

Desempenho de Catalisadores à Base de Nióbio na Degradação Térmica do Óleo de Milho de Destilaria para Produção de Biocombustíveis Avançados

Sergio Antônio de Paiva Rocha*, João Victor Lima da Fonseca, Heloisa Pimenta de Macedo, Edjane Fabiula Buriti da Silva, Aruzza Mabel de Moraes Araújo e Amanda Duarte Gondim.

sergio.antonio.704@ufrn.edu.br

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Resumo/Abstract

RESUMO - O óleo de milho de destilaria (DCO, do inglês, *distiller corn oil*) é um coproduto gerado durante a produção de etanol por via seca a partir do milho. Devido ao seu elevado teor de ácidos graxos e à abundância associada à cadeia produtiva do etanol, o DCO apresenta-se como uma matéria-prima alternativa promissora para a produção de biocombustíveis avançados, especialmente bioquerosene e diesel verde via hidroprocessamento catalítico (HEFA). Neste trabalho, investigam-se as propriedades físico-químicas do DCO, bem como sua degradação térmica e catalítica, por meio de análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA), utilizando os catalisadores MCM-41, Nb-MCM-41, NbOPO₄ e NbOPO₄/MCM-41. O objetivo é avaliar o potencial catalítico desses materiais visando etapas subsequentes de desoxigenação. O aproveitamento do DCO como insumo em processos catalíticos sustentáveis contribui para a diversificação da matriz energética e para a valorização de resíduos agroindustriais, alinhando-se às diretrizes de uma economia de baixo carbono.

Palavras-chave: Óleo de milho de destilaria, MCM-41, Nióbio, HEFA

ABSTRACT - Distiller's corn oil (DCO) is a coproduct generated during the dry-process production of ethanol from corn. Due to its high fatty acid content and its abundance in the ethanol production chain, DCO represents a promising alternative feedstock for the production of advanced biofuels, especially biokerosene and green diesel, via catalytic hydroprocessing (HEFA). In this work, we investigate the physicochemical properties of DCO, as well as its thermal and catalytic degradation, through thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA), using the catalysts MCM-41, Nb-MCM-41, NbOPO₄, and NbOPO₄/MCM-41. The objective is to evaluate the catalytic potential of these materials for subsequent deoxygenation steps. The use of DCO as an input in sustainable catalytic processes contributes to the diversification of the energy matrix and the valorization of agro-industrial waste, aligning with the guidelines of a low-carbon economy.

Keywords: *Distiller's corn oil, MCM-41, Niobium, HEFA*

Introdução

A busca por fontes renováveis de energia tem impulsionado não apenas o avanço de rotas tecnológicas sustentáveis, mas também a valorização de subprodutos agroindustriais. Um exemplo é o óleo de milho de destilaria (DCO), coproduto obtido durante a produção de etanol por moagem seca do milho. Este óleo é rico em triacilgliceróis e ácidos graxos livres, com perfil lipídico semelhante ao do óleo de milho refinado, diferenciando-se, todavia, por apresentar elevada acidez, coloração escura e compostos residuais oriundos da fermentação e das etapas de recuperação térmica (1). Essas características, embora imponham desafios ao processamento direto, tornam o DCO uma matéria-prima atrativa para produção de biocombustíveis avançados (2).

Sabe-se que o desempenho catalítico é fator determinante para a viabilidade desses processos. Nesse contexto, catalisadores à base de Nb vêm ganhando destaque devido às suas propriedades ácido-redox únicas, alta estabilidade térmica e versatilidade nas reações de craqueamento e desoxigenação/hidrogenação (3). Catalisadores baseados em NbOPO₄ têm demonstrado elevada atividade na

conversão de biomassas em combustíveis líquidos e produtos químicos renováveis (4).

