

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da capacidade de solubilização de bio-óleo pirolítico em biodiesel por meio da tecnologia de microemulsões empregando brij-93 como tensoativo

AUTORES:

Emily dos Anjos Rocha Freire, 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 - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

ESTUDO DA CAPACIDADE DE SOLUBILIZAÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO EM BIODIESEL POR MEIO DA TECNOLOGIA DE MICROEMULSÕES EMPREGANDO BRIJ-93 COMO TENSOATIVO

Abstract

The technical feasibility of microemulsion systems in the improvement of bio-oil pyrolytic quality through the production of bio-oil microemulsions in diesel has been demonstrated in several researches available in literature. However, it is verified that its economic viability requires use of low cost surfactants, considering the high percentage of this compound required to obtain the formulated microemulsions (around 16 wt.%). In this work, we evaluated the potential of the commercial surfactant BRIJ-93 in the solubilization of a synthetic bio-oil in biodiesel (soybean methyl biodiesel) in the microemulsion form, giving rise to a 100% renewable fuel, which may, in the future, be used in diesel cycle combustion engines. Several parameters influencing the microemulsion system were evaluated, for example, the bio-oil/biodiesel ratio, the co-surfactant nature, the surfactant concentration and the surfactant/co-surfactant ratio. The results show a high efficiency of the surfactant evaluated, obtaining microemulsions with volumetric bio-oil/biodiesel ratios greater than one. Due to the more polar character of biodiesel compared to diesel, the required amount of surfactant to obtain the microemulsion systems was considerably reduced compared to that required in bio-oil/diesel systems, below 4 wt.% for all systems evaluated in this study. The application potential of the microemulsions was evaluated in terms of their calorific value, specific mass, kinematic viscosity and stability.

Introdução

A conversão termoquímica de biomassa em combustíveis líquidos, conhecidos como bio-óleo, vem se revelando como uma promissora fonte alternativa de energia. O bio-óleo, produzido por pirólise rápida ou liquefação da biomassa, possui boas 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], no entanto, este óleo apresenta características polares, em virtude da presença, entre outros compostos, de ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas e fenóis em sua composição [1-4].

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, dentre as quais se destacam a emulsificação ou microemulsificação [1, 5-6].

Diversos trabalhos encontrados na literatura buscam promover a solubilização de bio-óleo em diesel empregando a tecnologia de microemulsificação [6-8]. Jiang e Ellis [9] 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 próximas a superfície das micelas (ou no seio da fase contínua) enquanto as substâncias polares seriam solubilizadas no núcleo aquoso das micelas reversas. Uma análise mais aprofundada destes trabalhos revela 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 do tensoativo Brij-93 no processo de solubilização de bio-óleo em biodiesel na forma microemulsionada. 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/biodiesel em volume, 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 biodiesel.

Metodologia

Materiais

A amostra de biodiesel metílico de soja utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Bicombustíveis – 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. [8], 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%). 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. Os alcoóis n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico, foram avaliados como cotensoativos e empregou-se o tensoativo comercial Brij-93. 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%.

Preparo das microemulsões bio-óleo/biodiesel

As microemulsões foram preparadas adicionando-se uma certa quantidade de biodiesel, bio-óleo, tensoativo e cotensoativo, totalizando um volume de 10 mL, variando-se a razão inicial bio-óleo/biodiesel, 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, onde permaneciam por 24 horas. 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. [8], definidos como parâmetro S (volume de bio-óleo solubilizado por volume de biodiesel) 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 viscosidade cinemática (HVB 438 visco bath), massa específica (Density Meter DMA 4500 M) e poder calorífico (IKA C2000) e, comparadas com o biodiesel e o bio-óleo

puro. A estabilidade da microemulsão foi avaliada em termos da determinação do índice de viscosidade, definido pela equação 1, conforme trabalho de Chiaramonti et al. [5].

$$IV = \frac{\mu_{t2} - \mu_{t1}}{\mu_{t1}} \quad (01)$$

Onde, μ_{t1} é a viscosidade a 30°C, antes do armazenamento, e μ_{t2} é a viscosidade a 30°C medida após um armazenamento de 24 horas a uma temperatura de 80°C.

