



AValiação DO POTENCIAL DO EMPREGO DE ÁLCOOIS COMO AGENTE ESTABILIZANTE EM MISTURAS BIO-ÓLEO PIROLÍTICO/BIODIESEL

L. M. de ASSIS¹, J. C. MOREIRA², K. S. T. S. DE LA SALLES³ e W. F. DE LA SALLES⁴

Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
^{1,2} Coordenação de Engenharia Química, ^{3,4} Departamento de Tecnologia Química
E-mail para contato: wendellsalles@hotmail.com

RESUMO – O bio-óleo é o produto líquido obtido pela transformação termoquímica da biomassa que vem recebendo grande reconhecimento no mundo por suas características combustíveis. Entretanto, o produto apresenta características indesejadas que restringem seu uso em motores automotivos, tais como: baixo poder calorífico, corrosividade e alto teor de água. Neste trabalho, foi avaliado o potencial de alguns alcoóis como agentes estabilizantes no processo de solubilização de um bio-óleo sintético em biodiesel através da tecnologia de microemulsificação, buscando-se obter um combustível alternativo com potencial de emprego em motores do ciclo diesel. Parâmetros que influenciam na solubilização do bio-óleo foram estudados, como razão bio-óleo/biodiesel (v/v), a natureza e a concentração do álcool. Os resultados demonstraram que o n-octanol foi o mais eficiente dentre os alcoóis estudados. A razão volumétrica bio-óleo/biodiesel ótima foi 7:3 (v/v) e a concentração ideal do n-octanol 0,55 M. O potencial de aplicação das misturas foi avaliado em termos do seu poder calorífico, massa específica, viscosidade cinemática e índice de viscosidade.

1. INTRODUÇÃO

O Bio-óleo produzido por pirólise da biomassa é uma fonte renovável de energia altamente promissora que vem recebendo grande reconhecimento mundial por suas características combustíveis, sendo empregado em caldeiras, turbinas a gás e motores (Xiu e Shahbazi, 2012), além disso, várias fontes de matérias primas podem ser utilizadas para sua obtenção, incluindo resíduos da área agrícola e da indústria de celulose (Leng *et al.*, 2015). Entretanto, o bio-óleo bruto é caracterizado por ser altamente viscoso, ter altos teores de água e oxigênio e possuir comportamento corrosivo, resultando assim, em um componente instável quimicamente que impede seu uso direto como um combustível automotivo (Chen, 2014), necessitando passar por processos de melhoramento para esta finalidade.

Dentre possíveis processos de melhoramento podemos citar o craqueamento catalítico, hidredesoxigenação e a microemulsificação, sendo este último um método promissor e de fácil aplicação (Fisk *et al.*, 2009; Al-Sabawi e Chen, 2012; Chiamonti *et al.*, 2003).

A utilização da tecnologia de microemulsificação tem sido considerada como a mais simples e prática para promover a mistura de combustíveis imiscíveis com o auxílio de um



emulsificante. Estudos relatam que através desse método as propriedades do bio-óleo para atuar como combustível podem ser melhoradas quando inserido em uma fase contínua de diesel ou de biodiesel. Leng *et al.* (2018) estudaram a relação do tempo de ignição e da energia de ativação em microemulsões de bio-óleo/biodiesel e observaram que a energia de ativação da mistura foi consideravelmente reduzida, e, conseqüentemente o retardamento do tempo de ignição também decaiu. No trabalho desenvolvido por Jiang e Ellis (2010) com sistemas emulsionados de bio-óleo e biodiesel, propriedades como a viscosidade e teor de água foram melhoradas em comparação com bio-óleo bruto.

Apesar das vantagens do emprego da microemulsificação, considerando os custos do processo, a utilização dos surfactantes comerciais em larga escala se torna inviável economicamente. Além disso, outro ponto a ser considerado é em relação a viscosidade desses compostos que podem prejudicar na propriedade dos combustíveis. Ferreira De La Salles *et al.* (2016) verificou em seus trabalhos que o aumento da razão cotensoativo/tensoativo levava uma maior solubilização do bio-óleo no sistema, quando do emprego de álcoois de cadeia curta como cotensoativos, evidenciando que a utilização de álcoois de forma isolada poderia ser uma alternativa ao uso dos tensoativos clássicos.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo fundamental avaliar o potencial do emprego de álcoois como agente estabilizante no processo de microemulsificação de bio-óleo em biodiesel. Diversos parâmetros que afetam a estabilidade da microemulsão foram avaliados, tais como, a razão inicial bio-óleo/biodiesel (v/v) e a natureza e concentração do álcool. As propriedades da microemulsão combustível também foram analisadas e comparadas com as propriedades do bio-óleo sintético e do diesel.

