

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Conversão térmica do óleo de milho de destilaria a partir de catalisadores mesoporosos.

AUTORES:

Ingrid Nayara de Medeiros Brito^{1*} (IC), Amanda Duarte Gondim² (PO), Aruzza Mabel de Moraes Araújo³ (PO).

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CONVERSÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE MILHO DE DESTILARIA A PARTIR DE CATALISADORES MESOPOROSOS.

Resumo

Diante dos impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis, é crucial investir na produção de energias renováveis e biocombustíveis de forma a contribuir para um futuro mais sustentável. Quando se trata da utilização de biomassa para conversão em biocombustíveis, o óleo de milho de destilaria (DCO) ganha destaque por ser uma fonte energética promissora devido ao seu ótimo valor energético. Recuperado como um coproduto da produção de etanol a partir do milho, o DCO contém ácidos graxos e ésteres, que podem ser convertidos em hidrocarbonetos renováveis através do hidroprocessamento catalítico, por exemplo. Catalisadores como Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e Fosfato de Níobio (NbOPO_4) são eficientes para essa conversão, oferecendo alta atividade catalítica. Este trabalho tem como foco o estudo da conversão térmica do DCO, utilizando os catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NbOPO_4 . Previamente, foram determinadas as propriedades físico-químicas do DCO, como índice de acidez, teor de AGL (ácidos graxos livres), índice de saponificação, densidade a 15 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de umidade Karl Fischer, e valor calorífico superior, a fim de confirmar as características da matéria-prima. Em seguida, foi realizada a Análise Termogravimétrica (TGA/DTG) do DCO para avaliar sua decomposição térmica. Ademais, foi realizada a análise de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/MS), identificando e quantificando os ácidos graxos constituintes do DCO, presentes sob a forma de ésteres. O catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o NbOPO_4 foram adquiridos comercialmente e, para confirmar sua composição e estrutura cristalina, foram realizadas técnicas de caracterização, incluindo Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX), confirmando a indicação de materiais com características amorfas. Realizou-se o estudo cinético dos diferentes catalisadores (NbOPO_4 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em contato com o óleo, em taxas de temperatura de 10, 20, 30 e 40 °C/min, a fim de avaliar a atividade catalítica de cada um. Foi realizada uma avaliação comparativa dos modelos cinéticos OFW e KAS, os quais apresentaram uma similaridade considerando os valores de energia de ativação de ambos. Os métodos empregados revelaram que o uso dos catalisadores resultou em uma redução significativa na energia requerida para as reações ocorrerem. Foi possível observar que os catalisadores proporcionam energias de ativação inferiores em comparação com o processo não catalisado. Entretanto, o NbOPO_4 demonstrou uma energia de ativação consideravelmente menor em comparação com o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com uma diferença média de aproximadamente 50 kJ.mol⁻¹ entre eles, demonstrando assim, melhor atividade catalítica.

Palavras-chave: Óleo de milho de destilaria, catalisadores mesoporosos, conversão térmica, análise termocatalítica.

Abstract

Given the environmental impacts caused by fossil fuels, it is crucial to invest in the production of renewable energy and biofuels in order to contribute to a more sustainable future. When it comes to the use of biomass for conversion into biofuels, distiller's corn oil (DCO) stands out as a promising energy source due to its excellent energy value. Recovered as a co-product of ethanol production from corn, DCO contains fatty acids and esters, which can be converted into renewable hydrocarbons through catalytic hydroprocessing, for example. Catalysts such as Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) and Niobium

