

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Emprego da tecnologia de microemulsões no melhoramento da qualidade de bio-óleo pirolítico com vistas ao seu emprego como combustível automotivo

AUTORES:

Larissa Machado de Assis, Rickardo F. J. Marques de Oliveira, Kátia Simone T. da S. De La Salles, Wendell Ferreira De La Salles

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Maranhão - UFMA - Departamento de Tecnologia Química (DETQI), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) - wendell.salles@ufma.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8ºPDPETRO.

EMPREGO DA TECNOLOGIA DE MICROEMULSÕES NO MELHORAMENTO DA QUALIDADE DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO COM VISTAS AO SEU EMPREGO COMO COMBUSTÍVEL AUTOMOTIVO

Abstract

Bio-oil produced by fast pyrolysis or liquefaction of biomass is a highly promising renewable source of energy that has received great recognition around the world for its fuel characteristics. In its raw form, it has some undesirable properties when one considers its application as automotive fuel, such as high water content (15-25% by weight), high oxygen content, high corrosiveness, among others. The solubilization of bio-oil in diesel using microemulsion technology has proven to be one of the most convenient approaches with a view to its use in combustion engines. The emulsification mechanism is associated with the existence of a microemulsion system in the form of reverse micelles, so that non-polar substances would be solubilized near the surface of the micelles (or within the continuous phase) while the polar substances would be solubilized in the core of the aqueous reverse micelles. In this study, we evaluated the potential of surfactants Span80 and Tween85, isolated and combined (mixture Span80/Tween85, 8:2 by weight), in the solubilization of a synthetic bio-oil in the form of a microemulsion having as the continuous phase diesel oil. Effects of several microemulsion parameters on the solubilization capacity of bio-oil in diesel were evaluated, including, initial bio-oil/diesel volume ratio (B/D), surfactant concentration, cosurfactant type (butanol, hexanol, octanol and isoamyl alcohol) and the mass ratio of cosurfactant/surfactant (C/S Ratio). The results indicate greater effectiveness of octanol and hexanol as cosurfactant in both systems evaluated. As regards the C/S ratio, high values provided greater solubilization of bio-oil, however, caused a reduction in heating value of the microemulsion, so that an optimal value for this parameter was between 0.3 and 0.5. The optimal bio-oil/diesel volume ratio was 1: 1 (v/v) and the surfactant concentration of 0.36 M. The microemulsification process also proved to be selective, that is presented as an advantage, since the full solubilization of the bio-oil in microemulsion form would have a great impact on the heating value of the microemulsion in view of the low calorific value of the bio-oil (18 MJ/kg, for bio-oil used in this work). The potential application of microemulsions was assessed in terms of its heating value, density, kinematic viscosity, stability, elemental analysis and pH, and it was observed a clear improvement compared with the properties of the synthetic bio-oil, in regard to its potential use as an automotive fuel.

Introdução

A crescente demanda por combustíveis fósseis vem levando ao rápido desenvolvimento de fontes de energia alternativas, como por exemplo, a energia obtida a partir de biomassa. A biomassa pode ser convertida em várias formas de energia por diversos processos, dependendo das características da biomassa e do tipo de energia desejada. Dentre estas possibilidades, a conversão termoquímica da biomassa (pirólise, liquefação hidrotérmica, etc) oferece uma alternativa conveniente para a obtenção de combustíveis líquidos, conhecidos como bio-óleo [1]. Bio-óleo, produzido por pirólise rápida ou liquefação da biomassa, é uma fonte renovável de energia altamente promissora que vem recebendo grande reconhecimento mundial por suas características combustíveis, sendo empregados em caldeiras, motores ou turbinas a gás e demais fins no âmbito da indústria química [1]. A composição específica do bio-óleo irá depender muito do processo, eficiência de separação assim

como do tipo de biomassa empregada para a sua obtenção [2]. Em geral, um bio-óleo de pirólise contém mais de 400 tipos de compostos orgânicos, incluindo ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, e oligômeros derivados da lignina com um razão H/C molar maior do que 1,5 [1-4]. Tal composição (rica em compostos polares) faz que, embora chamado de “óleo”, o bio-óleo obtido por pirólise não seja miscível em combustíveis hidrocarbônicos.