Resultados e Discussão

Efeito da razão Bio-óleo/Biodiesel e desempenho dos cotensoativos

Os efeitos da razão bio-óleo/biodiesel, bem como, a influência dos agentes cotensoativos na solubilização de bio-óleo na forma microemulsionada pode ser avaliado na Figura 1. Durante este estudo, a concentração do agente tensoativo (Brij-93) e a razão cotensoativo/tensoativo (Razão C/T) foram mantidas constantes, respectivamente em 0,36 M e 0,5.

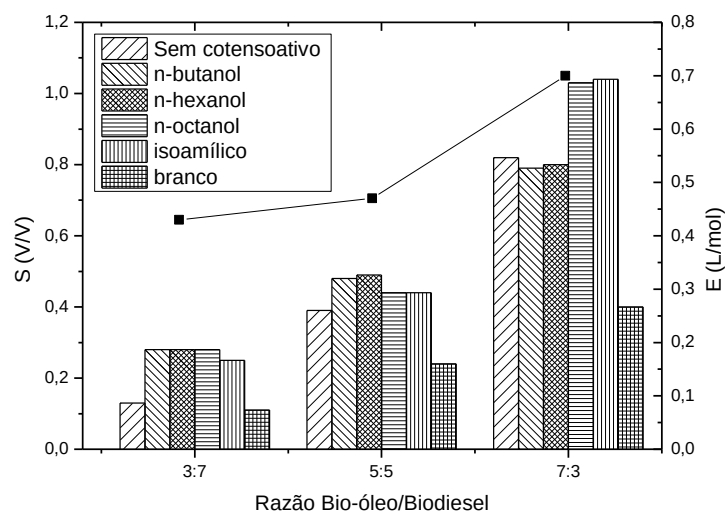


Figura 1. Efeito da razão bio-óleo/biodiesel e dos cotensoativos sobre a capacidade de solubilização de bio-óleo na forma microemulsionada.

A análise dos dados apresentados na Figura 1 revela que a presença de um cotensoativo no sistema leva a um aumento no volume de bio-óleo solubilizado na fase microemulsão, exceto nos casos do emprego do n-butanol e do n-hexanol em elevadas razões bio-óleo/biodiesel, onde observou-se, uma redução no volume de bio-óleo solubilizado em comparação com a mistura sem cotensoativo. Observa-se também que ao misturarmos apenas bio-óleo e biodiesel, uma fração de bio-óleo é naturalmente solubilizada (branco), indicando uma solubilização parcial do bio-óleo em biodiesel. Podemos também observar a eficácia do tensoativo em todas as razões bio-óleo/biodiesel avaliadas, revelando a sua potencialidade no processo de solubilização de bio-óleo. Dentre os alcoóis avaliados como cotensoativo, observa-se pouca diferença no potencial de solubilização para baixas razões bio-óleo/biodiesel, no entanto, para a razão bio-óleo/biodiesel de 7:3 o n-octanol e o álcool isoamílico se destacam.

Para a continuidade dos estudos, decidiu-se trabalhar com uma razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, visto que foi nesta razão que se obteve os maiores potenciais de solubilização, ou seja, elevados valores elevados do parâmetro S (grandes quantidades de bio-óleo solubilizada na fase microemulsão)

e elevado valor para o parâmetro E (maior eficiência do tensoativo). O n-octanol também foi mantido como cotensoativo padrão. É importante ressaltar que embora os valores do parâmetro S na razão bio-óleo/biodiesel adotada para o prosseguimento dos estudos sejam elevados, o que implicaria em altos percentuais de bio-óleo na fase microemulsão e, conseqüentemente, propriedades combustíveis desfavoráveis para a microemulsão em razão do baixo poder calorífico do bio-óleo, a escolha desta razão nos fornece uma boa margem para a redução da concentração do tensoativo no sistema, o que traria vantagens econômicas ao processo.