Phosphate (NbOPO_4) are efficient for this conversion, offering high catalytic activity. This work focuses on studying the thermal conversion of DCO, using the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and NbOPO_4 catalysts. Previously, the physical-chemical properties of DCO were determined, such as acidity index, FFA (free fatty acids) content, saponification index, density at 15 °C, kinematic viscosity at 40 °C, Karl Fischer moisture content, and higher calorific value in order to confirm the characteristics of the raw material. Next, Thermogravimetric Analysis (TGA/DTG) of the DCO was carried out to evaluate its thermal decomposition. Furthermore, Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS) analysis was carried out, identifying and quantifying the fatty acids that constitute DCO, present in the form of esters. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and NbOPO_4 were purchased commercially and, to confirm their composition and crystalline structure, characterization techniques were carried out, including X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XRF), confirming the indication of materials with amorphous characteristics. A kinetic study of the different catalysts (NbOPO_4 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) was carried out in contact with the oil, at temperature rates of 10, 20, 30 and 40 °C/min, in order to evaluate the catalytic activity of each one. A comparative evaluation of the OFW and KAS kinetic models was carried out, which showed similarity considering the activation energy values of both. The methods employed revealed that the use of catalysts resulted in a significant reduction in the energy required for reactions to occur. It was possible to observe that the catalysts provide lower activation energies compared to the non-catalyzed process. However, NbOPO_4 demonstrated a considerably lower activation energy compared to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, with an average difference of approximately 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ between them, thus demonstrating better catalytic activity.

Palavras-chave: Distillery corn oil, mesoporous catalysts, thermal conversion, thermocatalytic analysis.

Introdução

É de conhecimento comum a grande problemática ambiental que gira em torno dos combustíveis fósseis, então, tornou-se urgente e necessário o investimento na produção de energias renováveis e biocombustíveis, de forma a contribuir significativamente para a descarbonização mundial.

Uma fonte promissora para produção de biocombustíveis, é o óleo de milho de destilaria (DCO), devido ao seu alto valor energético. Considerado um coproduto oriundo da produção de etanol a partir do milho, durante o processo de destilação, o DCO contém ácidos graxos e ésteres que podem ser convertidos em hidrocarbonetos renováveis.

A aplicação de fontes renováveis na produção de combustíveis também exige a utilização de tecnologias que sejam viáveis e eficientes no processo de conversão do óleo em hidrocarbonetos renováveis. Os catalisadores mesoporosos como o fosfato de nióbio (NbOPO_4) e a gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ganham notoriedade por oferecerem uma alta atividade catalítica.

Quando se trata de avaliar a conversão térmica de óleos vegetais sob a ação de catalisadores, a Termogravimetria (TG/DTG) apresenta uma ótima aplicabilidade. Além disso, ela é amplamente utilizada para realizar estudos cinéticos, onde os dados obtidos pela TG são tratados matematicamente a fim de obter parâmetros cinéticos, como energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial (RÍOS *et al.*, 2013). Estes parâmetros são essenciais para prever com precisão o comportamento das reações, bem como otimizar o processo para os produtos (CEYLAN *et al.*, 2014).

Existem diversos modelos cinéticos que podem ser utilizados dentro deste estudo, sendo os modelos isoconversionais os mais utilizados, pois são capazes de determinar a energia de ativação sem necessitar do conhecimento prévio do modelo da reação ou fator pré-exponencial. Métodos como Ozawa - Flynn - Wall (OFW) e Kissinger - Akahira - Sunose (KAS) necessitam da obtenção de várias curvas

cinéticas em diferentes taxas de aquecimento para realizar o estudo. Dessa forma, a energia de ativação é calculada para cada ponto de conversão, e os resultados são obtidos graficamente a partir da inclinação da curva (SILVA, 2017).

