

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Coordenação de Engenharia Química/CCET
Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



BEATRIZ CRISTINE REIS COLLINS

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

São Luís - MA
2019

BEATRIZ CRISTINE REIS COLLINS

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

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Wendell Ferreira De La Salles

São Luís
2019

Reis Collins, Beatriz Cristine.

Avaliação do potencial do emprego de álcoois como agente estabilizante em misturas bio-óleo pirolítico/biodiesel / Beatriz Cristine Reis Collins. - 2019.

46 f.

Orientador(a): Wendell Ferreira De La Salles.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2019.

1. Álcoois. 2. Biodiesel. 3. Bio-óleo. 4. Combustível. 5. Microemulsão. I. Ferreira De La Salles, Wendell. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wendell Ferreira De La Salles
Orientador – DETQI/CCET/UFMA

Prof. Dra. Kátia Simone Teixeira da Silva De La Salles
DETQI/CCET/UFMA

Prof. Dra. Lamia Zuniga Linan
DEEQ/CCET/UFMA

10 de julho de 2019

DADOS CURRICULARES**Beatriz Cristine Reis Collins**

NASCIMENTO 07/09/1994 – São Luís / MA

FILIAÇÃO Maria Raimunda Reis Collins

2013/2019 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho à minha querida mãe, Maria Raimunda Reis Collins, por sempre acreditar no poder transformador da educação e em mim.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus que me deu saúde e forças para superar todos os momentos difíceis aos quais me deparei ao longo da minha graduação.

À minha mãe querida, Maria Raimunda Reis Collins, que se esforça com muita garra e determinação por sua família.

À minha irmã querida, Camila de Jesus Reis Collins, que me apoia e me auxilia nas mais diversas esferas da vida.

Ao meu namorado e amigo, Givago Lopes Alves, pela compreensão e dedicação ao longo desses anos.

Às minhas amigas Drielle Nayara Nunes Soares e Juliana Silva Mendes por todo companheirismo, amizade e incentivo ao longo da graduação, bem como aos demais colegas os quais também foram importantes para meu crescimento.

Aos bolsistas integrantes do Laboratório de Sistemas Coloidais (LSC) da Universidade Federal do Maranhão, Jullyane Cunha Moreira e Anny Karolyne Carreiro Bomfim, que contribuíram auxiliando em diversas etapas do desenvolvimento deste trabalho.

À professora Lamia Zuniga Linan pela dedicação e preocupação durante o período de iniciação científica e demais professores os quais tive a oportunidade de ter aula.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wendell Ferreira De La Salles pelo auxílio, orientação e paciência.

Às Profas. Dras. Kátia Simone Teixeira da Silva De La Salles e Lamia Zuniga Linan por aceitarem integrar a banca examinadora deste trabalho de conclusão de curso.

Aos integrantes do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), que colaboraram com as análises realizadas neste estudo.

E a todos que convivi ao longo destes anos, os quais contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

Muito Obrigada!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

Arthur Schopenhauer

COLLINS, Beatriz Cristine Reis. **Avaliação do potencial de emprego de álcoois como agente estabilizante em misturas bio-óleo pirolítico/biodiesel**. 2019. 46. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