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 bio-óleo/biodiesel = 7:3, cotensoativo: octanol e razão C/T = 0,5) e pode ser analisada a Figura 2.

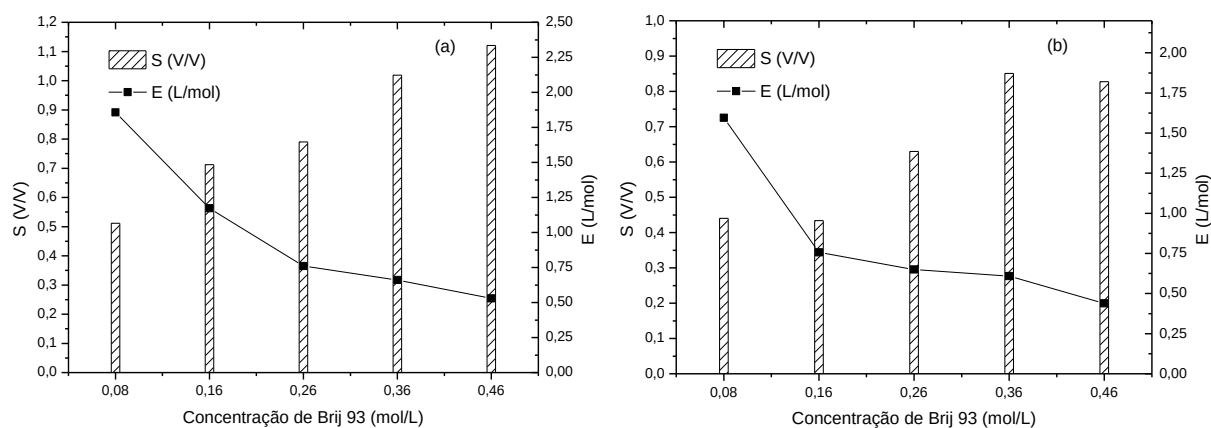


Figura 2. Efeito da concentração do tensoativo na capacidade de solubilização.

(a) com cotensoativo, (b) sem cotensoativo.

Como era de se esperar, observa-se que um aumento na concentração do 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. Na Figura 2b, onde não se empregou cotensoativo, observa-se que para concentrações de tensoativo superiores a 0,36 M não houve ganho em termos de solubilização de bio-óleo na fase microemulsão, sugerindo a possibilidade da existência de um limite máximo de volume de bio-óleo solubilizado na fase microemulsionada, em torno de 0,8 mL de bio-óleo por mL de biodiesel.

Observa-se também que, em ambos os sistemas, uma redução da concentração de tensoativo ainda manteria o parâmetro S em uma faixa adequada para o processo de solubilização. Embora não exista uma definição precisa da quantidade ideal de bio-óleo a ser solubilizada na fase microemulsão, uma vez que isto dependeria das características do bio-óleo utilizado, acreditamos que este valor não deva ser superior a 0,6 mL de bio-óleo por mL de biodiesel, portanto, uma concentração de tensoativo de 0,1 M (sistema empregando cotensoativo) é adequada para o prosseguimento dos estudos.

Efeito da razão cotensoativo/tensoativo

O efeito da razão C/T foi avaliado mantendo-se as demais variáveis nas condições previamente definidas (Razão bio-óleo/biodiesel = 7:3, cotensoativo: octanol e concentração de tensoativo de 0,1 M) e pode ser analisada a Figura 3.