Metodologia

Determinação das propriedades físico-químicas: O índice de acidez foi realizado conforme a norma AOCS Cd 3d-63, através do método volumétrico. Uma mistura de óleo, álcool isopropílico e tolueno (em partes iguais) foi titulada com uma solução alcóolica de hidróxido de potássio (0,1 M), utilizando fenolftaleína 1,0% como indicador. A análise do teor de ácidos graxos livres foi realizada utilizando a norma AOCS Ca 5a-40, pelo método volumétrico. O álcool etílico foi neutralizado com solução de hidróxido de sódio (0,25 M), utilizando fenolftaleína 1,0 %. Após a neutralização, este foi aquecido e misturado ao óleo, com adição de fenolftaleína, e então, a titulação foi realizada com hidróxido de sódio como titulante. O índice de saponificação foi determinado utilizando a norma AOCS Cd 3-25, por método volumétrico. O óleo foi misturado com hidróxido de potássio e aquecido acoplado a um condensador, até o final da saponificação. Quando o sistema já estava resfriado, adicionou-se solução de fenolftaleína 1,0 %, prosseguindo a titulação utilizando ácido clorídrico (0,5 M) como titulante. Os testes de viscosidade e densidade foram realizados simultaneamente, de acordo com a norma ASTM D7042-21^a, no equipamento Stabinger Viscosimeter SVM 3000, Anton Paar. Para determinar a viscosidade cinemática, é só fazer a razão da viscosidade dinâmica medida a 40 °C e densidade. O valor de densidade é obtido a 15 °C, segundo o grau API. Para a determinação do teor de umidade foi seguida a norma ASTM D6304-20, utilizando o equipamento 803 TI Stand, Metrohm. Uma parte da amostra é inserida no equipamento por meio de uma seringa. Então, a seringa é pesada e registrada o peso. Posteriormente, a amostra é titulada, dentro do equipamento, com a solução de Karl Fischer. Por fim, o poder calorífico foi determinado utilizando um calorímetro de bomba de oxigênio (PARR 6400), seguindo a norma ASTM D240. As amostras foram pesadas com, no máximo, 1,1 g em cadinhos metálicos. Realizou-se o teste queimando as amostras no calorímetro de bomba de oxigênio, sob condições controladas.

Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/MS): O óleo foi analisado utilizando um cromatógrafo a gás acoplado com um espectrômetro de massas, ISQ da Thermo Scientific. Foi utilizada uma coluna cromatográfica DB-5MS (Agilent) 30 m x 0,25 mm x 0,50 µm. O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,999% de pureza) com fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas de programação do forno foram: 40 °C mantido por 4 min, seguindo uma rampa de aquecimento até 270 °C, a uma taxa de 8 °C/min, mantido por 5 min. O injetor foi programado a uma temperatura de 250 °C, onde foi injetado 1 µL da amostra diluída. A temperatura da fonte de íons foi 230 °C e a da linha de transferência, 280 °C, respectivamente. A operação do espectrômetro de massas se manteve em modo de ionização por elétrons (EI) a 70 V.

Análises Termogravimétricas: A amostra de óleo foi submetida à análise termogravimétrica através do equipamento DTG 60/60H da Shimadzu, o qual realiza análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTG) simultaneamente. Foi utilizado um cadinho de alumina, com 11,667 mg de amostra.

A faixa de temperatura utilizada foi desde a temperatura ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de N₂ de 100 mL/min.

Estudo cinético: Realizado a partir das análises termogravimétricas (TG/DTG) feitas para as amostras DCO, DCO+ γ -Al₂O₃ e DCO+NbOPO₄, em diferentes taxas de temperatura (10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C). Os parâmetros cinéticos determinados foram calculados utilizando os dados termogravimétricos das amostras analisadas. Os dados das diferentes razões de aquecimento foram aplicados nos métodos isoconversionais Ozawa - Flynn - Wall (OFW) e Kissinger - Akahira - Sunose (KAS), onde foi possível obter curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão e, também, gráficos de energia de ativação em função da conversão, para as amostras de óleo catalisadas.

Resultados e Discussão

- Caracterização físico-química do óleo de milho de destilaria (DCO).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do óleo de milho de destilaria bruto.

Propriedades		Resultados
Índice de acidez (mg KOH/g)		30,91±0,26
Ácidos graxos livres (AGL)	Oleico (C18:1)	15,31±0,11
	Láurico (C12:0)	10,86±0,08
	Palmítico (C16:0)	13,89±0,11
Índice de saponificação (mg KOH/g)		225,6±1,11
Densidade a 15 °C (g/cm ³)		0,918
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)		28,77±0,01
Teor de água Karl Fischer (%)		2,44±0,21
Poder calorífico superior (MJ/kg)		41,34±0,23

- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/MS)

Tabela 2. Resultado dos principais ácidos graxos presentes no DCO.

