

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA

AUTORES:

Sarah R. de Lima Silva Spínola¹, Amanda Duarte Gondim¹, Aruzza Mabel de Moraes Araújo¹

INSTITUIÇÃO:

¹Instituto de Química, Laboratório de Análises Ambientais, Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO/NUPPRAR), Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA

Resumo

O uso acelerado da exploração das reservas naturais derivadas dos combustíveis fósseis, tem gerado alerta com relação aos prejuízos naturais. Buscando atender a crescente demanda energética mundial, a exploração dos óleos de origem vegetal têm se tornado uma alternativa sustentável. Dentre os bioprodutos considerados viáveis, o estudo das biomassas apresenta notoriedade devido às suas características quando comparadas a outras fontes. O óleo extraído da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) apresenta excelentes resultados quanto ao seu potencial energético, devido a sua composição ser majoritariamente por ácidos graxos insaturados, o que confere ao biocombustível maior estabilidade em baixas temperaturas evitando o congelamento e a oxidação do motor, melhorando o seu desempenho. Ao observarmos as propriedades físico-químicas, observamos um alto teor de ácidos graxos livres (AGL) por ser predominantemente formado por ácido oleico, que pode ser acelerado devido sua exposição à luz e a umidade. Dessa forma, se faz necessário a realização de uma esterificação prévia com o objetivo de reduzir esses ácidos, e em seguida, a transesterificação básica da matéria-prima, para identificar a composição química do óleo, e então, facilitar o processo da conversão da biomassa em bio-óleo por meio da pirólise térmica. Este estudo teve como objetivo avaliar os resultados obtidos dos parâmetros físico-químicos e compará-los com a literatura atual. Os parâmetros analisados foram: índice de acidez (IA): 87,5 mg KOH/g, AGL: 39,8% A.O., viscosidade cinemática avaliada a 40°C: 42,9 mm²/s, densidade avaliada a 15°C: 0,924 e saponificação: 195,8 mg KOH. O suporte utilizado foi obtido comercialmente e impregnado do catalisador Ni/γ-Al₂O₃ pelo método de via incipiente com o objetivo de realizar a pirólise térmica do óleo. Para o catalisador foram realizadas caracterizações através da fluorescência de RX (FRX), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e estudo térmico para avaliar suas atividades catalíticas.

Palavras-chave: Macaúba, Biocombustíveis, Pirólise térmica, Catalisador.

Abstract

The accelerated use of the exploitation of natural reserves derived from fossil fuels has raised awareness regarding natural damage. Seeking to meet the growing global energy demand, the exploration of vegetable oils has become a sustainable alternative. Among the bioproducts considered viable, the study of biomass is notable due to its characteristics when compared to other sources. The oil extracted from the pulp of macaúba (*Acrocomia aculeata*) presents excellent results in terms of its energy potential, due to its composition being mostly unsaturated fatty acids, which gives the biofuel greater stability at low temperatures, preventing freezing and engine oxidation, improving its performance. When observing the physicochemical properties, we observe a high content of free fatty acids (AGL) as it is predominantly formed by oleic acid, which can be accelerated due to its exposure to light and humidity. Therefore, it is necessary to carry out a prior esterification with the aim of reducing these acids, and then the basic transesterification of the raw material, to identify the chemical composition of the oil, and then facilitate the biomass conversion process. into bio-oil through thermal pyrolysis. This study aimed to evaluate the results obtained from physicochemical parameters and compare them with current literature. The

parameters analyzed were: acidity index (IA): 87.5 mg KOH/g, FFA: 39.8% A.O., kinematic viscosity evaluated at 40°C: 42.9 mm²/s, density evaluated at 15°C: 0.924 and saponification: 195.8 mg KOH. The support used was obtained commercially and impregnated with the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst using the incipient route method with the aim of carrying out thermal pyrolysis of the oil. For the catalyst, characterizations were carried out using RX fluorescence (FRX), X-ray diffraction (XRD) and spectroscopy in the Fourier transform infrared region (FTIR), thermal studies to evaluate its catalytic activities.