O bio-óleo na sua forma bruta possui algumas propriedades indesejadas quando se considera a sua aplicação como combustível automotivo, como por exemplo, alto teor de água (15-25% em massa), alto teor de oxigênio, alta corrosividade, entre outras. Deste modo, ele não pode ser empregado diretamente em motores a combustão sem um tratamento prévio [1].

Durante a última década, várias técnicas têm sido empregadas no sentido de viabilizar o emprego do bio-óleo, incluindo hidroximetiloxigenação (HDO) [1-4], fluidos supercríticos (SCFs) [1,4], craqueamento catalítico [1,3,4-6] reforma a vapor [1,5], esterificação [1,4-6], emulsão ou microemulsificação [1,6,7-9] e extração [1]. A Solubilização do bio-óleo em diesel usando a tecnologia de microemulsões vem se mostrando uma das abordagens mais convenientes com vistas ao seu emprego em motores a combustão [9]. As microemulsões são sistemas coloidais isotrópicos, transparentes, termodinamicamente estáveis, constituído por dois líquidos insolúveis um no outro e um tensoativo, ou na maioria dos casos, uma mistura constituída de um tensoativo e cotensoativo (geralmente alcoóis de cadeia curta ou média) [10].

Ikura et al. [8] desenvolveram um processo para a produção de microemulsões com 5-30 % de bio-óleo em diesel. Propriedades do combustível microemulsionado, tais como poder calorífico, número de cetano, viscosidade e corrosividade foram nitidamente melhoradas em comparação com o bio-óleo bruto. Jiang e Ellis [11,12] estudaram a emulsificação de bio-óleo em biodiesel e observaram que o mecanismo de emulsificação está relacionado com a existência de um sistema microemulsionado na forma de micelas reversas, de modo que as substâncias não-polares seriam solubilizadas próximo a superfície da micelas (ou no seio da fase contínua) enquanto as substâncias polares seriam solubilizadas no núcleo aquoso das micelas reversas. Wang et al. [13] demonstraram a potencialidade do emprego da técnica de microemulsificação para fins de viabilização do emprego de bio-óleo como combustível. Em seus estudos, bio-óleo foi solubilizado em diesel na forma de uma microemulsão empregando Span80 como tensoativo e n-octanol como cotensoativo. As propriedades combustíveis da microemulsão obtida foram bem próximas das propriedades do diesel puro, revelando os benefícios da técnica aplicada. Uma análise mais aprofundada destes trabalhos revelam que, em sua essência, a técnica empregada promove uma purificação do bio-óleo por meio da obtenção de um sistema microemulsionado do tipo Winsor II (microemulsão água em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso). Quando da formação deste tipo de sistema, constituintes polares inicialmente presentes no bio-óleo são extraídos para a fase microemulsionada, a qual apresenta características bem distintas das do bio-óleo bruto.

O objetivo geral deste trabalho foi o de avaliar o potencial de aplicação dos tensoativos Span80 e Tween85 no processo de solubilização de bio-óleo em diesel na forma microemulsionada. A obtenção de microemulsões do tipo água em óleo requer o emprego de tensoativos de baixo HBL (faixa de 3-8) [13], de modo que apenas o Span80 satisfaz esta condição (HBL ~ 4,3). No entanto, empregamos o Tween85 (HBL ~11) apenas em misturas com o Span80, como o objetivo de alterar o HBL da mistura tensoativa. Diversos parâmetros que afetam a estabilidade da microemulsão e, conseqüentemente, a fração de bio-óleo solubilizado, foram avaliados, tais como, a razão inicial bio-óleo/diesel em volume (Razão B/D), a concentração do tensoativo, a natureza do cotensoativo e a razão cotensoativo/tensoativo (Razão C/T). As propriedades da microemulsão combustível também foram analisadas e comparadas com as propriedades do bio-óleo sintético e do diesel.

Metodologia

Materiais

A amostra de diesel utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Bicom bustíveis – LAPQAP, da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). A escolha das substâncias empregadas na formulação do bio-óleo sintético foi baseada no trabalho de Wang et al. [13], excetuando-se o acetaldeído, que foi descartado em função da sua alta volatilidade, o que poderia acarretar incertezas na composição final do bio-óleo. O bio-óleo foi preparado imediatamente antes de cada procedimento, possuindo a seguinte composição, em massa: Glucose (8%), Vanilina (8%), Água Deionizada (25%), Guaiacol (17), Glioxal (6%), Furfural (6%), Ácido Acético (15%), Metanol (7%) e Acetol (8%). Os alcoóis n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico, foram avaliados como cotensoativos e empregou-se os tensoativos comerciais Span80 e Tween85. Todos os reagentes citados acima foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99%, exceto o glioxal, obtido na forma de solução aquosa a 40%.