RESUMO

Diante da grande demanda energética e forte dependência por combustíveis fósseis, diversos esforços de pesquisa vêm apontando a biomassa como uma fonte promissora de energia, devido ao seu alto potencial energético e biodisponibilidade. O produto líquido da pirólise da biomassa é chamado bio-óleo, o qual apresenta grande potencial para substituir combustíveis fósseis. No entanto, este líquido apresenta algumas características indesejáveis para aplicação em motores a diesel, como o alto teor de água e cinzas, alta corrosividade e baixa estabilidade. A microemulsificação vem revelando-se como uma técnica eficaz e de baixo custo em comparação aos métodos tradicionais utilizados. Dessa forma, este trabalho pretendeu estudar o desempenho de álcoois como agente estabilizante na mistura bio-óleo/biodiesel. Os álcoois testados foram n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico. Avaliou-se a natureza do álcool e a razão bio-óleo/biodiesel, assim como a influência da concentração do álcool. Observou-se que o n-octanol foi o álcool que promoveu maior solubilização do bio-óleo em biodiesel, obtendo o seu melhor desempenho na razão volumétrica bio-óleo/biodiesel de 7:3 e concentração de 0,55 M. Definidas as condições ótimas para a obtenção do sistema microemulsionado, caracterizou-se a fase microemulsionada em termos de seu poder calorífico, viscosidade, índice de viscosidade e massa específica e compararam-se às propriedades do bio-óleo e biodiesel puros. Observou-se que o bio-óleo na forma microemulsionada apresentou uma nítida melhora na sua estabilidade, avaliada por meio do índice de viscosidade. A massa específica e a viscosidade cinemática da microemulsão mostraram-se apenas levemente superior as do biodiesel puro, mantendo-se em uma faixa aceitável para o emprego destas misturas em motores a diesel. O poder calorífico da microemulsão, como esperado, situou-se entre o valor do poder calorífico do biodiesel e o do bio-óleo, em torno de 31 MJ/kg.

Palavras-chave: Bio-óleo. Biodiesel. álcoois. Microemulsão. Combustível.

COLLINS, Beatriz Cristine Reis. **Avaliação do potencial de emprego de álcoois como agente estabilizante em misturas bio-óleo pirolítico/biodiesel**. 2019. 46. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

In the face of great energy demand and strong dependence on fossil fuels, several research efforts have been pointing to biomass as a promising source of energy, due to its high energy potential and bioavailability. The liquid product of the biomass pyrolysis is called pyrolytic oil, which has a strong potential to replace fossil fuels. However, this liquid presents some undesirable characteristics for application in diesel engines, such as high water and ash content, high corrosiveness and low stability. Microemulsification has been revealed as an effective and inexpensive technique compared to traditional methods used. Thus, this study aimed to study the performance of alcohols as surfactant agents in the mixture bio oil/biodiesel. The evaluated alcohols were n-butanol, n-hexanol, n-octanol and isoamyl. It was evaluated the nature of alcohol and the ratio pyrolytic oil/biodiesel, as well as the influence of alcohol concentration. It was observed that n-octanol was the alcohol that promoted greater solubilization of the bio oil in biodiesel, obtaining its best performance in the volumetric ratio bio oil/biodiesel of 7:3 and concentration of 0,55M. Defined the optimum conditions for obtaining the system microemulsified, the microemulsified phase was characterized in terms of its calorific power, viscosity, viscosity index and specific mass and compared to the properties of pure bio oil and biodiesel. It was observed that the bio oil in the microemulsified form showed a clear improvement in its stability, evaluated by the viscosity index. The specific mass and kinematic viscosity of the microemulsion were only slightly higher than that of pure biodiesel, remaining in an acceptable range for the use of these mixtures in diesel engines. The calorific power of the microemulsion, as expected, was between the value of the calorific power of biodiesel and the bio oil, around 31 MJ/kg.