2. METODOLOGIA

2.1. Material

A amostra de biodiesel metílico de soja utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e B combustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Glucose, Vanilina, Água Deionizada, Guaiacol, Glioxal, Furfural, Ácido Acético, Metanol e Acetol usados na formulação do bio-óleo e os álcoois n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99%, exceto o glioxal, obtido na forma de solução aquosa a 40% e o Acetol (90%).

2.2. Preparo do Bio-óleo

O bio-óleo sintético foi formulado com base nos constituintes químicos usados por Wang *et al.* (2014) com a seguinte composição em massa: 8 % de Glucose, 8% de Vanilina, 25% de Água Deionizada, 17% de Guaiacol, 6% de Glioxal, 6% de Furfural, 15% de Ácido Acético, 7% de Metanol e 8% de Acetol. Tal formulação visou minimizar problemas de reprodutibilidade dos dados da pesquisa uma vez que o bio-óleo real é relativamente instável quimicamente. Inicialmente, adicionou-se a glucose, vanilina e água deionizada e agitou-se por cerca de 10 minutos até completa solubilização, em seguida, os demais componentes foram inseridos. A mistura resultante foi continuamente agitada por cerca de duas horas.

2.3. Preparo das Misturas

Com um volume total de 10 mL (variando-se a razão inicial bio-óleo/biodiesel e a natureza do cotensoativo), massas de bio-óleo, biodiesel e álcool foram pesadas e misturadas em erlenmeyer sob agitação magnética por 15 min. Posteriormente, as amostras foram transferidas para cones graduados e deixadas em repouso durante 24 h, onde se observava uma separação de fases, sendo a fase superior a fase microemulsionada e a fase inferior bio-óleo residual. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C). A eficiência do sistema no processo de solubilização de bio-óleo foi avaliada em termos de dois parâmetros de otimização, definidos como parâmetro S (volume de bio-óleo solubilizado por volume de biodiesel) e parâmetro E (volume de bio-óleo solubilizado por mol de cotensoativo), conforme o trabalho de Wang *et al.* (2014).

2.4. Caracterização

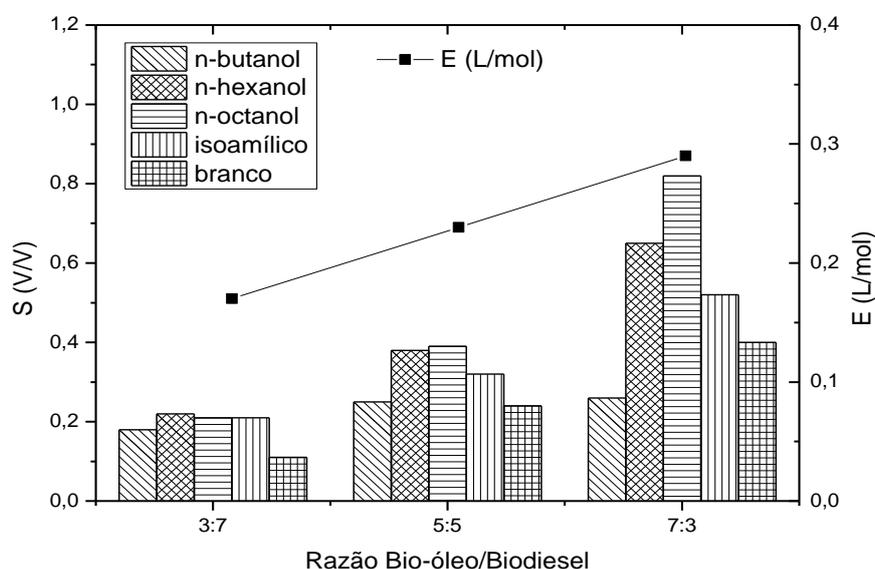
A caracterização foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da Universidade Federal do Maranhão. As análises de massa específica (Density Meter DMA 4500 M), poder calorífico (IKA C2000), viscosidade e índice de viscosidade (HVB 438 visco bath) foram feitas na microemulsão, no bio-óleo e biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência da Natureza do Álcool e da Razão Bio-óleo/Biodiesel

Os resultados das análises da razão inicial B/D (v/v) e da influência dos diferentes tipos de alcoóis na solubilização de bio-óleo estão dispostos na figura 1. As concentrações dos alcoóis estudados foram fixadas em 0,75 M.