Nesse contexto, a conversão do DCO em biocombustível representa não apenas uma alternativa para o aproveitamento de um resíduo agroindustrial, mas também uma contribuição para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa (GEE), em consonância com metas globais de redução de emissões de dióxido de carbono em 50% até 2050, em relação aos níveis de 2005 (5).

Experimental

Os materiais mesoporosos foram sintetizados pelo método hidrotérmico, de acordo com o relatado (6). Foram preparados géis com as composições molares para o MCM-41(1CTMABr:2NaOH:4SiO₂:200H₂O) e Nb-MCM-41(1CTMABr:2NaOH:4SiO₂:200H₂O:0,08Nb₂O₅). O NbOPO₄ utilizado foi o comercial. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR e TGA/DTG/DTA. Foram determinadas as propriedades físico-químicas do DCO: índice de acidez e de saponificação, densidade (15 °C), viscosidade cinemática (40 °C), teor de umidade (Karl Fischer) e poder calorífico superior. A análise térmica do óleo puro e as misturas foi realizada em termobalança

modelo DTG60, da Shimadzu, com sistema de registro de curvas TG/DTG/DTA simultâneo. Utilizou-se cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), com aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, da temperatura ambiente até $600^\circ C$ e fluxo de gás de $100 mL \cdot min^{-1}$.

Resultados e Discussão

O DCO apresentou alta acidez e teor de ácidos graxos livres (AGL), justificando o elevado índice de saponificação. A densidade alta pode ser atribuída ao elevado peso molecular dos glicerídeos, enquanto a viscosidade foi reduzida devido à presença de ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico) em configuração cis. O teor de umidade foi elevado, também relacionado aos AGL. O poder calorífico superior foi satisfatório, indicando viabilidade para produção de biocombustíveis.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do DCO

Propriedades Físico-Químicas	Resultados
Índice de acidez (mg KOH/g)	$30,91 \pm 0,26$
Índice de saponificação (mg KOH/g)	$225,6 \pm 1,11$
Densidade a $15^\circ C$ (g/cm^3)	0,918
Viscosidade cinemática a $40^\circ C$ (mm^2/s)	$28,77 \pm 0,01$
Teor de umidade (%)	$2,44 \pm 0,21$
Poder calorífico superior (MJ/kg)	$41,34 \pm 0,23$

As caracterizações via FTIR e DRX mostraram que o MCM-41 mesoporoso foi mantido mesmo após a incorporação do nióbio na estrutura, conforme a figura 1. Os padrões de DRX do Nb-MCM-41, em comparação com o padrão do MCM-41, mostram uma diminuição na intensidade do pico de difração para o plano (100), de acordo com a $I_{relativa}$ observada graficamente no origin., e um deslocamento discreto para ângulos maiores. O aumento da concentração de nióbio nos materiais reduziu a região espacial de seu sistema de canais mesoporosos.

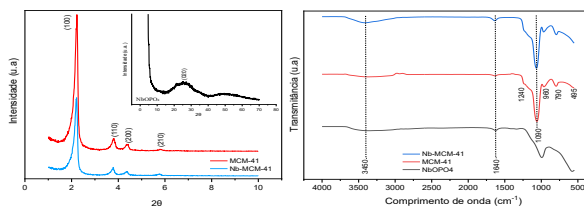


Figura 1. (a) Padrões de DRX e (b) espectros de FTIR dos catalisadores MCM-41, Nb-MCM-41 e NbOPO₄.

Os espectros de FTIR indicam que as amostras apresentaram um espectro típico do MCM-41, com bandas entre 1400 e 450 cm^{-1} referentes às vibrações das estruturas de silicato, e na região de 4000 a 3200 cm^{-1} , bandas devidas aos grupos silanol na estrutura mesoporosa (7). Já o NbOPO₄ apresenta uma banda larga em 3450 cm^{-1} , que pode estar relacionada ao estiramento O-H dos grupos Nb-OH e/ou P-OH. A banda em 1640 cm^{-1} é atribuída aos sítios ácidos de Brønsted, de acordo com Carniti et al (8). A presença de Nb estrutural pode ser observada com o aumento da banda em 3450 e 1640 cm^{-1} no material Nb-MCM-41 em comparação com o MCM-41.