Keywords: Macaúba, Biofuels, thermal pyrolysis, catalyst.

Introdução

Nas últimas décadas, por questões de segurança, diversidade e de sustentabilidade e visando a mitigação dos gases de efeito estufa (GEE) gerados em sua maioria pelo uso desenfreado dos combustíveis fósseis, os países estão investindo no desenvolvimento de pesquisas, tecnologias e inovação, buscando de forma direta fontes renováveis para produção de biocombustíveis. Desde os anos 70 a busca por biocombustíveis vem se tornando um crescente elemento em pesquisas e no desenvolvimento de políticas públicas, tendo em vista o aumento das tensões dos países produtores dos recursos de origem fóssil (em sua grande maioria em países do Oriente Médio).

No cenário brasileiro, devido a grande quantidade de resíduos orgânicos gerados a partir das atividades agrícolas do país, nos torna um potencial produtor de biomassa para produção de energia limpa e sustentável. As biomassas podem ser definidas como qualquer matéria de origem orgânica renovável, biodegradável e sustentável em decorrência de um organismo vivo, derivados de plantas, animais ou microrganismos a fim de serem convertidos para a obtenção de energia em forma de calor, eletricidade ou biocombustíveis. O óleo extraído da polpa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) vem se destacando pelo seu potencial energético, devido a sua composição ser principalmente por ácidos graxos insaturados, conferindo ao biocombustível uma maior estabilidade quando em baixas temperaturas. Em decorrência do fato da polpa ser a parte mais “externa” do fruto, possui um alto índice de ácidos graxos livres (AGL), por conta do alto teor de ácido oleico em sua composição, acelerados quando em contato com a luz e com a umidade.

Metodologia

Caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba:

Devido o comportamento do óleo através da quantidade de ácidos graxos insaturados, tendo como objetivo final a produção de biocombustíveis, foram realizadas as seguintes análises físico-químicas, a fim de conhecer a composição química do óleo bruto: índice de acidez (IA) conforme a norma AOCS Cd 3d-63, teor de ácidos graxos livres (AGL) conforme a norma AOCS Ca 5a-40, os testes de viscosidade cinemática a 40°C e densidade a 15 °C seguiram a norma ASTM D7042-21a, e a saponificação do óleo conforme a norma AOCS Cd 3d-25. Com esses resultados em mão, foi realizada uma esterificação prévia,

e posteriormente uma transesterificação básica com o objetivo de reduzir a quantidade de oxigenados do óleo, facilitando o processo de conversão da biomassa em bio-óleo durante a etapa de pirólise térmica.

Impregnação do catalisador:

O suporte utilizado (γ - Al_2O_3) foi obtido comercialmente, e o método de impregnação foi via umidade incipiente, onde foi calculada a quantidade de nitrato necessária para obtenção da concentração de 10, 20 e 30 % do metal na massa final do catalisador, em seguida o nitrato pesado foi solubilizado em etanol, adicionado a γ - Al_2O_3 enquanto essa era aquecida sob temperatura constante de 70°C até dissolver completamente de forma que a massa obtida por concentração fosse de aproximadamente 1 g de material. Após a etapa de impregnação os materiais foram calcinados a 550 °C por 5h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Caracterização do catalisador:

A caracterização do catalisador foi através das seguintes técnicas: Difração de raios-X (DRX): trata-se de um método analítico, onde a estrutura cristalina dos catalisadores 10Ni/ γ - Al_2O_3 , 20Ni/ γ - Al_2O_3 e 30Ni/ γ - Al_2O_3 , por meio do equipamento Bruker D2Phaser, composto por um detector Lynxeye e radiação de cobre com um filtro de Ni. A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) determina qual a composição elementar da amostra analisada, essa técnica espectrométrica permite a análise qualitativa e quantitativa do material. A técnica de FTIR, identifica e quantifica os compostos químicos da amostra analisada com base em suas propriedades de absorção de radiação infravermelha. Os ensaios para o estudo térmico do óleo da polpa de macaúba, foram realizados na ausência e na mistura física dos catalisadores, considerando as curvas a 10°C/min com a porcentagem de perda de massa em um intervalo específico de temperatura e a massa residual final. Os dados obtidos da análise termogravimétrica foram realizados por meio do equipamento TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20.