Figura 1 – Influência da natureza do álcool e da razão volumétrica bio-óleo/biodiesel no processo de solubilização de bio-óleo.

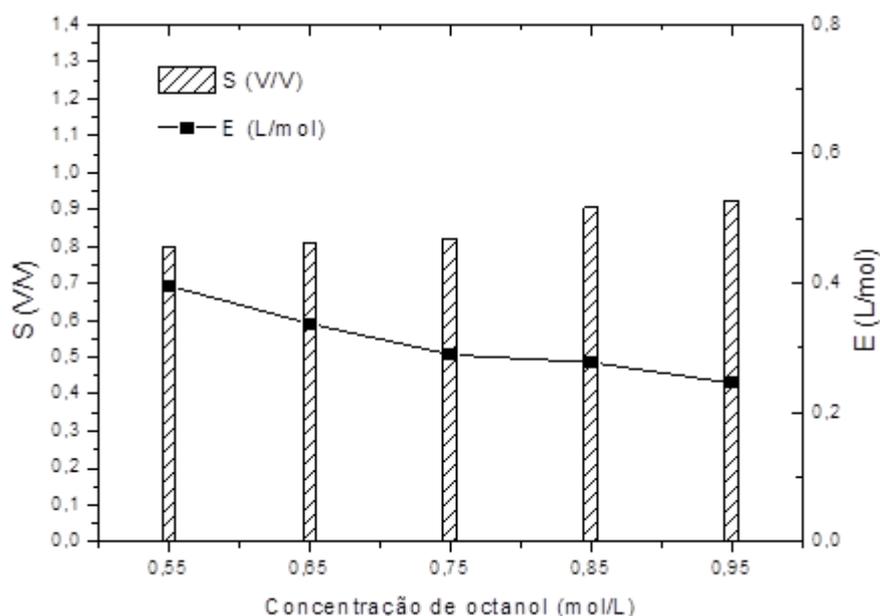


Ao analisar os resultados apresentados na figura 2, pode-se observar a existência de uma solubilidade parcial entre a mistura de bio-óleo e biodiesel (representado pelo branco), mais precisamente, uma solubilização de alguns componentes presentes no bio-óleo no biodiesel. Com exceção da razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, especificamente quando do uso do n-butanol com agente estabilizante, o emprego dos alcoóis favoreceu a solubilização do bio-óleo no biodiesel, o que se revela ao se comparar os valores obtidos para o parâmetro S (volume de bio-óleo solubilizado por volume de biodiesel). Verifica-se também um aumento deste parâmetro S com o aumento do teor de bio-óleo na mistura (aumento da razão bio-óleo/biodiesel), com um destaque para o n-octanol na razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, atingindo-se valores deste parâmetro em torno de 0,8 mL de bio-óleo solubilizado por mL de biodiesel. Com base nos resultados obtidos nesta etapa, o n-octanol se mostrou o álcool mais eficiente, especialmente na razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, de modo que estas condições foram adotadas para a continuidade dos estudos

3.2. Efeito da Concentração do Álcool

Os resultados referentes a influência da concentração do álcool no processo de solubilização podem ser observados na figura 2. Foram mantidos constante os parâmetros pré-estabelecidos (n-octanol como álcool e razão bio-óleo/biodiesel de 7:3) e variou-se a concentração do álcool em 0,55, 0,65, 0,75, 0,85 e 0,95 M.

Figura 2 – Efeito da concentração do n-octanol na solubilização de bio-óleo em biodiesel.



Observa-se pela figura 2 que o aumento na concentração do álcool exerce pouca influência no processo de solubilização de bio-óleo, indicando a existência de um limite na capacidade de incorporação de bio-óleo em biodiesel nos sistemas avaliados. Em toda a faixa de concentrações estudada, o teor de bio-óleo em biodiesel variou entre 0,8 e 0,9 mL de bio-óleo por mL de biodiesel. No mais, observa-se uma queda no parâmetro E (volume de bio-

óleo solubilizado por mol de álcool) com o aumento da concentração de álcool, indicando uma queda na eficiência do álcool no processo com o aumento da sua concentração no meio.

Desta forma, optou-se em dar continuidade aos ensaios de caracterização das misturas mantendo-se uma concentração de octanol de 0,55 M.

