

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aproveitamento Energético do Glicerol Bruto em Misturas com Bio-óleo Pirolítico

AUTORES:

Wemeth da Silva Soares, Wendell Ferreira De La Salles, Katia Simone Teixeira Da Silva de La Salles

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Maranhão – UFMA

APROVEITAMENTO ENERGÉTICO DO GLICEROL BRUTO EM MISTURAS COM BIO-ÓLEO PIROLÍTICO

Abstract

Glycerol, a by-product of biodiesel production via transesterification, has been presented as a significant residue due to the continuous growth in biodiesel production, making the management and use of this residue of vital importance. The use of glycerol in fuel mixtures has shown to be a viable possibility for its reuse as a source of energy. This work investigates the energy potential and feasibility of using glycerol in mixtures with pyrolytic bio-oil, renewable fuel produced from biomass. For the purposes of greater control and reproducibility, the work was conducted using a synthetic bio-oil, in which glycerol proved to be completely miscible. Initially, the effect of several impurities commonly present in crude glycerol (water, soap, NaCl and NaOH) on the miscibility of the system was evaluated. Among the contaminants evaluated, it was observed that soap (sodium oleate), depending on its concentration in glycerol, can affect the miscibility of the system, characterized by turbidity. The isolated effect of these impurities on some properties of the mixtures, notably density at 20°C, kinematic viscosity at 30°C and viscosity index (IV), used for the purpose of evaluating the stability of the mixtures through the accelerated aging of the samples, was also evaluated. In all mixtures, the glycerol/bio-oil ratio used was 0.2:1 and the contaminants were added directly to the glycerol. An increase in the concentration of NaCl and NaOH tends to cause a slight increase in the density of the mixture, while an increase in the content of soap and water causes a slight decrease. Except for the water content, which promotes a considerable reduction in the viscosity of the mixtures, the other contaminants have little influence on this property. Based on the viscosity index, the only contaminant that tends to reduce the stability of mixtures is NaOH, leading to an increase in IV with increasing concentration. For the other contaminants, a reduction in the value of this index was observed. Four standard formulations of crude glycerol containing water, NaOH and Soap as contaminants in different proportions were mixed with bio-oil at a ratio of 0.18:1 (glycerol/bio-oil). The stability of the mixtures was evaluated using the viscosity index as a parameter and it was found that the combined presence of contaminants in the crude glycerol did not lead to an increase in this index in relation to the value obtained for the pure glycerol/bio-oil system, indicating the possibility of using crude glycerol, without previous treatment, in fuel formulations with pyrolytic bio-oil.

Introdução

A intensificação da produção de biodiesel nas últimas décadas vem gerando um grande aumento na produção de glicerol (Muelas *et al*, 2020). A composição do glicerol bruto pode variar bastante em função do processo de catálise empregado na reação de transesterificação, consistindo geralmente em uma mistura de glicerol (em média 80%), água, álcool, sais, sabão, resíduos de catalisadores e material orgânico (Zhang *et al*, 2022; Agwu *et al*, 2021; Chilakamarry *et al*, 2021). Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2021, a produção estimada de glicerol bruto no Brasil foi de 680 mil toneladas (EPE, 2022). Este excedente produzido de glicerol bruto pode se tornar um resíduo e trazer diversos problemas ambientais, no que diz respeito ao seu descarte, devido a sua natureza perigosa em relação a facilidade de combustão, no solo, gerando problemas devido a presença de sais inorgânicos e demais impurezas, ou na água, podendo consumir o oxigênio presente nos rios e lagos (Zhang *et al*, 2022; Chilakamarry *et al*, 2021).