Keywords: Pyrolysis oil. Biodiesel. alcohols. Microemulsion. Fuel.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Oferta mundial de energia por fonte em 2016. | 4 |
| Figura 2 - Representação da estrutura formada em emulsões do tipo o/a e água em óleo (a/o). | 10 |
| Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de degradações físicas em emulsões do tipo o/a. | 11 |
| Figura 4 - Tensoativo e cotensoativo agindo para diminuir a tensão interfacial. | 11 |
| Figura 5 - Sistemas de Winsor..... | 13 |
| Figura 6 - Bio-óleo sintético produzido para obtenção das microemulsões bio-óleo, biodiesel e álcool. | 17 |
| Figura 7 - Esquema do estudo da capacidade de solubilização do bio-óleo em biodiesel. | 19 |
| Figura 8 - Equipamento usado nos ensaios de viscosidade (a) viscosímetro capilar; (b) banho viscosimétrico. | 21 |
| Figura 9 - Densímetro digital..... | 22 |
| Figura 10 - Calorímetro. | 23 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Componentes do bio-óleo sintético. | 16 |
| Tabela 2 - Composição das misturas preparadas. | 18 |
| Tabela 3 - Variação da concentração para avaliar sua influência no processo de solubilização do bio-óleo em biodiesel..... | 19 |
| Tabela 4 - Caracterização das amostras de biodiesel, bio-óleo e microemulsão..... | 27 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----|---------------------------|
| IV | Índice de Viscosidade |
| PCS | Poder Calorífico Superior |
| O/A | Óleo em água; |
| A/O | Água em óleo; |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------|---|
| S | volumen de bio-óleo dissolvido por mol de biodiesel |
| VBOs | volumen de bio-óleo solubilizado |
| VBDi | volumen de biodiesel |
| VBOi | volumen de bio-óleo inicial |
| VBOf | volumen de bio-óleo final |
| E | volumen de bio-óleo dissolvido por mol de álcool |
| Amol | mol de álcool empregado |
| μ_1 | viscosidad a 30°C antes de almacenamiento |
| μ_2 | viscosidad a 30°C após almacenamiento |
| ρ | massa específica |
| v | viscosidad cinemática |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 Objetivo geral | 3 |
| 2.1 Objetivos específicos | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 Contexto atual | 4 |
| 3.2 Biomassa | 5 |
| 3.3 Pirólise | 5 |
| 3.4 Bio-óleo | 6 |
| 3.5 Processos de melhoramento do bio-óleo | 8 |
| 3.5.1 Emulsificação ou Microemulsificação | 9 |
| 3.5.1.1 Emulsões | 9 |
| 3.5.1.2 Microemulsões | 11 |
| 3.5.1.3 Classificação de Winsor | 12 |
| 3.5.1.4 Aplicação da Tecnologia de Emulsificação/Microemulsificação como processo de melhoramento de bio-óleo | 13 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 14 |
| 4.1 Reagentes | 15 |
| 4.2 Equipamentos e demais materiais | 15 |
| 4.3 Métodos | 16 |
| 4.3.1 Preparo do bio-óleo sintético | 16 |
| 4.3.2 Preparo das misturas bio-óleo/biodiesel/álcool | 17 |
| 4.3.3 Parâmetros de otimização | 19 |
| 4.3.4 Caracterização dos compostos | 20 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 5.1 Influência da Natureza do Álcool e da Razão Bio-óleo/Biodiesel | 24 |
| 5.2 Influência da concentração do álcool | 25 |
| 5.3 Caracterização | 26 |
| 6 CONCLUSÃO | 28 |
| REFERÊNCIAS | 29 |

1 INTRODUÇÃO

O crescente consumo de combustíveis fósseis ao longo dos anos vem trazendo consequências para o meio ambiente, promovendo principalmente o aumento de gases que contribuem com o efeito estufa. Em 2007, a oferta de energia mundial não alcançava os 15% de energia renovável. O Brasil, porém, encontrava-se acima destes níveis com 45%. No setor residencial, as fontes mais importantes são a eletricidade hidráulica e o gás liquefeito do petróleo. O setor de transportes, no entanto, utiliza principalmente os derivados do petróleo e etanol. Já o setor industrial apresenta grande diversidade de fontes devido aos diversos usos finais, recorrendo a vários vetores energéticos (NOGUEIRA; CARDOSO, 2007).

De acordo com dados da EPE – Empresa de Pesquisa Energética (2019) em 2017 as fontes de energia não renováveis representavam 57,1% da energia consumida no Brasil, sendo o petróleo e derivados o principal representante desta parcela. Em contrapartida, a energia de biomassa e hidráulica constituem as maiores representantes de fontes renováveis no país. Os maiores consumidores de toda energia utilizada no país, renovável ou não, são a indústria e o setor de transporte, que juntos somam 60% desse consumo. Com relação ao setor de transporte, apenas 20% da energia utilizada no Brasil é de fonte renovável, em que o etanol e o biodiesel são os únicos representantes. Assim, com 80% da energia que serve os transportes sendo de origem fóssil, percebe-se quão dependente o país é em relação ao petróleo.