Resultados e Discussão**Caracterização físico-química do óleo da polpa de macaúba:**

Para compreender o potencial do óleo vegetal para fins energéticos, se faz necessário caracterizá-lo previamente antes de qualquer reação, para que as propriedades da biomassa sejam conhecidas. As propriedades físico-químicas foram analisadas pelos seguintes parâmetros: índice de acidez (IA), a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL), a viscosidade cinemática, densidade e saponificação do óleo. Os resultados obtidos nas caracterizações estão na tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização físico-química do óleo da polpa de Macaúba

Propriedades	Resultados
Índice de acidez (mg KOH/g)	87,5
AGL (% A.O.)	39,8

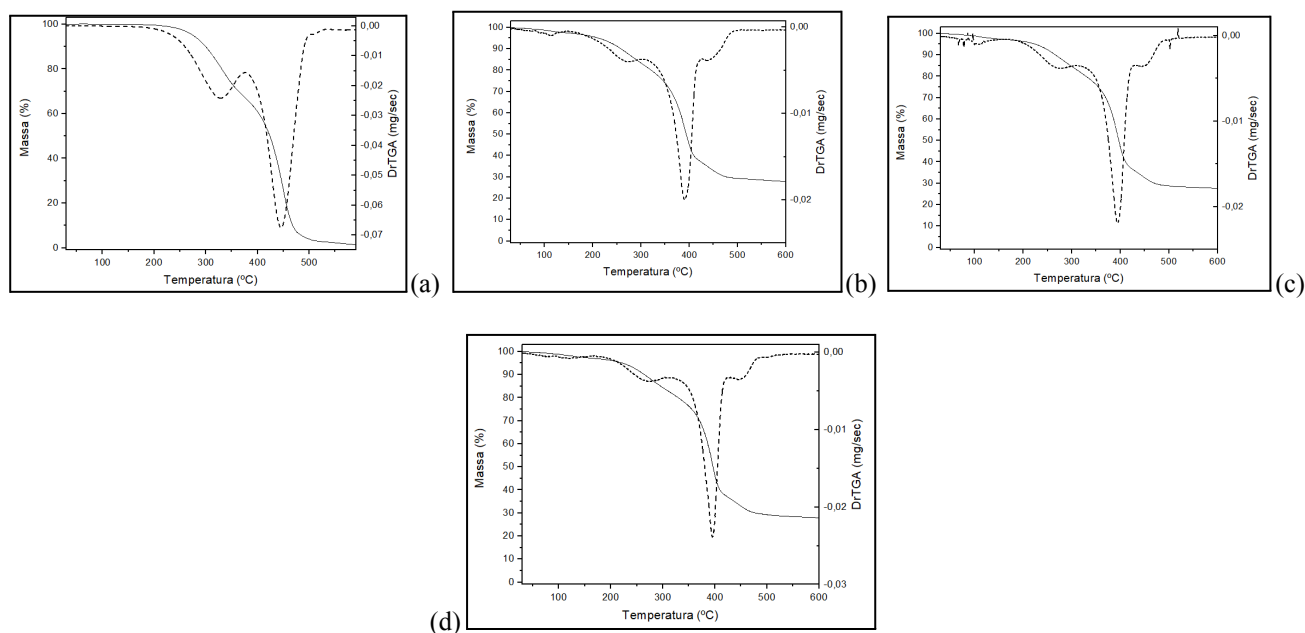
Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)	42,9
Densidade a 15°C	0,924
Saponificação (mg KOH)	195,8