Tempo de retenção	Área (%)	Composto	Fórmula	Ácido graxo
20,18	0,12	Ácido dodecanóico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ácido láurico (C12:0)
25,17	17,99	Ácido hexadecanóico de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Ácido palmítico (C16:0)
27,19	37,71	Ácido 9,12-octadecadienóico de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	Ácido linoleico (C18:2)
27,27	37,01	Ácido 9-octadecenóico de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	Ácido oleico (C18:1)
27,54	5,29	Estereato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Ácido esteárico (C18:0)
29,54	0,63	Ácido cis-11-eicosenóico	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	Ácido gondoico (C20:1)
29,73	1,25	18-metilnonadecanoato de metila	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Ácido araquídico (C20:0)

A Tabela 1 mostra os ácidos graxos que estão presentes em maior quantidade dentro da composição do óleo de milho de destilaria (DCO), na forma de seus respectivos ésteres. Os principais ácidos graxos identificados pela análise de CG/MS foram os ácidos láurico, palmítico, linoleico, oleico, esteárico, gondoico e araquídico.

- Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

Figura 1. Curvas de TG/DTG das análises térmicas de DCO, DCO+ γ -Al₂O₃ e DCO+NbOPO₄.

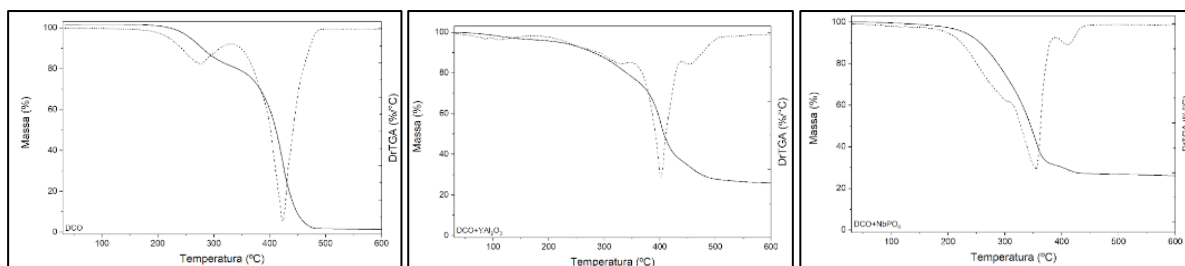


Tabela 2. Dados referentes às temperaturas e perdas de massa, obtidos pelas análises TG/DTG.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura máxima (°C)	Resíduo %
DCO	188,6 – 329,8	18,3	277,5	1,3
	329,8 – 495,9	79,7	422,5	
DCO+ γ -Al ₂ O ₃	40,5 – 174,60	3,6	-	25,8
	214,9 – 348,5	16,9	329,8	
	348,5 – 440,9	41,8	401,6	
	440,9 – 521,6	9,5	454,5	
DCO+NbPO ₄	156,2 – 387,6	67,3	353,7	26,1
	387,5 – 447,3	4,3	409,4	

A Figura 1 mostra as curvas TD/DTG para o DCO puro e misturado com os catalisadores γ -Al₂O₃ e NbOPO₄.

Primeiro gráfico (decomposição da amostra de DCO/processo não catalisado):

Primeira perda (18,3 %): Decomposição de ácidos graxos.

Segunda perda (79,7 %): Decomposição dos triacilglicerídeos (TAGs).

Os triacilglicerídeos, por possuírem peso molecular maior que os ácidos graxos, começam a se decompor em uma temperatura mais elevada.

Segundo gráfico (DCO catalisado pela gamma-alumina (γ -Al₂O₃)):

Primeira perda (3,6 %): Perda de umidade.

Segunda perda (16,9 %): Decomposição de ácidos graxos.

Terceira perda (41,8 %): Decomposição dos TAGs.

Quarta perda (9,5 %): Decomposição de algum resíduo de éster (TAG) presente.