Uma alternativa para utilização deste excedente de glicerol bruto poderia ser sua queima em fornos ou caldeiras, o que levaria a uma redução drástica de seu volume (glicerol convertido em gás de combustão), seria facilmente integrada no processo de produção de biodiesel (para o fornecimento de calor na própria planta, reduzindo a dependência por combustíveis fósseis) e sem exigir tratamento prévio do glicerol (Steinmetz *et al.*, 2013; Quispe *et al.*, 2013). Porém, essa aplicação encontra desafios em função de sua alta viscosidade, alta temperatura de ignição, baixo poder calorífico, altos teores de cinza e liberação de compostos tóxicos (Santos, 2017; Zhang *et al.*, 2022). Entretanto o glicerol bruto apresenta promissora integração com outras biomassas para melhorar suas propriedades combustíveis, mantendo sua característica renovável. O bio-óleo, combustível renovável produzido a partir da pirólise rápida da biomassa, vem sendo reconhecido como um candidato promissor para a formulação de misturas combustíveis com o glicerol (Steinmetz *et al.*, 2013; Zhang e Wu, 2014). A composição do bio-óleo, rica em compostos polares, seria um dos fatores para justificar tal escolha (Xiu e Shahbazi, 2012). No mais, o uso do glicerol em misturas combustíveis abre uma possibilidade para o aproveitamento deste composto como fonte de energia na própria planta de produção de biodiesel, trazendo vantagens no que se refere à integração energética do processo e eliminando custos adicionais de transporte e uso de combustíveis fósseis (Quispe *et al.*, 2013).

Este trabalho investigou a influência de impurezas presentes no glicerol bruto obtido em processos de transesterificação (água, NaCl, NaOH e sabão) na estabilidade e nas propriedades combustíveis de misturas bio-óleo pirolítico/glicerol bruto, com intuito de avaliar o potencial do emprego destas misturas como combustível em aplicações estacionária na indústria, mais especificamente integrada ao processo de produção de biodiesel.

Metodologia

Preparo do bio-óleo sintético e formulação de misturas glicerol/bio-óleo

O bio-óleo sintético foi preparado imediatamente antes de cada procedimento, possuindo a seguinte composição, em massa: Glucose (8%), Vanilina (8%), Água Deionizada (20%), Guaiacol (17%), Glioxal (4%), Furfural (4%), Ácido Acético (14%), Metanol (5%), Acetol (8%) e Acetaldeído (12%), tomando como referência o trabalho de Wang *et al.* (2014). Todos os reagentes foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99%, exceto o glioxal, obtido na forma de solução aquosa a 40%. Uma série de misturas contendo glicerol e impurezas (água, sabão, NaCl e NaOH) foram preparadas, inicialmente de forma individualizada, com diferentes concentrações de cada contaminante, e posteriormente com os contaminantes em conjunto, constituindo sistemas modelo que tentavam reproduzir o glicerol bruto obtido em processos de produção de biodiesel. De posse destas misturas, formulou-se novas misturas contendo glicerol/bio-óleo na proporção de 0,2:1 (sistemas contendo glicerol + contaminante) e na proporção de 0,18:1 (no caso do emprego de sistemas modelo de glicerol bruto) para as quais foram avaliadas algumas propriedades (viscosidade cinemática e massa específica) e estabilidade, avaliada por meio do índice de viscosidade (IV) obtido através da indução de um envelhecimento acelerado na mistura, mantida a 80°C, durante 24 horas, conforme equação 1.

$$IV = \frac{v_{t1} - v_{t2}}{v_{t1}} \quad (1)$$

Onde “IV” é o índice de viscosidade, v_{t1} é a viscosidade cinemática no tempo t_1 (antes do armazenamento) e v_{t2} é a viscosidade cinemática no tempo t_2 (após 24 horas de armazenamento a 80°C).

Os ensaios de viscosidade foram realizados em um banho termostático Herzoo Visko Bath modelo HVB 438 e as medidas de massa específica em um densímetro DMA 4500 M da Anton Paar.