A forte dependência por combustíveis fósseis, principalmente no setor de transportes, a redução das reservas de petróleo, a fragilidade nas relações internacionais envolvendo os principais países produtores e o alto índice de poluição são fatores que impulsionaram o interesse pela substituição do petróleo como energia (SALLET; ALVIM, 2011). Os biocombustíveis surgiram como alternativas aos combustíveis fósseis ao redor do mundo devido a sua capacidade de abordar as crescentes preocupações de segurança energética e diminuir as emissões de gases prejudiciais ao meio ambiente. Reformular os biocombustíveis de forma que eles tenham características próximas àquelas do diesel é uma opção atrativa, pois requer modificações mínimas no layout dos motores já existentes. Dessa forma, a adição de biocombustíveis pode representar um benefício bônus como o aumento da fração renovável de energia e ainda balancear a emissão dos gases de efeito estufa, os quais são considerados principais causadores do aquecimento global e subsequente mudanças climáticas (KUMAR *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a utilização da biomassa vem ganhando espaço por sua natureza renovável e por apresentar grande potencial de geração de energia. Uma das principais formas

de converter biomassa em energia sólida, líquida ou gasosa é a pirólise. Através desse processo pode-se obter o bio-óleo, um produto de grande interesse, por apresentar certo poder calorífico, ser facilmente armazenado e transportado. No entanto, seu uso como combustível apresenta como inconvenientes a sua alta viscosidade e corrosividade, além de elevado teor de água e natureza polar (ARAUJO, 2015).

Os chamados processos de melhoramento do bio-óleo têm por objetivo melhorar suas propriedades combustíveis. E, para este fim, as tecnologias de emulsificação e microemulsificação vêm sendo bastante empregadas. Uma microemulsão é um sistema termodinamicamente estável, opticamente translúcido, constituído por dois líquidos imiscíveis um no outro e um tensoativo, ou na maioria dos casos, uma mistura constituída de um tensoativo e cotensoativo, geralmente um álcool de cadeia média (SOLANS; PONS; KUNIEDA, 1997).

Ikura, Stanciulescu e Hogan (2003) 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 (2010) estudaram a emulsificação de bio-óleo em biodiesel empregando n-octanol como tensoativo obtendo emulsões estáveis sob determinadas condições, sendo este um dos poucos trabalhos encontrados na literatura em que não se usam tensoativos para a formulação das microemulsões.

O emprego de tensoativos comerciais nestes processos é um dos entraves para a sua viabilidade econômica, tendo em vista o alto custo destas substâncias. Xu *et al.* (2013), descrevem o preparo de microemulsões sem o emprego de tensoativos, em que a fase orgânica (ácido oléico) faz, provavelmente, este duplo papel.

Dessa forma, este trabalho propõe analisar o efeito emulsificante de alguns álcoois nas misturas de bio-óleo/biodiesel. Tal proposta objetiva minimizar os impactos causados pelo uso desenfreado dos derivados fósseis e proporcionar viabilidade econômica a estes sistemas, sem o uso de tensoativos comerciais, além de reduzir a dependência por combustíveis fósseis, proporcionando segurança energética e sustentabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver sistemas microemulsionados de bio-óleo (obtido por pirólise da biomassa) em biodiesel empregando álcoois como agente estabilizante e avaliar seu potencial para aplicação como combustível automotivo.

2.1 Objetivos específicos

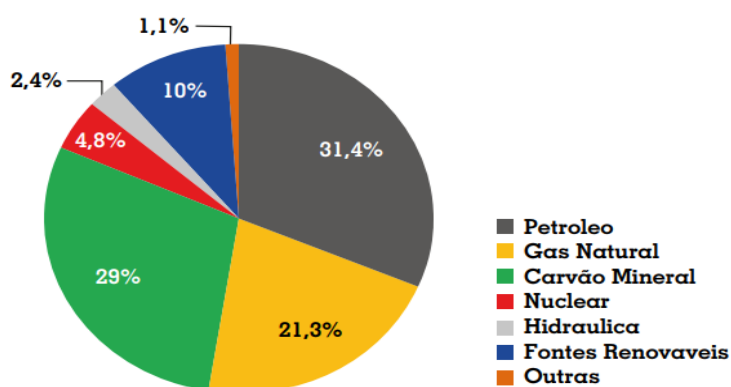
- Analisar o efeito de vários parâmetros relacionados ao sistema e que impactariam na capacidade de solubilização do bio-óleo, dentre os quais, razão bio-óleo/biodiesel na mistura, natureza e concentração do álcool.
- Analisar as propriedades do sistema, dentre os quais, poder calorífico, massa específica, viscosidade e estabilidade.
- Comparar as propriedades do bio-óleo sintético, do biodiesel e das misturas avaliadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cenário do consumo de energia

