

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



TÍTULO DO TRABALHO:

**POTENCIAL DO TALL OIL NA INDÚSTRIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS:
PERSPECTIVAS E OPORTUNIDADES**

AUTORES:

**Ferreira, L. C.¹, Soares, A. K. ¹, Zakaluk, I. C. B.¹, Leite, B.², Maciel, G. M.³,
Cademartori, P. H. G. ^{1,4}**

INSTITUIÇÃO:

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brasil. ² Programa de Pós-Graduação em Agronegócio e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Tupã, SP, Brasil. ³ Laboratório de Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, Brasil. ⁴ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brasil

POTENCIAL DO TALL OIL NA INDÚSTRIA DE BIOCOMBUSTÍVEIS: PERSPECTIVAS E OPORTUNIDADES

Resumo

O *tall oil* (TO) trata-se produto natural renovável obtido da recuperação do licor negro na indústria de polpação kraft. Apresenta composição variada, contendo principalmente ácidos resinosos livres, ácidos graxos de cadeia longa, esteróis, terpenos voláteis e outras substâncias insaponificáveis. Durante o processo de polpação, as resinas e ácidos graxos presentes na madeira são transformados em sais sódicos, que são depois saponificados e removidos como sabão de *tall oil* (TOS). Devido à menor densidade do TOS em relação ao licor negro, ele pode ser separado por sedimentação. Tradicionalmente, o TOS tem sido usado como matéria-prima para a produção de ácidos orgânicos, lubrificantes industriais, agentes de flotação e aditivos para concreto. Contudo, seu potencial como fonte de biodiesel e biocombustíveis é promissor e ainda pouco explorado. Nesse sentido, este estudo visa explorar o potencial TO, vislumbrando aplicações industriais deste subproduto. Para alcançar esses objetivos, foram realizadas análises físico-químicas do TOS, incluindo a determinação de pH, densidade, teor de sólidos, teor de cinzas, poder calorífico e compostos fenólicos. Os resultados mostraram que o TOS possui um pH de 11, densidade de 1,58 g/cm³, teor de sólidos de 81,21%, teor de cinzas de 35,77% compostos fenólicos de 0,48 g/L e poder calorífico de 31,87 MJ/kg. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) revelou presença de ácidos graxos e/ou ésteres. A banda de absorção em 1561,3 cm⁻¹ foi atribuída às ligações C=C. As bandas entre 1445,1 e 1396,9 cm⁻¹ pode estar associada à vibração de alongamento do grupo C=O, enquanto as bandas entre 721,1 e 698,5 cm⁻¹ são características de ácidos graxos de cadeia longa (CH₂)_n. A análise termogravimétrica (TGA) indicou três eventos principais de perda de massa: evaporação inicial a 144°C (10,90%), decomposição da matéria orgânica a 523°C (86,75%) e perda de material inorgânico a 583°C (2,35%). Essas características destacam o TOS como uma fonte promissora de biocombustíveis, com viabilidade para aplicações industriais devido à sua estabilidade térmica e perfil físico-químico. A pesquisa reforça a importância do TOS na transição para uma economia mais sustentável.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Aplicação Industrial, Sustentabilidade.

Abstract

Tall oil (TO) is a renewable natural product obtained from the recovery of black liquor in the kraft pulping industry. It has a varied composition, mainly containing free resin acids, long-chain fatty acids, sterols, volatile terpenes, and other unsaponifiable substances. During the pulping process, the resins and fatty acids present in the wood are transformed into sodium salts, which are then saponified and removed as tall oil soap (TOS). Due to the lower density of TOS compared to black liquor, it can be separated by sedimentation. Traditionally, TOS has been used as a raw material for the production of organic acids, industrial lubricants, flotation agents, and concrete additives. However, its potential as a source of biodiesel and biofuels is promising and still underexplored. In this context, this study aims to explore the potential of TO, envisioning industrial applications of this by-product. To achieve these objectives, physicochemical analyses of TOS were performed, including the determination of pH, density, solids content, ash content, calorific value, and phenolic compounds. The results showed that TOS has a pH of 11, a density of 1.58 g/cm³, a solids content of 81.21%, an ash content of 35.77%, phenolic compounds of 0.48 g/L, and a calorific value of 31.87 MJ/kg. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy revealed the presence of fatty acids and/or esters. The absorption band at 1561.3 cm⁻¹ was

attributed to C=C bonds. The bands between 1445.1 and 1396.9 cm⁻¹ can be associated with the stretching vibration of the C=O group, while the bands between 721.1 and 698.5 cm⁻¹ are characteristic of long-chain fatty acids (CH₂)_n. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated three main mass loss events: initial evaporation at 144°C (10.90%), decomposition of organic matter at 523°C (86.75%), and loss of inorganic material at 583°C (2.35%). These characteristics highlight TOS as a promising source of biofuels, with feasibility for industrial applications due to its thermal stability and physicochemical profile. The research reinforces the importance of TOS in the transition to a more sustainable economy

Keywords: Biofuels, Industrial application, Sustainability.