Resultados e Discussão

Influência de contaminantes presentes no glicerol na massa específica de misturas glicerol/bio-óleo

Estudos qualitativos desenvolvidos por Ferreira De La Salles *et al.* (2021) empregando o mesmo bio-óleo sintético utilizado neste trabalho, confirmam a possibilidade real de obtenção de misturas combustíveis glicerol/bio-óleo, sem necessidade de purificação prévia do glicerol, constatando que impurezas comumente presentes no glicerol bruto (água, NaCl, NaOH e sabão) exerciam pouca influência na estabilidade das misturas, com exceção do sabão que ocasionou uma turbidez nas misturas em concentrações elevadas, a qual era revertida pela adição de metanol a mistura.

No sentido de quantificar a influência destes contaminantes na massa específica das misturas glicerol/bio-óleo, foram preparadas amostras de glicerol com diferentes concentrações destes contaminantes, as quais foram misturadas ao bio-óleo na proporção de 0,2:1 (glicerol/bio-óleo). Para avaliação do efeito do teor de água no glicerol adotamos concentrações de 10, 20 e 30% de água (em massa) no glicerol. Para o NaOH, utilizamos 3 e 8% em massa em uma solução glicerol/água contendo 30% em massa de água. Para o NaCl, utilizamos 2 e 6% em massa em uma solução glicerol/água contendo 15% em massa de água e para o Sabão (oleato de sódio) empregamos as concentrações de 5 e 15% (em massa). Devido a já conhecida instabilidade causada pelo sabão nas misturas, nas amostras que continham sabão, adicionou-se 3% em massa de metanol para evitar a turvação do sistema, em acordo com Ferreira De La Salles *et al.* (2021). Os resultados são apresentados na Figura 1.