Para o preparo do bio-óleo, adicionou-se inicialmente glucose, vanilina e água deionizada e agitou-se por cerca de 10 minutos até obter-se uma mistura pastosa de coloração branca, em seguida todos os outros componentes foram adicionados em ordem decrescente de volatilidade. A mistura resultante foi continuamente agitada por cerca de duas horas.

Preparo das microemulsões bio-óleo/diesel

As microemulsões foram preparadas adicionando-se uma certa quantidade de diesel, bio-óleo, tensoativo e cotensoativo, totalizando um volume de 10 mL, variando-se a razão inicial bio-óleo/diesel, natureza do cotensoativo, razão cotensoativo/tensoativo e concentração do tensoativo. As amostras eram agitadas por cerca de 15 minutos e em seguida colocadas em cones graduados para separação das fases. Em todas as situações, foram obtidos sistemas do tipo Winsor II, com a fase superior correspondendo a microemulsão e a fase inferior ao 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, conforme trabalho de Wang et al. [13], definidos como parâmetro *S* (volume de bio-óleo solubilizado por volume de diesel) e parâmetro *E* (volume de bio-óleo solubilizado por mol de tensoativo).

Caracterização da microemulsão

Após a definição das condições mais favoráveis a obtenção das microemulsões, estas foram caracterizadas em termos de análise elementar (Elementar Analyser Vario Macro Cube), viscosidade cinemática (HVB 438 visco bath), massa específica (Density Meter DMA 4500 M), poder calorífico (IKA C2000) e pH (Marconi, MA-552), e comparadas com o diesel e o bio-óleo puro. A estabilidade da microemulsão foi avaliada em termos da determinação do índice de viscosidade, conforme trabalho de Chiaramonti et al. [7].

Resultados e Discussão

Efeitos da razão B/D e desempenho dos cotensoativos

Os efeitos da razão inicial B/D (v/v) e da influência do agente cotensoativo na solubilização de bio-óleo na forma microemulsionada pode ser avaliado na Figura 1. Em ambos os sistemas avaliados,

a concentração do agente tensoativo (Span80) ou da mistura de tensoativos (Span80+Tween85, 8:2 em massa) foi mantida em 0,36 M, tomando como referência a CMC (Concentração micelar crítica) de 0,15 M para o Span80 em diesel, conforme trabalho de Wang et al. [13]. Também foi mantida uma razão C/T constante e igual a 0,5.

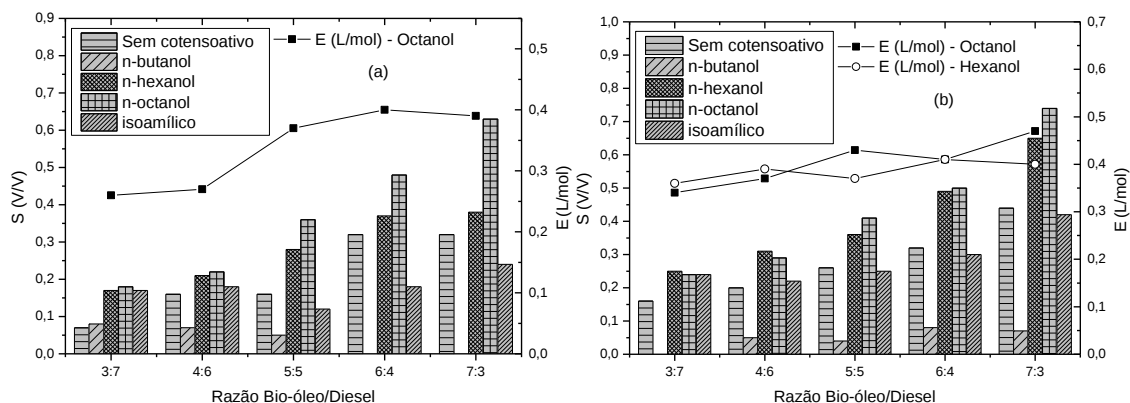


Figura 1. Efeito da razão Bio-óleo/diesel e dos cotensoativos sobre a capacidade de solubilização do Bio-óleo.
(a) Span80 como tensoativo, (b) mistura Span80+Tween85 (8:2 em massa)