A Figura 1 mostra a matriz energética mundial no ano de 2016. Como pode ser observado, as fontes fósseis representavam mais de três quartos da energia consumida naquele ano. Tal fato tem como consequência, dentre outras, a grande emissão de gases de efeito estufa na atmosfera. Esses gases são o dióxido de carbono (CO₂), o óxido nitroso (N₂O) e o metano (CH₄), os quais são provenientes principalmente das indústrias, dos transportes e da agricultura. Por conseguinte, o efeito estufa é apontado como o grande causador das mudanças climáticas ocorridas ao longo das décadas. (JESUS, 2017).

Figura 1 - Oferta mundial de energia por fonte em 2016.



Fonte: CARNEIRO JÚNIOR *et al.* (2017).

Com relação ao uso global do petróleo, o setor de transportes é o maior responsável pelo consumo, seguido pela indústria. Essa tendência mundial aumenta a emissão de gás carbônico e agrava a crise do clima (CRISTÓFOLI, 2018). No Brasil, 57,1% da energia consumida em 2017 era de origem não renovável, sendo o petróleo e derivados o principal representante desta parcela e, a indústria e os transportes os maiores consumidores que, juntos, somavam 60% do consumo de energia do país. Com relação ao setor de transporte, apenas 20% da energia utilizada no Brasil é de fonte renovável, em que o etanol e o biodiesel são os únicos representantes. Assim, com 80% da energia que serve os transportes sendo de origem fóssil, percebe-se quão dependente o país é em relação ao petróleo (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2019).

Essa dependência observada em relação ao petróleo e a preocupação com o meio ambiente, além do crescimento da demanda energética resultante do desenvolvimento

econômico vêm levantando interesses de vários países, na busca por novas formas de energia renovável (OLIVEIRA, 2014). Fontes renováveis de energia permitem a reposição natural em curto espaço de tempo, podendo ser do tipo eólica, solar, hidroelétrica, da biomassa, entre outras. Tais fontes de energia alternativas possibilitam menores impactos ao meio ambiente e diminuem a dependência de combustíveis fósseis (BRAGA, 2012).

3.2 Biomassa

Biomassa é o termo utilizado para designar qualquer material orgânico de origem vegetal ou animal e que vem adquirindo grande importância no cenário de energias alternativas por ser a única fonte de energia renovável que pode ser convertida em várias formas de energia: sólida, líquida e gasosa. Madeira de florestas naturais, resíduos da agricultura e processos florestais, além de resíduos industriais, animais e humanos são exemplos de biomassa (BALOCH *et al.*, 2018).

Por milhares de anos a biomassa lignocelulósica representou a principal fonte de energia para as atividades humanas, mas teve seu uso ultrapassado pelos combustíveis fósseis. Entretanto voltou a receber atenção devido à possibilidade de oferecer energia sustentável, ser abundante e de baixo custo, além de auxiliar na redução da grande quantidade de resíduos gerados pela humanidade. (TORRI, 2013; GUEDES *et al.*, 2010). As biomassas lignocelulósicas são derivadas das plantas e constituídas por lignina, celulose e hemicelulose, componentes responsáveis pela dureza da matéria-prima, afetando os rendimentos do produto (BALOCH *et al.*, 2018). A celulose e a hemicelulose favorecem a produção de bio-óleo, enquanto a lignina contribui para a produção do biocarvão (LENG *et al.*, 2018).

O método de conversão da biomassa é uma variável importante, pois existem diversos procedimentos, dependendo das características da matéria-prima e do tipo de energia desejada. Além disso, a conversão deve ser sustentável de forma que a quantidade de gás carbônico (CO₂) liberada no processo seja absorvida pelas plantas durante seu crescimento, evitando que esse gás permaneça na atmosfera por muito tempo. Assim, diz-se que a utilização de energia provinda da biomassa não contribui para o aumento dos gases do efeito estufa na atmosfera (MCKENDRY, 2002).