Observa-se, na Figura 2 (curvas TG/DTG), que o DCO puro apresenta estabilidade térmica até aproximadamente $200^\circ C$. A partir dessa temperatura, ocorre o processo de decomposição térmica em uma única etapa, finalizando aos $491^\circ C$, com perda de $99,25\%$ da massa inicial da amostra e pico máximo da DTG posicionado em $426^\circ C$. Para as misturas de catalisadores à base de nióbio, embora os perfis de estabilidade térmica sejam semelhantes ao DCO puro, há uma redução na temperatura do pico máximo da DTG, que se encontra em torno de $398^\circ C$.

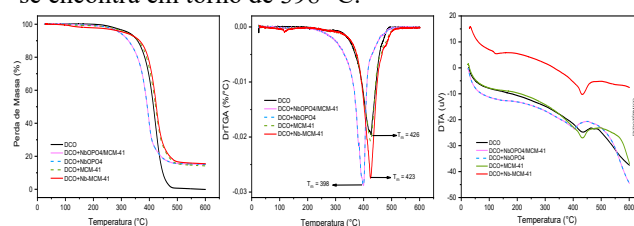


Figura 2. Curvas TG, DTG E DTA do DCO e DCO + catalisadores MCM-41, Nb-MCM-41, NbOPO₄ e NbOPO₄/MCM-4.

No termograma por DTA, a ocorrência de picos endotérmicos em faixas específicas de temperatura, indica que compostos presentes no DCO (triacilgliceróis e ácidos graxos livres) sofrem decomposição térmica controlada. O que é promissor para o hidroprocessamento, como por exemplo a desoxigenação (HDO), que ocorrem geralmente na faixa de 300 - $450^\circ C$ em presença de H_2 e catalisadores.

Conclusões

O DCO apresentou propriedades físico-químicas favoráveis à conversão em biocombustíveis, destacando-se pelo alto teor de AGL, poder calorífico satisfatório e comportamento térmico adequado. As análises estruturais confirmaram a incorporação do nióbio sem comprometer a estrutura mesoporosa do MCM-41. Os resultados de TG/DTG e DTA indicam que os catalisadores à base de nióbio promovem a decomposição controlada do DCO em temperaturas compatíveis com reações de hidroprocessamento.

Agradecimentos

Ao NUPPRAR/LABPROBIO/UFRN, CNPq e FNDCT.

Referências

- (1) J. K. Winkler-Moser, H. Hwang, J. A. Byars, *et al.*, O. Kern, *Ind. Crop. Prod.*, **2023**, 193, 116108.
- (2) M. S. Huda, P. Wilson, N. C. Sarker, E. Monono, *LWT*, **2024**, 212, 116991.
- (3) J. B. D. Moreira, P. H. C. Souza, I. C. S. Silva, *et al.*, D. B. Rezende, *de.* (2022). *J. Eng. Exact Sci.*, **2022**, 8, 13417–01.
- (4) C. A. Scaldaferrri, V. M. D. Pasa, *J. Chem. Eng.*, **2019**, 370, 98-109.
- (5) M. B.I. Chowdhury, Md. Z. Hossain, P. A. Charpentier, *Energy Convers. Manag.*, **2024**, 322, 119135.
- (6) J.B. Silva, M.P. Ribeiro, A.C.F. Coriolano, *et al.* *J Therm Anal Calorim*, **2011**, 106, 793–797.
- (7) T. F. Oliveira, M. L. P. Silva, A. L. L. Moriyama, C. P. Souza, *Ceramics Int.*, **2021**, 20, 29509-29514.
- (8) P. Carniti, A. Gervasini, F. Bossola, V. Dal Santo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2016**, 193, 93-102.