A análise dos dados apresentados na figura 1 revela que a natureza do cotensoativo têm grande influência no processo de solubilização de bio-óleo. De um modo geral, observamos que o uso de um cotensoativo promove um aumento no volume de bio-óleo solubilizado na fase microemulsão, exceto no caso do emprego do n-butanol, onde observou-se, em quase todas as condições analisadas, uma redução no volume de bio-óleo solubilizado em comparação com a mistura sem cotensoativo. O álcool isoamílico também perde em eficiência a medida que a razão B/D inicial aumenta, de modo que, dentre os cotensoativos avaliados, sobressaem-se nitidamente o n-octanol (figura 1a) e o n-octanol e o n-hexanol (figura 1b).

Percebe-se também que o sistema empregando a mistura de tensoativos (figura 1b) promoveu uma maior solubilização de bio-óleo em comparação ao sistema que emprega Span80 puro, obtendo-se um valor máximo para S de 0,73 na razão B/D de 7:3, com n-octanol como cotensoativo, contra um valor máximo de 0,63 para o sistema com Span80 puro, nas mesmas condições. Tal resultado está dentro do esperado, devido a maior afinidade do Tween85 por compostos polares (maior HBL). Observa-se também que a mistura de tensoativos foi mais eficiente que o Span80 puro, o que pode ser avaliado comparando-se os valores obtidos para o parâmetro E (apresentado na figura apenas para os cotensoativos que se mostraram mais eficientes). Para o sistema empregando Span80 puro, observamos um aumento de E com a razão B/D inicial, o qual tende a se estabilizar em um valor próximo a 0,4 a partir da razão B/D de 5:5. Já para o sistema empregando a mistura de tensoativos este valor aproxima-se de 0,5, e se mantém relativamente elevado (superior a 0,35) em toda a faixa de razão B/D avaliada.

Para a continuidade dos estudos, decidiu-se fixar a razão B/D em 5:5, tendo em vista que a máxima eficácia do tensoativo é atingida em torno desta razão. No mais, maiores razões B/D não seriam muito apropriadas tendo em vista os valores muito elevados do parâmetro S, o que implicaria em altos percentuais de bio-óleo na fase microemulsão em comparação ao percentual de diesel, o que provavelmente acarretaria em propriedades combustíveis desfavoráveis para a microemulsão. Embora não exista uma definição na literatura sobre qual o percentual ótimo de bio-óleo na microemulsão, sabe-se que este não pode ser muito elevado, em virtude das características do bio-óleo, principalmente no que se refere ao seu baixo poder calorífico e a sua alta viscosidade. Em relação ao cotensoativo, adotou-se o n-octanol para os demais ensaios.

Efeito da concentração do tensoativo

A influência da concentração do tensoativo no processo de solubilização do bio-óleo foi analisada tomando como base as condições pré estabelecidas (razão B/D inicial de 5:5 em volume, razão C/T de 0,5 e n-octanol como cotensoativo), variando-se a concentração do tensoativo de 0,16 a 0,56 M. Os resultados obtidos são apresentados na figura 2.

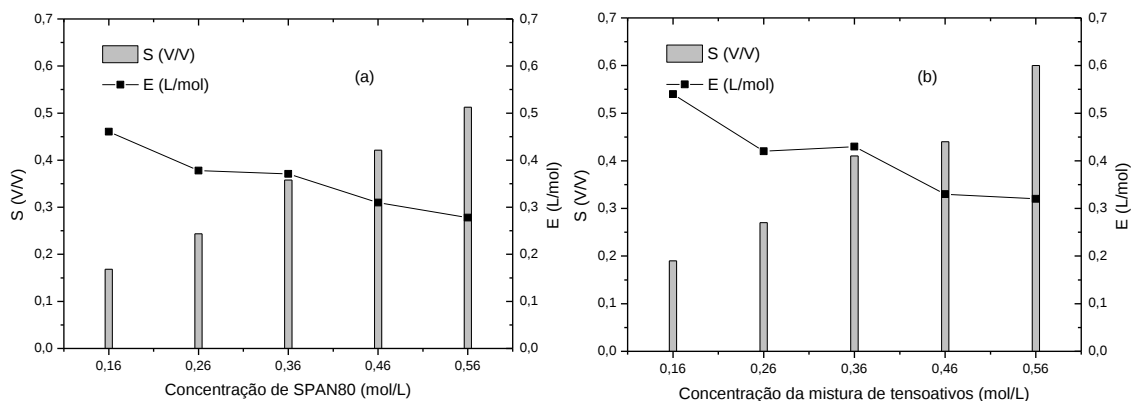


Figura 2. Efeito da concentração de tensoativo na capacidade de solubilização do bio-óleo. (a) Span80, (b) mistura Span80+Tween85 (8:2 em massa)