Introdução

Biorrefinaria trata-se de um conceito que engloba a integração de processos de conversão biológica, química ou termoquímica com instalações destinadas à produção de combustíveis, eletricidade, calor e produtos químicos de alto valor agregado, utilizando biomassa como fonte de matéria-prima renovável e sustentável (Velvizhi et al., 2022). As abordagens realizadas para implementação de conceitos de biorrefinaria requerem uma compreensão ampla dos resíduos produzidos ao longo de toda a cadeia produtiva dentro de uma indústria (Duan et al., 2022).

Em uma fábrica de polpa e papel, a implementação de uma biorrefinaria integrada pode ser considerada uma estratégia promissora para promover o crescimento sustentável a longo prazo, melhorar a eficiência energética e a geração de novas receitas por meio do desenvolvimento de produtos de maior valor comercial (Levasseur, 2017). Nesses modelos mais sustentáveis, toda a biomassa que seria descartada ou utilizada de forma pouco eficiente, passa por processos de conversão, separação e/ou purificação, para aumentar a eficiência econômica da indústria (Cupertino, 2021).

Um exemplo de indústria onde os conceitos de biorrefinaria podem ser aplicados de forma eficiente é na produção de papel. A partir do processo de polpação kraft de madeiras de coníferas (i.e. *Pinus spp.*), é possível recuperar o *soap tall oil* (TOS), um líquido viscoso amarelo-escuro com composição química (Diaz-Baca; Fatehi, 2021).

Tradicionalmente, o TOS tem sido empregado como matéria-prima para ácidos orgânicos, lubrificantes industriais, agente de flotação em extrações minerais e aditivos para concreto. No entanto, um amplo espectro de aplicações foi observado para os constituintes individuais deste coproduto. Diante desse cenário, torna-se essencial aprimorar as técnicas de extração e refino do TOS, visando a aproveitar de maneira mais eficiente esse valioso subproduto, promovendo um aproveitamento mais sustentável. Assim, esta pesquisa visa estudar as propriedades físico-químicas e microbiológicas do *tall oil* a fim de identificar potenciais aplicações de alto valor comercial para este subproduto.

Metodologia

O *tall oil* utilizado neste estudo foi disponibilizado pela parceira WestRock Brasil, localizada em Três Barras, Santa Catarina, Brasil. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados. Os experimentos foram conduzidos majoritariamente no Laboratório de Nanomateriais Agroflorestais, vinculado ao LCNano/UFPR, além do apoio da Embrapa Florestas, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e demais infraestrutura da UFPR.

Caracterização físico-química

Para mensurar o pH, as amostras de *tall oil* foram diluídas em água destilada e aferidas em um PHmetro digital. A densidade foi obtida através da razão entre a massa e volume (Equação 1).

$$D = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 1}).$$

onde:

m = é a massa da amostra (g);

v = é o volume (mL)

D = trata-se da densidade ($\frac{g}{mL}$)

Para determinar o teor de sólidos totais, 5 g de amostra foram pesadas em balança analítica e seca em estufa a 100 °C por 24 horas, período em que a amostra atingiu peso constante (TAPPI T650 OM-15, 2015). O teor de cinzas foi realizado conforme ASTM D3172-13 (ASTM, 2013), no qual o cadinho utilizado no processo foi previamente calcinado em mufla a 550°C durante 6 horas. O teor de cinzas da amostra foi determinado pela diferença entre a massa inicial e final, de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{Equação 2}).$$

onde:

m₁ = massa de cinzas final (g);

m₂ = massa da amostra inicial (g);

% Cinzas = teor de cinzas (%).

A metodologia para avaliar o poder calorífico superior do TOS seguiu a norma ASTM D240 (ASTM, 2019).