O percentual de resíduo final, 25,8%, está praticamente de acordo com o percentual de catalisador utilizado na mistura, que foi 30%.

Terceiro gráfico (DCO catalisado pelo fosfato de nióbio (NbOPO₄)):

Primeira perda (67,3 %): Degradação mais acentuada de ácidos graxos e TAGs.

Segunda perda (4,3 %): Degradação de uma parcela de compostos orgânicos mais pesados (TAGs) que sobraram da primeira perda.

Ao comparar esta análise com a do processo não catalisado, que também apresenta dois estágios de degradação, a primeira perda de massa ocorre em uma temperatura menor. Essa diminuição da temperatura se dá devido à diminuição da energia de ativação provocada pelo catalisador presente, fazendo com que a maior parte dos compostos orgânicos presentes (TAGs e ácidos graxos) se decomponham em uma temperatura mais baixa.

- Estudo Cinético

Figura 2. Energia de ativação dada pelos modelos OFW e KAS.

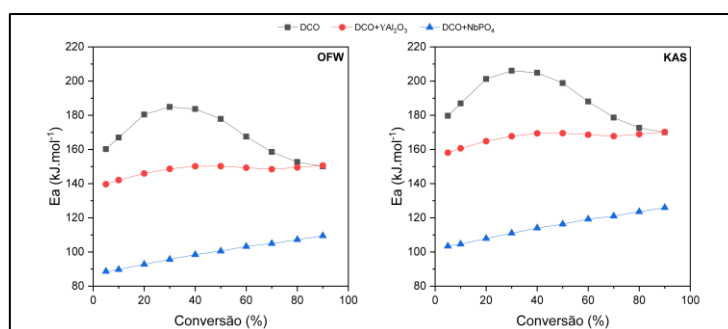


Figura 3. Curvas de conversão em diferentes taxas de temperatura, para as amostras DCO, DCO+ YAl_2O_3 e DCO+NbOPO₄.

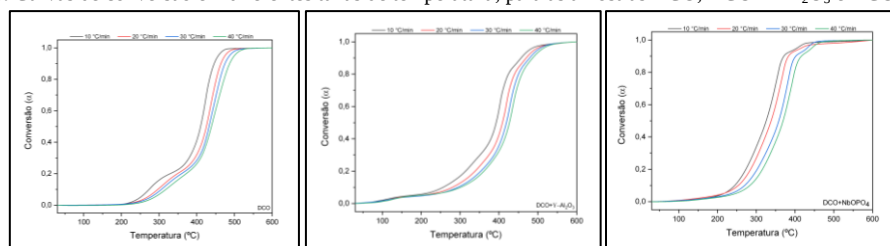


Figura 4. Curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão, dadas pelo modelo KAS.

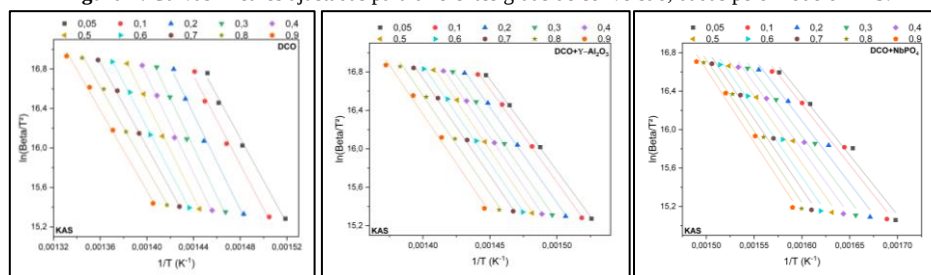
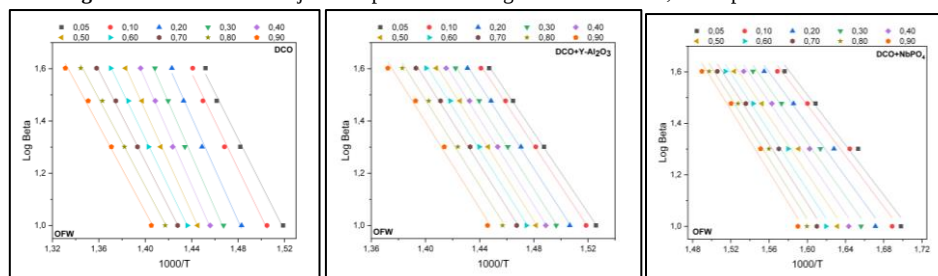


Figura 5. Curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão, dadas pelo modelo OFW.