Como era de se esperar, observa-se que um aumento na concentração de tensoativo produz um aumento na quantidade de bio-óleo solubilizado (aumento do parâmetro S), no entanto, observa-se também uma redução na eficiência do tensoativo, o que pode ser observado analisando-se o comportamento do parâmetro E. Desta forma, adotou-se a concentração de 0,36M como referência para o prosseguimento dos estudos.

Efeito da razão Cotensoativo/Tensoativo

O efeito da variação da razão C/T na capacidade de solubilização do bio-óleo foi avaliado mantendo-se as demais variáveis nas condições previamente definidas. Os resultados são apresentados na figura 3.

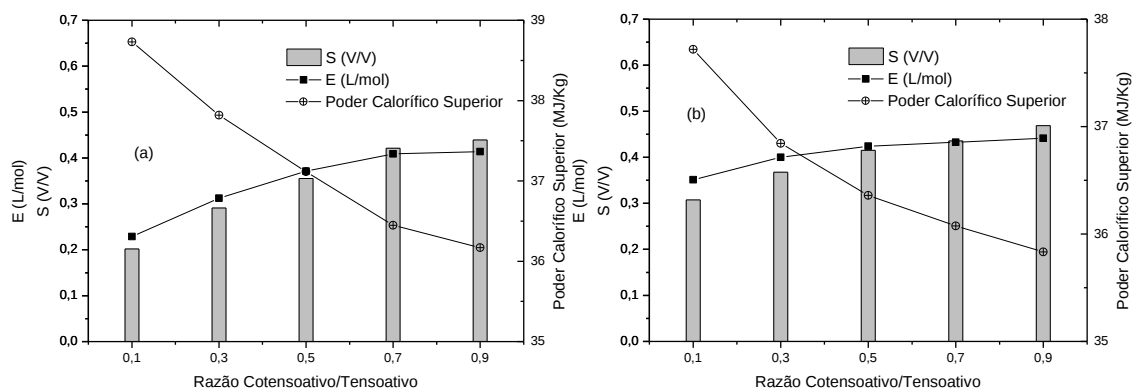


Figura 3. Efeito da razão Cotensoativo/Tensoativo na solubilização de bio-óleo. . (a) Span80, (b) mistura Span80+Tween85 (8:2 em massa)

Observamos um aumento na quantidade de bio-óleo solubilizado (representado pelo aumento no parâmetro S), bem como na eficiência do tensoativo (representado pelo parâmetro E) a medida em que aumentamos a razão C/T. No entanto, podemos observar uma queda no poder calorífico da microemulsão com o aumento da razão C/T, o que está diretamente relacionado ao aumento no teor de álcool (n-octanol) na microemulsão. Observa-se também que os valores do poder calorífico obtidos para a microemulsão com a mistura de tensoativos foi levemente inferior aos valores obtidos para a

microemulsão com o Span80 puro. Tal fato se deve ao maior teor de bio-óleo solubilizado na fase microemulsão quando do emprego da mistura de tensoativos (parâmetro *S* mais elevado).

Buscando manter uma elevada eficiência do tensoativo sem comprometer o poder calorífico da microemulsão, definiu-se que as condições mais favoráveis à solubilização do bio-óleo nos sistemas avaliados seriam, para o sistema com Span80 puro, razão *C/T* = 0,5, concentração de tensoativo = 0,36 M e n-octanol como cotensoativo, e para o sistema com a mistura de tensoativos (Span80 e Tween85, 8:2), razão *C/T* = 0,3, concentração de tensoativo = 0,36 M e n-octanol como cotensoativo, aqui designados microemulsão A e microemulsão B, respectivamente. Tais microemulsões foram caracterizadas para fins de comparação de suas propriedades com o bio-óleo puro e o diesel.