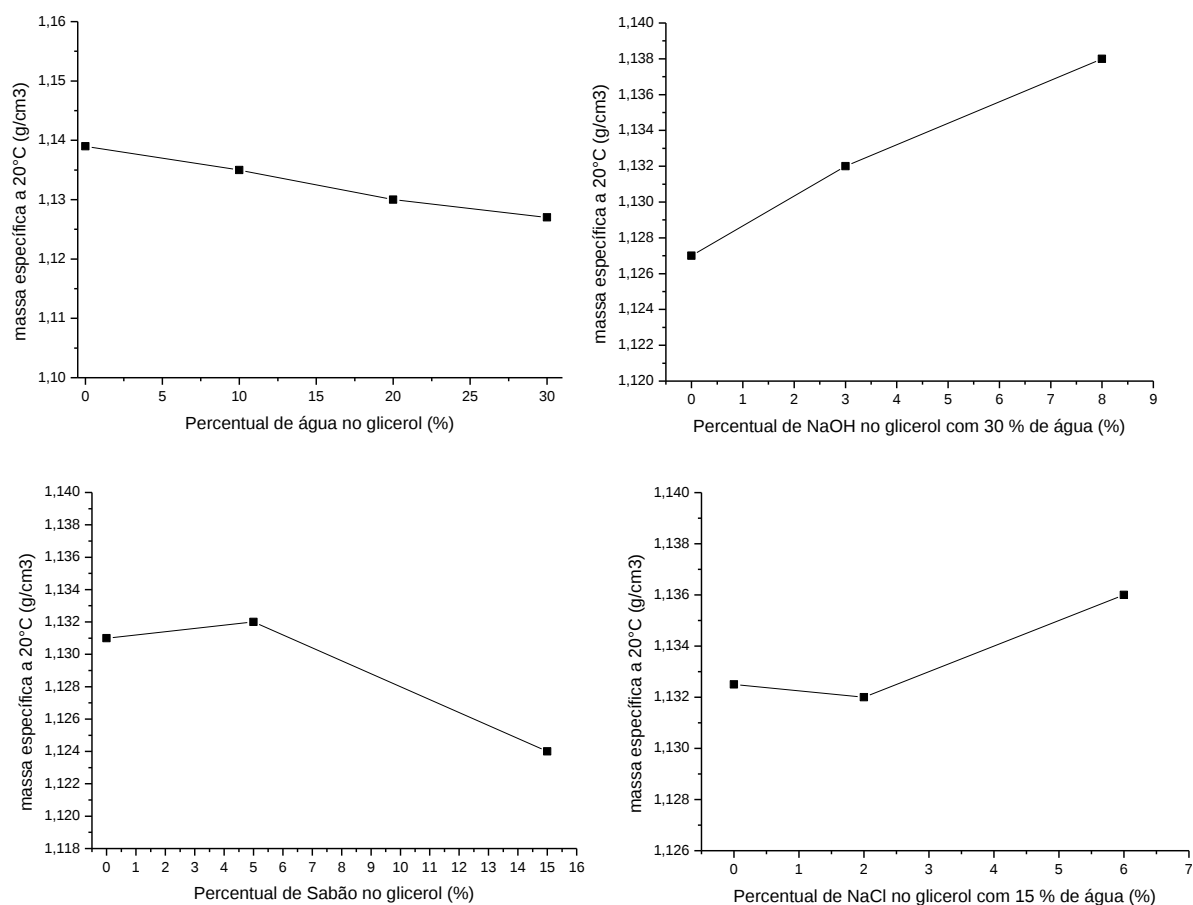


Figura 1. Influência da presença de alguns contaminantes no glicerol na massa específica de misturas glicerol/bio-óleo na proporção de 0,2:1 (glicerol/bio-óleo)

Observa-se uma redução na massa específica das misturas com o aumento do teor de água no glicerol, o que era esperado, em função da água ser menos densa que o glicerol. Por outro lado, a presença de NaOH (principalmente) e NaCl no glicerol levaram a um aumento na massa específica das misturas, o que pode estar relacionado com a alteração da força iônica do sistema, que pode levar a novos estados de estabilidade química. A presença de sabão no meio tende a reduzir a massa específica das misturas quando em concentrações elevadas. De uma forma geral, as alterações na massa específica foram pequenas, tendo variado de 1,124 g/cm³ a 1,139 g/cm³, ficando levemente acima da massa específica do bio-óleo empregado neste estudo (1,116 g/cm³), sendo principalmente influenciada pela presença do glicerol (massa específica de 1,26 g/cm³).

Influência de contaminantes presentes no glicerol na viscosidade cinemática e estabilidade de misturas glicerol/bio-óleo

As mesmas misturas empregadas no estudo anterior foram analisadas em termos de sua viscosidade cinemática a 30°C. Esta mesma propriedade foi utilizada para fins de avaliação da estabilidade das misturas, por meio do cálculo do índice de viscosidade, definido pela equação 1. Em todos os ensaios manteve-se a proporção glicerol/bio-óleo em 0,2:1. Os resultados são apresentados na Figura 2.