Fonte: Autor

Analizando o resultado do índice de acidez do óleo da polpa de macaúba está em coerência com a literatura. Devido ao alto índice de oxigenados e por se tratar da parte externa da fruta que encontra-se mais exposta à fatores externos do ambiente. O alto teor de ácidos graxos livres se dá graças à composição natural da fruta, por se tratar de um óleo rico em ácidos graxos como o ácido oleico e o ácido palmítico e também ao processo de extração e armazenagem do óleo. O resultado da viscosidade cinemática e da densidade se dá graças à umidade e ao empacotamento dos compostos bioativos, como carotenóides e tocoferóis, bem como sua composição. O resultado da saponificação também está em conformidade com a literatura atual, tendo em vista da necessidade de um pré-tratamento do óleo com o objetivo de reduzir esses ácidos graxos para produção de biocombustíveis, garantindo a eficiência e a economia final do processo.

Estudo térmico (TG/DTG):

Figura 1 - Curvas de TG/DTG das análises termogravimétricas do MPO respectivamente (a) MPO, (b) 10Ni/ γ -Al₂O₃, (c) 20Ni/ γ -Al₂O₃ e (d) 30Ni/ γ -Al₂O₃.



No gráfico (a) a primeira perda significativa de 26,2% ocorre na faixa de temperatura entre 208 e 312°C, refere-se a perda dos ácidos graxos livres. A segunda perda de 66,7%, na faixa de 312 e 453°C,

refere-se a perda de triacilglicerídeos. A terceira perda de 3,6%, na faixa de 453 e 484°C, refere-se a decomposição residual dos triacilgliceróis (TAGs), com 3,5% de resíduo.

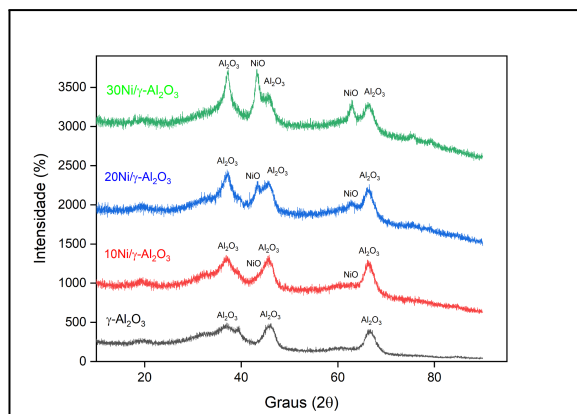
No gráfico (b) a primeira perda significativa de 3,9% ocorre na faixa de temperatura entre 100 e 213°C, refere-se a perda de umidade. A segunda perda de 21,9%, na faixa de 213 e 353°C, refere-se a perda de ácidos graxos livres. A terceira perda de 35,4%, na faixa de 353 e 421°C, refere-se a perda do triacilglicerídeos. E a quarta perda de 6,5%, na faixa de 421 e 464°C refere-se a decomposição dos triacilgliceróis (TAGs), com 32,3% de resíduo.

No gráfico (c) a primeira perda significativa de 3,1% ocorre na faixa de temperatura entre 77 e 202°C, refere-se a perda de umidade. A segunda perda de 20,5%, na faixa de 202 e 351°C, refere-se a perda de ácidos graxos livres. A terceira perda de 37,4%, na faixa de 351 e 415°C, refere-se a perda do triacilglicerídeos. E a quarta perda de 8,2%, na faixa de 415 e 468°C refere-se a decomposição dos triacilgliceróis (TAGs), com 30,8% de resíduo.

No gráfico (d) a primeira perda significativa de 3,2% ocorre na faixa de temperatura entre 87 e 207°C, refere-se a perda de umidade. A segunda perda de 16,7%, na faixa de 207 e 338°C, refere-se a perda de ácidos graxos livres. A terceira perda de 40%, na faixa de 338 e 416°C, refere-se a perda do triacilglicerídeos. E a quarta perda de 7,6%, na faixa de 416 e 468°C refere-se a decomposição dos triacilgliceróis (TAGs), com 32,1% de resíduo.