Compostos fenólicos

O teor de fenólicos totais foi determinado utilizando o método de Folin-Ciocalteu (Singleton; Rossi, 1965). Para as leituras de absorbância no espectrofotômetro UV-Vis, o TOS foi diluído em água, resultando em uma diluição de 10 vezes. Em balões volumétricos de 10 mL, foram adicionados 0,1 mL das amostras diluídas, 5 mL de água deionizada e 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu. A solução foi agitada em um vórtex por 1 minuto. Em seguida, adicionou-se 2 mL de Na₂CO₃ (15%) e a solução foi agitada em um vórtex por mais 30 segundos. O balão foi avolumado e, após 2 horas, a absorbância das amostras foi medida a 750 nm em um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV 1800) utilizando cubetas de quartzo. O branco foi preparado com todos os reagentes, exceto o TOS. O teor de fenólicos totais foi determinado por interpolação das absorbâncias das amostras contra uma curva de calibração ($y=0,1172x+0,072$; $r^2=0,9988$) construída com padrões de ácido gálico (10 a 250 µg mL⁻¹), os resultados formam expressos em miligramas equivalentes de ácido gálico por grama de TOS.

FTIR

A composição química foi investigada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Aproximadamente 0,2 g de amostra foi previamente seca e analisada na região do

infravermelho, no intervalo de 600–2000 cm^{-1} , em modo de transmitância e resolução de 8 cm^{-1} , para identificar os grupos funcionais presentes no material.

TGA

Para investigar o comportamento térmico do TOS, especialmente a sua estabilidade, uma fração de material (~5mg) foi seca em estufa e submetida a análise termogravimétrica em um analisador equipamento da TA Instruments (Q-600) até 800 °C em atmosfera de nitrogênio, vazão de 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

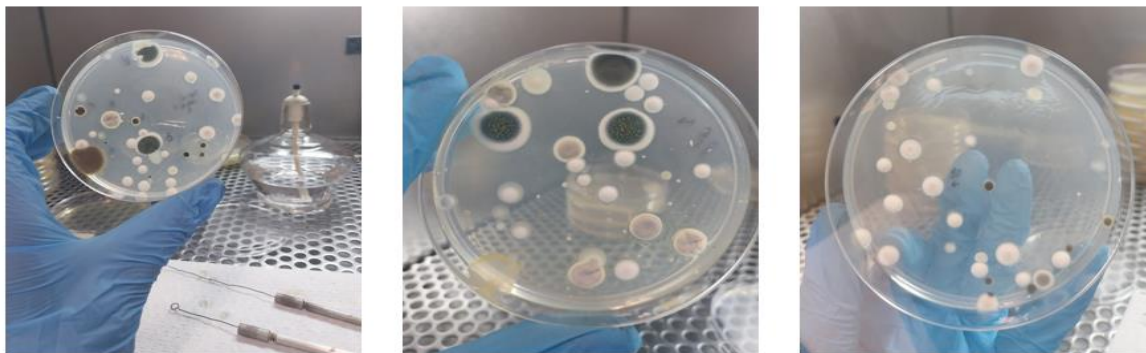
Isolamento de fungos

Para o isolamento de fungos, foi utilizado o meio Ágar Batata Dextrose (BDA). A suspensão foi preparada adicionando 10 g de *tall oil soap* em 5 mL de água destilada autoclavada em frasco Erlenmeyer. A partir dessa solução, foram realizadas diferentes diluições (10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5}), e uma alíquota de 1 mL de cada diluição foi transferida para placas de Petri contendo meio de cultura pelo método de *pour plate*. As placas inoculadas foram incubadas a 28°C durante 7 dias para permitir o crescimento dos fungos. Após o período de incubação, foi realizada a contagem dos fungos, e colônias individuais foram transferidas para placas de BDA, onde foram cultivadas à temperatura ambiente por 7 dias. O processo de subcultura foi repetido até a obtenção de cepas puras.

Resultados e Discussão

O TOS analisado apresentou um pH de 11, densidade de 1,58 g/cm^3 , teor de sólidos de 81,21%, teor de cinzas de 35,77%, compostos fenólicos de 0,48 g/L e poder calorífico superior de 31,87 MJ/kg. Com base nesses resultados, observa-se que o TOS possui um grande potencial, incluindo a produção de biodiesel. Aro e Fatehi (2017) indicaram que, após o processo de destilação do biodiesel produzido a partir do TOS, ocorre a separação em 60-70% de biodiesel de qualidade e 30-35% de subprodutos. Além disso, estudos sugerem que um tratamento prévio com metanol (com razão molar de 5:1 metanol/óleo, a 300°C durante 14 minutos) pode aumentar o rendimento para até 90% (White et al., 2011). Em concordância com esses estudos, Churchill et al. (2024) destacam, em uma revisão de literatura, que o processo de conversão de TOS em biodiesel por transesterificação é simples, econômico e oferece alto rendimento.