Caracterização

Os resultados da caracterização das amostras são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Caracterização das amostras de diesel, bio-óleo e microemulsões.

	Análise elementar (% massa)				PCS (MJ/kg)	ρ (g/cm ³)	ν (mm ² /s)	pH	IV
	C	H	O	N					
B	45,75	8,67	43,85	1,73	18,27	1,1160	2,320	2,2	0,162
D	78,87	11,84	6,82	2,47	45,44	0,8284	2,575	4,5	0,051
MA	75,07	10,92	11,57	2,44	37,11	0,9122	7,142	3,7	0,415
MB	65,38	12,45	18,02	4,15	36,84	0,9133	8,192	3,5	0,312

*B - Bio-óleo, D - Diesel, MA - microemulsão A e MB - microemulsão B, PCS - Poder calorífico superior, ρ - massa específica (20°C), ν - viscosidade cinemática (30°C), IV - índice de viscosidade.

Os resultados da análise elementar revelam diferenças significativas na composição das microemulsões, principalmente no que se refere ao teor de carbono e oxigênio. O maior teor de oxigênio na microemulsão B pode estar associado a um aumento na solubilização de compostos mais polares presentes no bio-óleo como resultado da presença do Tween85. Observa-se também grande semelhança na composição entre o diesel e a microemulsão A, exceto pelo alto teor de oxigênio na microemulsão. A massa específica das microemulsões se situou levemente acima da massa específica do diesel, no entanto, os valores da viscosidade cinemática foram bem superiores. Estes valores elevados decorrem da presença do tensoativo na microemulsão e podem ser reduzidos em função de uma diminuição na concentração de tensoativo na microemulsão. O poder calorífico das microemulsões se apresentou levemente inferior ao poder calorífico do diesel, no entanto, bem superior ao poder calorífico do bio-óleo puro. Em relação ao índice de viscosidade, quanto menor o seu valor, mais estável é a mistura. Observamos que a microemulsão B apresentou uma estabilidade levemente superior a microemulsão A, apresentando valores normais para este tipo de sistema, conforme observa-se nos trabalhos de Wang et al. [13].

Conclusões

Os resultados aqui apresentados confirmam o potencial do emprego da tecnologia de microemulsões em processos de melhoramento do bio-óleo. As microemulsões produzidas apresentam propriedades combustíveis que se assemelham as propriedades do diesel, sinalizando que tal procedimento tem potencial de aplicação prático a curto prazo. 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.

Agradecimentos

Os autores expressam seus sinceros agradecimentos ao Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e B combustíveis (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão pelo apoio na realização das análises efetuadas neste trabalho de pesquisa e a Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão - FAPEMA, pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research: a review, *Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, 4406-4414.
- [2] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A*, 407, 2011, 1-19.
- [3] M. Al-Sabawi, J. Chen, Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review, *Energy & Fuels*, 26, 2012, 5373-5399.
- [4] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, T. Yun Hin, A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2012, 5910-5923.
- [5] L. Ma, T. Wang, Q. Liu, X. Zhang, W. Ma, Q. Zhang, A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China, *Biotechnology Advances*, 30, 2012, 859-873.
- [6] A. V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, 38, 2012, 68-94.
- [7] D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, A. V. Bridgwater, H. P. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni, Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use engines – part 1: emulsion production, *Biomass and Bioenergy*, 25, 2003, 85-99.
- [8] M. Ikura, M. Stanculescu, E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass and Bioenergy*, 24, 2003, 221-232.
- [9] Y. Xu, Q. Wang, X. Hu, C. Li, X. Zhu, Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig, *Energy*, 35, 2010, 283-287.
- [10] K. Zielinska, K. A. Wilk, A. Jezierski, T. Jesionowsky, Microstructure and structural transition in microemulsions stabilized by aldonamide-type surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 2008, 408-417.
- [11] X. Jiang, N. Ellis, Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: mixture production, *Energy & Fuels*, 24, 2009, 1358-1364.
- [12] X. Jiang, N. Ellis, Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: thermal stability, *Energy & Fuels*, 24, 2010, 2699-2706.
- [13] X. Wang, X. Yuam, H. Huang, L. Leng, H. Li, X. Peng, H. Wang, Y. Liu, G. Zeng, Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant, *Fuel Processing Technology*, 118, 2014, 141-147.