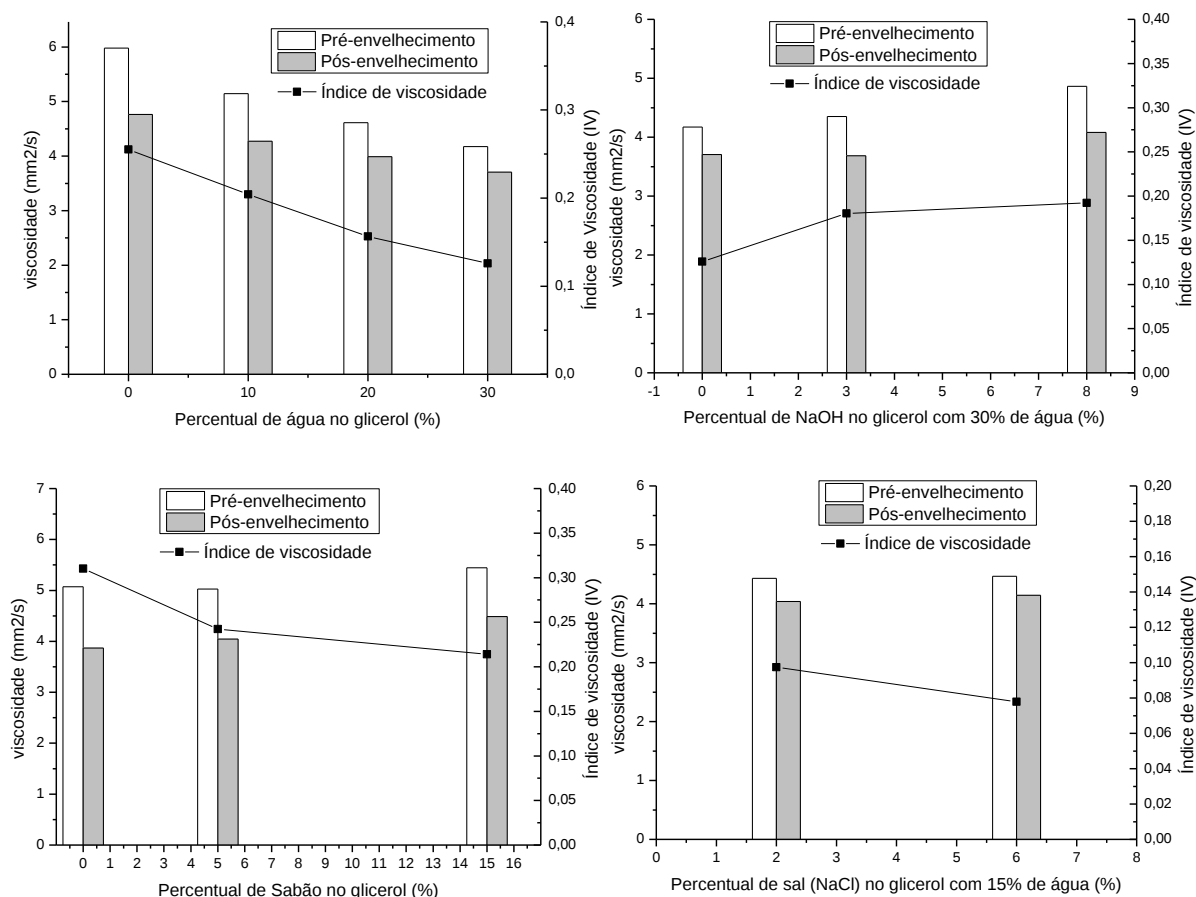


Figura 2. Alterações na viscosidade das misturas em função do teor de contaminantes no glicerol após teste de envelhecimento acelerado realizado a 80°C durante 24h.

Primeiramente, observamos um aumento na viscosidade das misturas glicerol/bio-óleo ao compararmos com a viscosidade do bio-óleo puro (2,23 mm²/s), o que era esperado em função da elevada viscosidade do glicerol. Os valores de viscosidade cinemática variaram entre 4,17 mm²/s e 5,98

mm²/s, valores muito próximos aos valores obtidos, por exemplo, para biodiesel, que se situa em torno de 5 mm²/s. O contaminante que mais influenciou na viscosidade das misturas foi o teor de água no glicerol, ocasionando uma redução significativa nesta propriedade com o aumento de sua concentração. Para os demais, a influência foi menos evidente, observando-se apenas um leve aumento nos casos do sabão e NaOH quando em concentrações mais elevadas (15% de sabão e 8% de NaOH). Observa-se também que todas as amostras que passaram por um envelhecimento acelerado tiveram uma redução na sua viscosidade. Tal fato era esperado, uma vez que, conforme observado por Zhang e Wu (2014), reações podem ocorrer durante o envelhecimento acelerado deste tipo de mistura, como por exemplo, reações de esterificação entre compostos ácidos presentes no bio-óleo e glicerol ou metanol, que levariam a um aumento do teor de água na mistura, ocasionando uma redução na viscosidade.