3.3 Pirólise

Existem dois principais caminhos para a produção de bioenergia derivada da biomassa:

bioquímico e termoquímico. No primeiro incluem-se digestão anaeróbica, compostagem e fermentação. No segundo, combustão, carbonização, gaseificação e liquefação, oxidação supercrítica e pirólise. A pirólise consiste na degradação da biomassa em meio gasoso na ausência de oxigênio tendo produtos líquidos, sólidos e gasosos, em temperaturas que variam de 400 a 1000°C, aproximadamente. Esse procedimento usa biomassa seca e libera substâncias voláteis (BALOCH *et al.*, 2018).

Existem três tipos de pirólise que se diferenciam pela taxa de calor e pelo tempo de residência: pirólise instantânea (flash), rápida e lenta. O tipo de pirólise é determinante para a quantidade de produção de material líquido (bio-óleo) que varia entre 30 a 80%. Na pirólise lenta o produto sólido é predominante e ocorre a baixas taxas de calor e extenso tempo de residência. A pirólise rápida pode alcançar uma produção de bio-óleo de 50 a 70%, enquanto a pirólise flash alcança até 80%. Ambas pirólises instantânea e rápida ocorrem a altas taxas de calor e tempos de residência mais curtos do que a pirólise lenta (BALOCH *et al.*, 2018; LENG *et al.*, 2018).

Durante a pirólise ocorrem sucessivas reações de craqueamento, isomerização, desidratação, polimerização, aromatização e coqueificação. Seus principais produtos gasosos compreendem monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), enquanto os produtos sólidos consistem em carbono elementar e hidrogênio, além de alguns metais contidos na matéria-prima. Apesar de a transformação da biomassa em combustível líquido apresentar várias vantagens como a facilidade de transporte e armazenamento (afinal, é mais fácil lidar com um óleo do que com a biomassa in natura) e boa densidade de energia, as principais limitações do líquido obtido na pirólise são a qualidade deste óleo como combustível, o custo de produção e a necessidade de adaptação dos sistemas de conversão de energia (KRUTOFF; HAWBOLDT, 2016).

3.4 Bio-óleo

Produto líquido da pirólise, o bio-óleo apresenta algumas vantagens sobre os combustíveis fósseis: é renovável e pode ser produzido em países com grande volume de material orgânico, sendo visto como um combustível “limpo”, pois causa menos poluição. O bio-óleo é neutro na emissão de CO₂ e de óxidos de enxofre, este último devido às mínimas quantidades de enxofre presentes nas plantas. Além disso, o uso do bio-óleo como combustível gera menos óxidos de nitrogênio que o óleo diesel (XIU; SHAHBAZI, 2012).

O bio-óleo é caracterizado como um líquido de coloração marrom escuro, cuja

composição varia em função do tipo de biomassa e do processo de conversão, apresentando-se como uma mistura complexa composta por mais de 400 componentes orgânicos, os quais destacam-se os ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis, oligômeros derivados da lignina e diferentes grupos multifuncionais. No entanto, o bio-óleo obtido dos processos de conversão apresenta numerosas propriedades indesejadas que impossibilitam seu uso diretamente como combustível no setor de transportes. (WANG *et al.*, 2014).

O bio-óleo obtido da pirólise rápida apresenta alto teor de água e oxigênio. Um bio-óleo com baixo teor de água é conveniente, pois prolonga a estabilidade durante o armazenamento. Porém este teor depende do tipo de biomassa, variando, em geral, de 15 a 30% em peso, a qual origina-se da mistura inicial de biomassa, além de ser formada no processo de pirólise e durante o armazenamento, no qual reações químicas continuam ocorrendo. A presença de água diminui o poder calorífico, mas também reduz a viscosidade, o que melhora a fluidez, a qual é desejada na combustão e atomização do bio-óleo no motor. O alto teor de água presente no bio-óleo afeta negativamente a ignição e reduz a temperatura de combustão. Quanto ao oxigênio presente no bio-óleo, sua quantidade também ocorre acima do desejado, variando de 35 a 40% em peso. Um alto teor de oxigênio, por um lado diminui as emissões de dióxido de carbono durante a queima do bio-óleo. Por outro lado, um baixo teor de oxigênio leva a uma maior densidade energética e aumenta a miscibilidade com hidrocarbonetos (JACOBSON; MAHERIA; DALAI, 2013; BALOCH *et al.*, 2018).