3.3. Caracterização

A caracterização foi realizada tanto para a microemulsão selecionada (fase microemulsionada obtida empregando-se octanol na concentração de 0,55 M como agente estabilizante e razão (v/v) bio-óleo/biodiesel de 7:3), quanto para o bio-óleo e o biodiesel. Os resultados das análises de massa específica, poder calorífico, viscosidade e índice de viscosidade são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização das amostras de biodiesel, bio-óleo e microemulsão

	PCS (MJ/kg)	ρ (g/cm ³)	ν (mm ² /s)	IV
Bio-óleo	18,27	1,116	2,320	0,162
Biodiesel	39,86	0,887	4,708	0,070
Microemulsão	31,16	0,953	5,081	0,036

Analisando-se a tabela 1, verifica-se que o valor da viscosidade cinemática da microemulsão foi superior aos valores obtidos para o biodiesel e o bio-óleo puro, fato que pode ser justificado pela presença do octanol na composição das microemulsões. Verifica-se também que os valores das massas específicas das microemulsões situaram-se levemente acima dos valores obtidos para o biodiesel puro, influenciadas diretamente pela presença do bio-óleo nesta fase. Comparando o poder calorífico das amostras, percebe-se que a microemulsão obteve um valor inferior ao do biodiesel, entretanto, superior ao poder calorífico do bio-óleo puro. É importante ressaltar que o poder calorífico da microemulsão está diretamente relacionado ao volume de bio-óleo solubilizado, de modo que pode ser elevado, ou diminuído, alterando-se o volume de bio-óleo solubilizado.

Em relação ao índice de viscosidade, sabe-se que quanto menor o seu valor, mais estável é a mistura, de modo que o valor obtido indica que a microemulsão avaliada possui boa estabilidade.

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados confirmam o potencial do emprego da tecnologia de microemulsões em processos de melhoria do bio-óleo empregando-se álcoois como agente de solubilização, em contrapartida ao uso dos tensoativos clássicos. Obtivemos misturas estáveis bio-óleo/biodiesel na razão de até 0,9 mL de bio-óleo por mL de biodiesel com propriedades combustíveis comparáveis às propriedades do biodiesel (exceto o poder calorífico, penalizado pelo alto teor de bio-óleo na fase microemulsionada), sinalizando que tal procedimento tem potencial real de aplicação no aproveitamento do bio-óleo como combustível automotivo. No mais, as propriedades das microemulsões obtidas ainda podem ser otimizadas, visto que as condições "ótimas" para o sistema microemulsionado foram



definidas apenas em termos de parâmetros de otimização baseados exclusivamente na eficiência no tensoativo e no volume de bio-óleo solubilizado, sem uma preocupação mais efetiva com o impacto destes parâmetros nas propriedades combustíveis da microemulsão.

5. REFERÊNCIAS

- AL-SABAWI, M.; CHEN, J. Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review. *Energy Fuels*, v. 26, n. 9, p. 5373-5399, 2012.
- CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q.; ZHU, X. Evaluation methods and research progresses in bio-oil storage stability. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 40, p. 69-79, 2014.
- CHIARAMONTI, D., BONINI, M., FRATINI, E., TONDI, G., GARTNER, K., BRIDGWATER, A. V., GRIMM, H. P., SOLDAINI, I., WEBSTER, A., BAGLIONI, P., Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use engines – part 1: emulsion production, *Biomass and Bioenergy*, 25, 2003, 85-99.
- FERREIRA DE LA SALLES, W.; TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES, K.; FREIRE, E. A. R.; ASSIS, L. M. Estudo da capacidade de solubilização de bio-óleo em diesel por meio da tecnologia de microemulsões empregando brij-93 como tensoativo. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016
- FISK, C. A.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; CROFCHECK, C.; LEWIS, S. A. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Appl. Catal. A*, v. 358, n. 2, p. 150-156, 2009.
- JIANG, X; ELLIS, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: thermal stability. *Energy Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2699-2706, 2010.
- LENG, L.; YUAN, X.; CHEN, X.; HUANG, H.; WANG, H.; LI, H.; ZHU, R.; LI, S.; ZENG, G. Characterization of liquefaction bio-oil from sewage sludge and its solubilization in diesel microemulsion. *Energy*, v. 82, p. 218-228, 2015.
- LENG, L.; HAN, P.; YUAN, X.; LI, J.; ZHOU, W. Biodiesel microemulsion upgrading and thermogravimetric study of bio-oil produced by liquefaction of different sludges. *Energy*, v. 153, p. 1061-1072, 2018.
- WANG, X. L.; YUAN, X. Z.; HUANG, H. J.; LENG, L. J.; LI, H.; PENG, X.; WANG, H.; LIU, Y.; ZENG, G. M. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfarctant. *Fuel Process. Technol.*, v. 118, 2014.
- XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renew. Sust. Energ*, v. 16, n. 7, p. 4406-4414, 2012.