Apesar destas alterações na viscosidade indicarem que este tipo de sistema pode sofrer alterações em sua composição e propriedades a longo prazo, o que já é inclusive uma característica do próprio bio-óleo em função da presença de espécies reativas em sua composição (Diebold, 2000), o comportamento observado para o índice de viscosidade indica que os contaminantes presentes no glicerol praticamente não exerceram influência no sentido de aumentar a instabilidade das misturas, uma vez que os valores do índice de viscosidade para três, dentre os contaminantes avaliados (água, sabão e sal), diminuiu com o aumento do teor de contaminante no glicerol. A exceção a este comportamento foi o NaOH, o qual apresentou um leve aumento no valor do índice de viscosidade com o aumento de sua concentração no glicerol, o qual passou de 0,12 (sem NaOH) para 0,19 (com 8% de NaOH), embora o comportamento da curva indique uma possível estabilidade neste valor.

Estabilidade de sistemas modelo de glicerol bruto em misturas com bio-óleo

Após a quantificação do efeito dos contaminante de forma individualizada, foi feito um estudo da estabilidade das misturas empregando sistemas modelo de glicerol bruto, conforme composição especificada na Tabela 1. Apesar de não termos observado nenhum efeito crítico da presença de NaCl na estabilidade das misturas glicerol/bio-óleo, optamos por não empregar este contaminante nas formulações dos sistemas modelo, uma vez que trabalhos na literatura (Zhang e Wu, 2015) relatam que elevadas concentrações de compostos iônicos podem levar a uma separação de fases no bio-óleo pirolítico. Neste caso optamos por manter apenas o NaOH, tendo em vista o predomínio de processos de transesterificação via catálise alcalina.

Tabela 01. Composição de uma série de sistemas formados por glicerol e contaminantes

	Glicerol (%)	Sabão (%)	Água (%)	NaOH (%)
GB0	100	0	0	0
GB1	88	5	5	2
GB2	83	10	5	2
GB3	70	5	20	5
GB4	65	10	20	5

Foram preparadas cinco misturas glicerol/bio-óleo na proporção de 0,18:1 e avaliou-se a estabilidade das misturas por meio da análise da viscosidade cinemática, antes e após envelhecimento acelerado, possibilitando o cálculo do índice de viscosidade. Em todas as misturas foi adicionado 3% de metanol, em função da presença de sabão nas amostras em concentrações que poderiam levar a uma turvação nas misturas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.

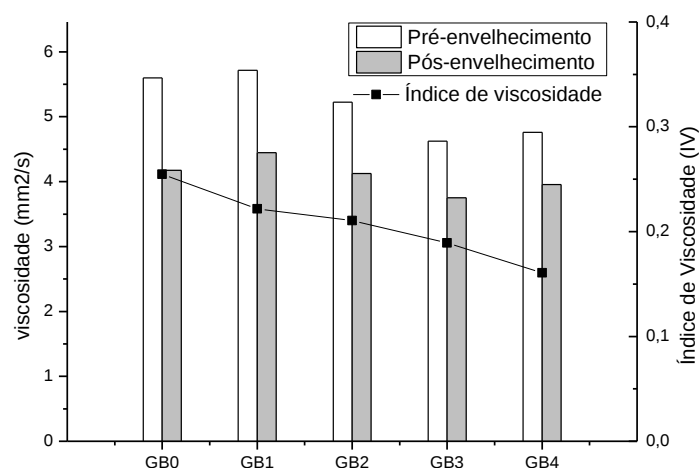


Figura 3. Alterações na viscosidade de sistemas modelo (glicerol/bio-óleo na proporção de 0,18:1) após teste de envelhecimento acelerado realizado a 80°C durante 24h.