Na faixa de 15 a 30% de água, o óleo não se separa em fases oleosa e aquosa, mas forma uma espécie de pseudoemulsão monofásica que consiste em uma mistura de compostos orgânicos hidrofóbicos e hidrofílicos, materiais inorgânicos e sólidos suspensos. Acredita-se que a pseudoemulsão se forme principalmente devido às ligações de hidrogênio. A grande quantidade de oxigênio presente pode se ligar às moléculas de água facilitando a formação de uma emulsão estável. Quando a carga tem peso superior a 30% ocorre uma separação em fases oleosa e aquosa (TALMADGE *et al.*, 2014)

O bio-óleo de pirólise, em geral, apresenta ácidos carboxílicos tais como ácidos acético e fórmico, os quais levam à um baixo pH, entre 2 e 3,5. Tal acidez faz com que o óleo pirolítico seja muito corrosivo e bastante perigoso em altas temperaturas. Isso requer maiores exigências sobre os equipamentos utilizados e um processo de aperfeiçoamento do bio-óleo antes de ser usado como combustível de transporte (ZHANG QI *et al.*, 2007; BALOCH *et al.*, 2018). As cinzas geradas durante a produção do bio-óleo também podem causar corrosão e erosão em motores e válvulas, resultando em deterioração quando a quantidade for superior a 0,1% em peso. Os metais alcalinos sódio, (Na), potássio (K), vanádio (V) e cálcio (Ca) estão presentes

nas cinzas e representam um grande desafio, pois são responsáveis pelo depósito e corrosão a altas temperaturas (BALOCH *et al.*, 2018).

O bio-óleo tem pouca inflamabilidade e provavelmente é incapaz de sustentar a combustão. Isto está relacionado ao seu baixo número de cetano, que está diretamente relacionado com o atraso de ignição quando usado em motores a diesel. Tal atraso é indesejado pois ocasiona combustão incompleta e acúmulo de combustível não queimado que permaneceria na câmara de combustão, resultando em dano mecânico, tensão anormal e perda de potência. Além disso, a combustão incompleta libera moléculas de monóxido de carbono, causando impactos negativos ao meio ambiente (LENG *et al.*, 2018).

A pirólise não é um processo termodinâmico estável, por isso seu produto também não o é. Assim, a composição química do bio-óleo pode sofrer modificações durante o seu armazenamento. As reações químicas que ocorrem durante esse período levam ao aumento do conteúdo de água, podendo ocasionar a separação de fases, aumento do peso molecular e da viscosidade (TALMADGE *et al.*, 2014). Assim, o tempo de armazenamento que também é chamado de envelhecimento do óleo pirolítico implica significativas mudanças neste e está fortemente relacionado com a temperatura. Talmadge *et al.* (2014) cita a diferença observada na viscosidade do óleo pirolítico em 80 dias a 37°C, que cresceu 50%; enquanto em 15 horas a 90°C a viscosidade duplicou.

Para superar estas dificuldades, faz-se necessário o uso de técnicas de melhoramento. Nesse sentido, o bio-óleo pode ser modificado de várias maneiras: física, química e catalítica. Várias são as técnicas utilizadas ao longo do tempo com este objetivo, pode-se citar a hidrodessoxigenação, fluido supercríticos, craqueamento catalítico, reforma a vapor, esterificação, emulsificação ou microemulsificação e extração química do bio-óleo. (WANG *et al.*, 2014)