Realizou-se o estudo cinético dos diferentes catalisadores (NbOPO_4 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em contato com o óleo, em taxas de temperatura de 10, 20, 30 e 40 °C/min, a fim de avaliar a atividade catalítica de cada um. A partir deste estudo, foi possível observar que à medida que a rampa de aquecimento aumentava, a transferência de calor se tornava menos homogênea, resultando em um deslocamento da curva termogravimétrica para temperaturas mais elevadas (Figura 3). Ao comparar os modelos cinéticos OFW e KAS, e observou-se uma grande similaridade (Figuras 4 e 5), considerando isso, foi possível concluir que ambos os modelos cinéticos utilizados são aplicáveis aos dados oriundos dos processos térmicos. Na Figura 2, é possível observar que os métodos utilizados mostraram que a utilização dos catalisadores

provocou uma redução na energia necessária para as reações ocorrerem. Para a amostra DCO + γ -Al₂O₃, houve um aumento gradual da Ea até aproximadamente 30 % de conversão e, a partir deste ponto, essa energia se manteve mais constante até o final do estudo cinético. Já para a amostra DCO + NbOPO₄, a Ea se manteve constante até o final do estudo. Esse aumento gradativo de ambas as amostras, é justificado pelo fato de que, no início do processo de conversão, os compostos mais leves são volatilizados com maior facilidade, então no decorrer da reação, será necessário uma maior energia para volatilizar os compostos mais pesados. Entretanto, apesar do aumento da Ea das duas amostras, ambos os catalisadores proporcionaram energias de ativação menores em comparação com o processo não-catalítico. O NbOPO₄ proporcionou reações com uma Ea consideravelmente menor em comparação com a γ -Al₂O₃, com uma diferença de Ea média de aproximadamente 50 kJ.mol⁻¹, entre ambos.

Conclusões

A partir das análises das propriedades físico-químicas do óleo de milho de destilaria, foi possível confirmar as características do óleo, a fim de prosseguir com as posteriores análises e, além disso, identificar os principais ácidos graxos presentes no óleo a partir da análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

As análises térmicas e termocatalíticas se mostraram de acordo com o que se esperava para a interação do DCO com os catalisadores γ -Al₂O₃ e NbOPO₄. Estas análises evidenciaram que a utilização dos respectivos catalisadores são capazes de modificar o comportamento do óleo em questão. Esta mudança de comportamento foi possível confirmar a partir do estudo cinético, onde foi possível verificar que a energia de ativação para ambos os casos diminuiu consideravelmente em comparação com o processo feito apenas para o óleo puro, sendo o catalisador NbOPO₄ o mais eficiente nesse quesito, pois proporcionou uma maior diminuição na Ea.

Ademais, os modelos cinéticos OFW e KAS apresentaram boa aplicabilidade aos dados oriundos dos processos térmicos, sendo possível observar ótimos ajustes lineares em ambos.

Agradecimentos

Agradecimento especial ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-37.1/ANP), Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (IQ/UFRN) e à UFRN.

Referências Bibliográficas

ARANZAZU RÍOS, Laura María et al. Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión. **Revista Ingenierías Universidad de Medellín**, v. 12, n. 23, p. 113-129, 2013.

CEYLAN, Selim; TOPÇU, Yıldırar. Cinética de pirólise de casca de avelã usando análise termogravimétrica. **Bioresource technology**, v. 156, p. 182-188, 2014.

SILVA, J. C. G., **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017, 118f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba (UFPB). João Pessoa, Paraíba, 2017.