Difração de raios-X (DRX):

Figura 2 - Difratoograma do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 30Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



As reflexões obtidas possibilitam a identificação das fases cristalinas presentes, como também a presença de NiO na amostra. No suporte puro, foi constatado 3 picos $2\theta = 38^\circ$, 48° e 67° da amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composto por 3 fases alumina. Nos suportes impregnados em 10, 20 e 30% de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é possível constatar a presença de 2 picos $2\theta = 42^\circ$ e $61,5^\circ$ a presença de NiO nas amostras, confirmando que durante a impregnação a estrutura cristalina do suporte foi mantida.

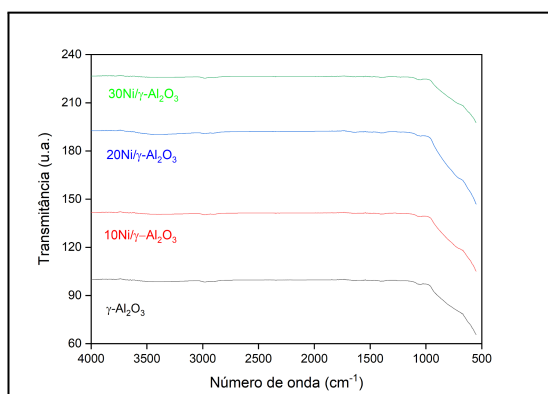
Fluorescência de RX (FRX):

Tabela 2 - Fluorescência de raios-X

Amostra	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiO	Valor encontrado
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99,5%	-	-
10Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	90,4%	9,6%	8%
20Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	79,4%	20,6%	15,7%
30Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60,5%	39,5%	23,7%

Os resultados encontrados na fluorescência de RX (FRX) comprovam que durante a etapa de impregnação do catalisador, a composição elementar da amostra foi mantida, em suas devidas proporções.

Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):



O espectro do infravermelho apresentou bandas atribuídas a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como as bandas 3424 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} corresponde respectivamente às vibrações de estiramento e flexão das ligações O-H. Posteriormente observou-se a presença de uma banda em 747 cm^{-1} que corresponde às vibrações de flexão das ligações Al-O-Al. As bandas de absorção relativas ao NiO não foram identificadas devido às vibrações absorverem radiação na região entre $400 - 500\text{ cm}^{-1}$ do infravermelho.

Conclusões

Conclui-se que o óleo extraído da polpa da macaúba representa um avanço significativo na busca de soluções limpas e mais sustentáveis, apresentando excelente potencial energético. A estabilidade oxidativa e a fluidez em baixas temperaturas do biocombustível são pontos fortes que aumentam a sua viabilidade comercial e operacional. Os resultados apresentados por meio da caracterização dos catalisadores comprovam a efetividade do processo de impregnação do catalisador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por via

incipiente, já que em todos os testes a estrutura da amostra é mantida. Com relação às análises térmicas, o óleo da polpa de macaúba, sem a presença do catalisador, proporcionou uma temperatura máxima mais elevada durante o processo, uma maior perda de massa e resultando em menores porcentagens de resíduo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH 37.1/ANP pelos recursos envolvidos para o desenvolvimento deste trabalho. Aos laboratórios NUPPRAR/LABPROBIO-UFRN e Labpmol-UFRN.

Referências Bibliográficas

MAZIVIERO, F. V., **Influência dos promotores em catalisadores Ni-X/Al₂O₃ (X= Mn, Mg, P e Ce) aplicados na reforma a seco do metano**. 2021, 82f, Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Rio Grande do Norte, 2021.

ARAGÃO, T. F., **Macaúba (*Acrocomia aculeata*): caracterização centesimal, potencial antioxidante e compostos fenólicos da polpa e amêndoa**. 2014, Trabalho de conclusão de curso (graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Paraná, 2014.

SABINO, L. R. A., **Conversão térmica do óleo de macaúba a partir de catalisadores comerciais à base de zeólitas**. 2023, Trabalho de conclusão de curso (graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Rio Grande do Norte, 2023.