Durante a bioprospecção, observou-se que não houve crescimento de fungos nas diluições 10^{-2} e 10^{-5} . No entanto, nas diluições 10^{-3} (Figura 1) e 10^{-4} , foram observadas diversas colônias viáveis, que permitiram o isolamento de culturas puras. Embora o potencial biotecnológico desses fungos ainda não tenha sido testado, eles podem apresentar um potencial promissor para diversas aplicações, como a produção de enzimas, metabólitos secundários ou processos de biorremediação, conforme demonstrado no estudo de Molla et al., (2021).

Figura 1: Crescimento de fungos viáveis em triplicata na diluição 10^{-3} 

Fonte: os Autores (2024).

Além disso, o *tall oil* apresenta um potencial promissor em diversos setores. No campo da saúde, evidências demonstraram um novo produto viricida derivado do *tall oil*, que demonstra a capacidade desse bioproduto em inativar rapidamente e de maneira eficaz o vírus influenza e outros vírus envelopados, sendo de grande relevância para o controle de infecções virais (Bell et al, 2021). Churchill et al. (2024) também destacam uma gama de aplicações adicionais, como agente antimicrobiano/antifúngico, inseticida, produção de sabão, materiais poliméricos para roupas, revestimentos, borrachas, entre outros.

O espectro de FTIR obtido para o TOS (Figura 2) indicou a presença de ácidos graxos e/ou ésteres. A banda de absorção em $1561,3 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída às ligações C=C. As bandas entre $1445,1$ e $1396,9 \text{ cm}^{-1}$ pode estar associada à vibração de alongamento do grupo C=O, enquanto as bandas entre $721,1$ e $698,5 \text{ cm}^{-1}$ são características de ácidos graxos de cadeia longa $(\text{CH}_2)_n$ (Kadamne et al., 2009).

A análise de TGA (Figura 3) apresentou três eventos térmicos principais: o pico inicial de evaporação ocorreu por volta de 144°C , representando uma perda de massa de 10,90% que pode estar associado a perda de água e resinas voláteis; o segundo evento, relacionado à decomposição da matéria orgânica, ocorreu em torno de 523°C , resultando em uma perda de 86,75%; e o terceiro evento ocorreu próximo a 583°C , apresentou uma perda de massa de 2,35%, referente a material inorgânico. A caracterização do TOS demonstrou a presença de ácidos graxos e boa estabilidade térmica. Essas características indicam potencial significativo para a exploração do TOS, considerando seu perfil de composição e estabilidade térmica.

Figura 2: Espectro FTIR do TOS

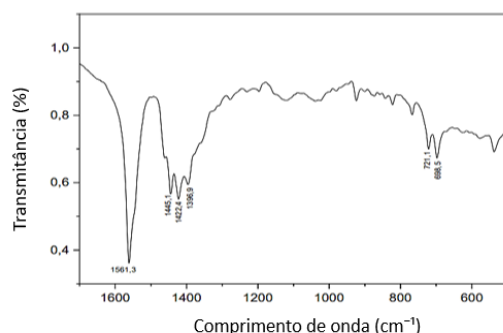
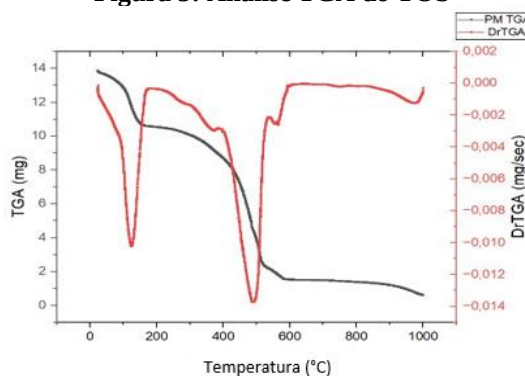


Figura 3: Análise TGA do TOS



Fonte: os Autores (2024).

Conclusões

A integração de uma biorrefinaria nas fábricas de polpa e papel que possuem TOS como matéria-prima, oferece um caminho promissor para promover a sustentabilidade e melhorar a eficiência econômica da indústria.

Os resultados de pH, densidade, teor de sólidos, teor de cinzas, compostos fenólicos e poder calorífico superior indicam que o TOS possui características favoráveis para ser utilizado em processos de conversão energética e química. Também destaca-se a viabilidade de isolar culturas puras de fungos a partir do TOS, sugerindo um potencial promissor para aplicações biotecnológicas, como a produção de enzimas e metabólitos secundários, embora esses potenciais ainda necessitem de investigação adicional.

