bio-óleo de mamona.

Autor: (Próprio autor)

Segundo Gonçalves (2021) as amostras dos bioprodutos submetidas a análises por ICP-OES, precisam analisar os seguintes elementos primordiais: Al, Cd, Cu, Fe, Mn, V, e o fósforo. O monitoramento de fósforo em óleos vegetais é importante, já que parte deste se encontra na forma de fosfolípido, que quando não removido, aumenta a formação de gomas. O teor de metais no óleo refinado final é indesejável, porque os metais podem facilitar a degradação oxidativa do óleo, reduzindo assim, a sua vida útil. A baixa quantidade e tipos de metais encontrados nas análises indica que os dois tipos estudados são satisfatórios. A análise pelo ICP-OES (Tabela 2) apontou a existência de ferro e alumínio no bio-óleo de mamona acima do permitido. Enquanto no bio-óleo de fritura, foi encontrado apenas a presença de ferro, indicando que as amostras não liberam grande quantidade de metais durante a sua degradação. A não detecção de alguns tipos de metais, não significa que as amostras não contenham os

parâmetros sugeridos, devemos considerar minimamente a sua composição. Os índices de metais apresentados nos bioprodutos por ICP-OES podem ser provenientes da própria oleaginosa, pois em sua composição eles aparecem como macronutrientes (TAIZ, 2004).

Tabela 2 - *Resultados da análise por ICP-OES*

Parâmetro	Bio-óleo de mamona	Bio-óleo de fritura
Alumínio	11,54	< LD
Cádmio Tot.	< LD	< LD
Cobre	< LD	< LD
Ferro	3,07	2,45
Fósforo	< LD	< LD
Manganês	< LD	< LD
Vanádio Tot.	< LD	< LD

Legenda: (LD) Limite de detecção. Unidade: mg/Kg; Limite; 1,0 (mg/Kg) por metal; 10,0 (mg/Kg) de fósforo máx..

Conclusões

Foi possível constatar que a quantificação de elementos químicos em bio-óleos obtidos na pirólise de óleos vegetais é de grande relevância para o controle de qualidade do biocombustível, assim como para o entendimento de possíveis consequências que estes podem provocar ao motor e/ou ao meio ambiente. Os aspectos da densidade, teor de fósforo, índice de saponificação, acidez e peróxidos denotam a boa qualidade dos bioprodutos. O bio-óleo de mamona, apresentou elevada massa específica e viscosidade cinemática, características oriundas da composição química da sua matéria-prima, com o teor majoritário de quase 90% de ácido ricinoléico. Estudos futuros devem determinar a necessidade de aditivos e tratamentos prévios que melhorem as propriedades físicas e químicas. Todas as amostras foram analisadas com eficácia e apresentaram baixa quantidade de metais, isso indica que a qualidade da matéria-prima é promissora.

Agradecimentos

CNPq, PRH-37.1/ANP, LABPROBIO, IQ/UFRN e UFRN.

Referências Bibliográficas

ABIB BBER, Instituto Brasileiro Pellets Biomassa Briquete. BIOMASSA ORIUNDA DE REJEITOS URBANOS E INDUSTRIAIS. **2018**. Disponível em: <<http://abibbrasil.wixsite.com/institutobrpellets/biomassa-rejeitos-urbanos-eindustriais>>. Acesso em: 03 novembro de 2021.

ANP, NACIONAL, I. RESOLUÇÃO ANP Nº 842, DE 14 DE MAIO DE **2021** - DOU - Imprensa Nacional. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616#wrapper>>. Acesso em: 10 set. 2022.

ANP - [Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis]. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2022.

ANP - [Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis]. 2018. Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Revista. Rio de Janeiro: ANP, **2018**. P177-202.

ARAÚJO, A. M. de M. Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo. **2012**. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ARAÚJO, A. M. de M. Conversão térmica e termocatalítica do óleo de girassol utilizando materiais micro e mesoporosos para obtenção de biocombustíveis. **2016**. Tese (Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BRUM, L. S. Estudo da Pirólise de folhas de eucalipto. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. p. 33. **2019**.

BRUGGINK, C. et al. Determinação de novos ácidos orgânicos em óleo diesel e óleo de motor por cromatografia iônica. *Analytical Letters*, v. 50, n. 5, pág. 739–747, **2017**.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuelprojections. *Energy Convers Manag*, nº 49, p. 2106–2116, **2008**.

EPE [Empresa de Pesquisa Energética]. Balanço Energético Nacional ano base 2014. Rio de Janeiro/RJ. **2014**.

GONÇALVES, Vinícius Oliveira; BORTOLETO, Gisele Gonçalves, Determinação de metais em biodiesel: importância e desafios Bioenergia em revista: diálogos, ano/vol. 11, n. 1, jan./jun. **2021**. P. 120 - 138

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 27, n. 4, p. 979-984, **2018**.

MACEDO, M. L. G. Estudos térmicos, termocatalítico e cinético do óleo de fritura para obtenção de hidrocarbonetos renováveis. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/Rio Grande do Norte, **2021**. 100 f.: il.

MELO, M. A. R. et al. Avaliação do teor de água, propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa de biodieseis e suas blendas. *Revista principia*, n. 32, p. 19-25, 2016.

MIYASHIRO, C. S. et al. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 2, n. 3, 11 out. **2013**.

P. RAMOS, L. et al. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, **2017**.

PANDEY, A. K.; CHAUHAN, O. P.; NAGARAJ, R. Effect of vacuum and atmospheric frying and heating on physico-chemical properties of rice bran oil. *Journal of Food Science and Technology*, v. 59, p. 3428-3439, 2022.

TAIZ, L., ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 3ª edição. Editora Artmed, **2004**, 719p.