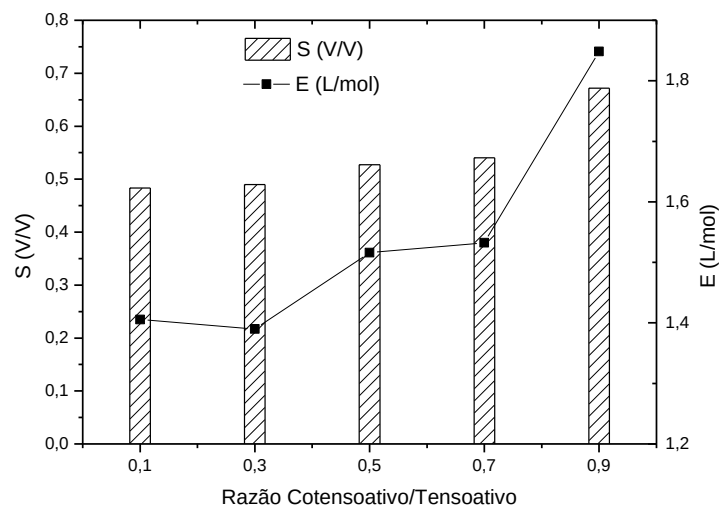


Figura 3. Efeito da razão cotensoativo/tensoativo na solubilização do bio-óleo.

Podemos observar na Figura 3 que a razão C/T teve pouca influência no processo de solubilização do bio-óleo na faixa entre 0,1 e 0,7. No entanto, observou-se um aumento considerável na solubilização de bio-óleo para uma razão cotensoativo/tensoativo de 0,9, o que indica que, a partir de uma certa concentração, o agente cotensoativo (n-octanol) exerce grande influência no processo de solubilização, de modo que o aumento da eficiência do tensoativo, caracterizada pela elevação nos valores do parâmetro E, deve-se mais a ação do cotensoativo que propriamente do tensoativo.

Com base nos estudos realizados, algumas amostras foram selecionadas para fins de caracterização e posterior comparação de suas propriedades com aquelas do bio-óleo puro e do biodiesel. Para o sistema empregando tensoativo e cotensoativo, as condições selecionadas foram: razão C/T = 0,6, concentração de tensoativo de 0,1 M, n-octanol como cotensoativo e razão bio-óleo/biodiesel de 7:3 e para o sistema empregando apenas tensoativo as condições foram: concentração de tensoativo de 0,21 M e razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, aqui designados, respectivamente, microemulsão A (MA) e microemulsão B (MB).

Caracterização

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

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

	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
MA	28,95	0,961	5,544	0,001
MB	30,86	0,963	6,628	0,031

*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.

Observa-se 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. Os valores das viscosidades cinemáticas das microemulsões também foram superiores aos valores obtidos para o biodiesel puro, fato que se justifica pela presença do tensoativo (viscoso) na composição das microemulsões. Como era esperado, o poder calorífico das microemulsões se apresentou inferior ao poder calorífico do biodiesel, no entanto, bem 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 alterando-se o volume de bio-óleo solubilizado.

Em relação ao índice de viscosidade, quanto menor o seu valor, mais estável é a mistura. De uma forma geral, os valores obtidos revelam uma boa estabilidade para as microemulsões avaliadas. Observamos ainda que a microemulsão A apresentou uma estabilidade bem superior a microemulsão B, o que se deve provavelmente a um efeito estabilizante provocado pelo agente cotensoativo, presente na microemulsão A.

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 biodiesel, 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. O Tensoativo BRIJ-93 também se mostrou altamente eficiente no processo de obtenção das microemulsões, sendo possível a obtenção de microemulsões a baixas concentrações de tensoativo. Ressalta-se também que não foram encontradas na literatura referências empregando este tensoativo em processos de melhoramento de bio-óleo.

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 ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento dos bolsistas do projeto.

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] 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.
- [6] M. Ikura, M. Stanculescu, E. Hogan, Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, *Biomass and Bioenergy*, 24, 2003, 221-232.

[7] L. M. Assis, R. F. J. M. Oliveira, W. Ferreira de La Salles, K. S. T. S. De La Salles, Emprego da tecnologia de microemulsões no melhoramento da qualidade de bio-óleo pirolítico com vistas ao seu emprego como combustível automotivo, Anais do 8º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Curitiba/PR, 2015.

[8] 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.

[9] X. Jiang, N. Ellis, Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: mixture production, Energy & Fuels, 24, 2009, 1358-1364.