Os resultados apresentados na Figura 3 não evidenciam nenhuma sinergia em relação ao efeito que os contaminantes, em conjunto, exercem na viscosidade das misturas. De uma forma geral, observa-se uma característica já identificada na análise individual do efeito destes compostos na viscosidade do sistema, sendo o teor de água no glicerol, a variável que mais afeta esta propriedade, evidenciado pela viscosidade mais baixa nos sistemas contendo GB3 e GB4. No que se refere ao índice de viscosidade, observamos que todos os sistemas contendo contaminantes apresentaram valores deste parâmetro inferiores ao valor obtido para o sistema contendo GB0 (glicerol puro), indicando que, com base apenas neste parâmetro, a presença dos contaminantes avaliados no glicerol não leva a uma maior instabilidade das misturas. No entanto, é importante enfatizar que valores de índice de viscosidade em torno de 0,2, conforme os obtidos ao longo deste estudo sob algumas condições específicas, indicam que o sistema sofre alterações não desprezíveis durante o processo de envelhecimento.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicam a possibilidade real da formulação de misturas combustíveis contendo glicerol bruto (não purificado) e bio-óleo pirolítico, dando suporte para uma integração deste processo em unidades de produção de biodiesel como alternativa ao reaproveitamento direto do glicerol (subproduto da reação de transesterificação). A presença de alguns contaminantes comumente encontrados no glicerol bruto (água, sabão, NaOH e NaCl) não promoveram alterações nas propriedades das misturas glicerol/bio-óleo que pudessem comprometer o seu emprego como combustível em aplicações estacionárias, bem como não contribuíram para um aumento de sua instabilidade, conforme indica os valores obtidos para o índice de viscosidade. No entanto, os ensaios de envelhecimento das amostras revelaram alterações não desprezíveis na viscosidade dos sistemas, indicando que este pode sofrer transformações durante o seu armazenamento prolongado em função de uma instabilidade natural do bio-óleo bem como de possíveis reações químicas entre espécies presentes no bio-óleo e contaminantes presentes no glicerol. Estudos complementares ainda estão sendo realizados com a finalidade de avaliar a influência destes contaminantes no poder calorífico das misturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e da Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Maranhão – FAPEMA pelo financiamento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

AGWU, O. *et al.* Flame characteristics of glycerol/methanol blends in a swirl-stabilised gas turbine burner. *Fuel*, v. 290, p. 119968, 2021.

CHILAKAMARRY, C. R. *et al.* Technological perspectives for utilisation of waste glycerol for the production of biofuels: A review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, p. 101902, 2021.

DIEBOLD, J. P., A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils, Thermalchemie Inc, Lakewood, Colo, 2000.

EPE. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis 2021. Empresa de Pesquisa Energética, 2022.

FERREIRA DE LA SALLES, W.; da SILVA SOARES, W.; BONFIM, A. K. C.; MATOS, J. S.; DA SILVA DE LA SALES, K. S. T.; Efeito de impurezas presentes no glicerol na solubilidade de misturas glicerol/bio-óleo. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Gramado/RS, 2021.

MUELAS, A. *et al.* Combustion of crude glycerol and its blends with acetals. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 114, p. 110076, 2020.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A., Jr, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27, 475–493.

SANTOS, M. A. dos. Análise técnica do uso do resíduo glicérico e do glicerol como fonte de energia renovável. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Engenharia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2017.

STEINMETZ, S. A.; HERRINGTON, J. S.; WINTERROWD, C. K.; ROBERTS, W. L.; WENDT, J. O. L.; LINAK, W. P., Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions, *Proc. of the Combustion Institute*, 2013, 34, 2749–2757.

XIU, S., SHAHBAZI, A., Bio-oil production and upgrading research: a review, *Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, 4406-4414.

ZHANG, M., WU, H., Phase Behavior and Fuel Properties of Bio-Oil/Glycerol/Methanol Blends. *Energy Fuels* 2014; 28:4650–6.

ZHANG, M., WU, H., Effect of major impurities in crude glycerol on solubility and properties of glycerol/methanol/bio-oil blends. *Fuel*, 2015; 159:118–127.

ZHANG, J. *et al.* Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 159, p. 112206, 2022.