A análise FTIR confirmou a presença de ácidos graxos e ésteres no TOS, enquanto a análise TGA revelou uma boa estabilidade térmica, fatores que reforçam seu valor como matéria-prima versátil. Além disso, a literatura indica novas oportunidades de mercado para produtos derivados do TOS, como agentes antimicrobianos, viricidas inseticidas e materiais poliméricos.

Em suma, aprimorar as técnicas de extração e refino do TOS pode maximizar seu aproveitamento, promovendo um uso mais sustentável e eficiente deste subproduto. A implementação de tecnologias avançadas de biorrefinaria pode, assim, gerar novas oportunidades para a prospecção de produtos de alto valor agregado, beneficiando tanto a economia quanto o meio ambiente.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq, à WestRock Brasil, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Laboratório de Nanomateriais Agroflorestais, à Embrapa Florestas, à UTFPR e a demais infraestruturas da UFPR por viabilizarem a realização desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

ARO, T.; FATEHI, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. **Separation and Purification Technology**, v. 175, 469-480. 2017 ISSN 1383-5866 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.027>.

ARYAN, V.; KRAFT, A. The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies. **Journal of Cleaner Production**. v. 280, Part 1, 2021, 124616, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124616>.

CHURCHILL, J.G.B.; BORUGADDA, V.B.; DALAI, A.K. A review on the production and application of tall oil with a focus on sustainable fuels. Elsevier, v.191, 2024.

CUPERTINO, E. M. Análise de biorrefinaria integrada à indústria de celulose e papel para síntese de amônia. 59 p. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Rio Grande do Sul.

DIAZ-BACA, J. A.; FATEHI, P. Process development for tall oil lignin production, **Bioresource Technology**, v. 329, 2021, 124891, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124891>.

- DUAN, Y. et al., Sustainable biorefinery approaches towards circular economy for conversion of biowaste to value added materials and future perspectives. **Fuel**, v. 325, p. 124846, 2022. ISSN 0016-2361. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124846>.
- GARLAPATI, V. K. et al. Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, p. 109977, 2020. ISSN 1364-0321. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.
- HUANG, H. J.; RAMASWAMY, S.; AL-DAJANI, W. W.; e TSCHIRNER, U. Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. **Bioresource technology**, v. 101, Issue 2, 2010, Pages 624-631, ISSN 0960-8524, <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.09>
- KADAMNE, J. V., JAIN, V.P., SALEH, M., PROCTOR, A. Measurement of conjugated linoleic acid (CLA) in CLA-rich soy oil by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). **J Agric Food Chem.** 2009 Nov 25;57(22):10483-8. doi: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf902445v>. PMID: 19860450.
- LEVASSEUR, A.; BAHN, O.; BELOIN-SAINT-PIERRE, D.; MARINOVA, M.; VAILLANCOURT, K. Assessing butanol from integrated forest biorefinery: A combined techno-economic and life cycle approach. **Applied Energy**, v. 198, 2017, Pages 440-452, ISSN 0306-2619, <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.040>.
- LUONG, T.T.H., SILAR, P., ‘POEAIM, S. et al. Isolation, screening wood rot fungi from the tropical forest of Thailand and their lignocellulolytic enzyme production under solid-state fermentation using agricultural waste as substrate. **Biomass Conv. Bioref.** (2023). <https://doi.org/10.1007/s13399-023-05129-1>
- MOLLA, A.H., ISLAM, M.J., MOSHARAF, M.K. et al. Extracellular Enzymes Production and Non-phytopathogenic Potential Fungi Isolation for the Purpose of Solid Waste Management of Safe Food Production. **Waste Biomass Valor** 13, 369–381 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01531-w>
- MONGKHONSIRI, G. PONGTORN CHAROENSUPPANIMIT, AMATA ANANTPINIJWATNA, RAFIQU L GANI, SUTTICHA ASSABUMRUNGRAT. Process development of sustainable biorefinery system integrated into the existing pulping process **Journal of Cleaner Production**, vol. 255, 2020, p. 120278. ISSN 0959-6526. DOI: <http://10.1016/j.jclepro.2020.120278>.
- STAFFORD, W. et al. Forestry biorefineries. **Renewable Energy**, v. 154, p. 461-475, 2020. ISSN 0960-1481 <http://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.002>.
- VELVIZHI, G. et al. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126151, 2022. ISSN 0960- 8524. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>.
- WHITE, K.; LORENZ, N.; POTTS, T.; PENNEY, W.R.; BABCOCK, R.; HARDISON, A.; CANUEL, E.A.; HESTIKEN, J.A. Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction. **Fuel**, v.90, n.11, p. 3193-3199, 2011. ISSN 0016-2361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.017>.