3.5 Processos de melhoramento do bio-óleo

Os processos de melhoramento do bio-óleo são necessários para reduzir algumas de suas características negativas, potencializando suas propriedades combustíveis. Neste sentido, diversas tecnologias podem ser empregadas. A hidrodessoxigenação é um método que consiste na diminuição do teor de oxigênio de hidrocarbonetos oxigenados através de reação com hidrogênio a altas pressões e na presença de catalisadores, formando CO₂ e H₂O. A reforma a vapor da fração aquosa do bio-óleo é outro meio e consiste na conversão de hidrocarbonetos em gás de síntese (CO e H₂) através de reações com vapor à altas temperaturas. (DHYANI;

BHASKAR, 2018). A esterificação, por sua vez, é o processo que converte ácidos orgânicos em ésteres através da adição de solventes polares como etanol, metanol e furfural, levando à redução da densidade e corrosividade do bio-óleo, melhorias na volatilidade e poder calorífico, e aumentando a miscibilidade com diesel de petróleo (BALOCH *et al.*, 2018). Tem-se ainda o craqueamento catalítico que é uma conversão térmica conduzida na faixa de temperatura de 350 - 650 °C e alta pressão, utiliza catalisadores como, por exemplo, zeólitos. Nesse processo ocorre a remoção do oxigênio presente no bio-óleo na forma de CO₂ (YANG; KUMAR; HUHNEKE, 2015).

A emulsificação/microemulsificação também é utilizada com o objetivo de melhorar algumas propriedades do bio-óleo, porém trata-se de um processo físico que consiste na mistura de bio-óleo e uma outra fonte combustível como o diesel ou biodiesel, além de um agente estabilizante, que pode ser um tensoativo ou outro composto com propriedades semelhantes.

3.5.1 Emulsificação e Microemulsificação

A tecnologia de microemulsificação também pode ser empregada como processo de melhoramento do bio-óleo. Para o adequado entendimento dessa tecnologia os conceitos de emulsão e microemulsificação são explicados.

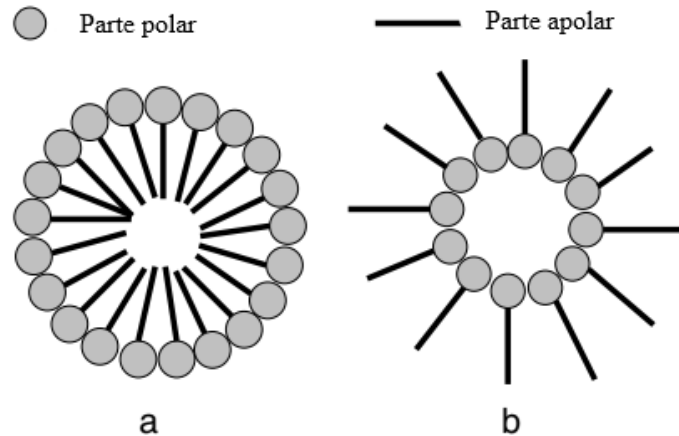
3.5.1.1 EMULSÕES

Emulsão é um sistema cineticamente estável, e termodinamicamente instável, obtido pela dispersão de um líquido (dispersante) em outro (fase contínua), onde cada líquido é imiscível no outro, como óleo e água. As emulsões obtidas podem ser do tipo óleo em água (O/A) se as gotículas de óleo estiverem dispersas em água, ou água em óleo (A/O) se as gotículas de água estiverem dispersas em óleo. O tamanho das gotículas é tipicamente entre 0,5 e 50 µm (BURGUERA; BURGUERA, 2012).

Geralmente para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável, adiciona-se ao sistema uma substância capaz de conferir estabilidade química, tal substância é conhecida como agente estabilizante e tem a função de facilitar a emulsificação e estabilizar as emulsões. Esse agente estabilizante (tensoativo) possui uma estrutura anfifílica, ou seja, suas moléculas apresentam uma parte hidrofóbica (região apolar, repele água, atrai óleo) e uma parte hidrofílica (região polar, atração pela água, repele óleo) as quais unem-se de forma estável. A Figura 2 mostra a representação das moléculas de tensoativo na formação de emulsões do tipo A/O e O/A. Essas substâncias atuam na interface entre as fases líquidas diminuindo a tensão

interfacial, o que favorece a dispersão das gotas e estabilização da emulsão (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, 2019).

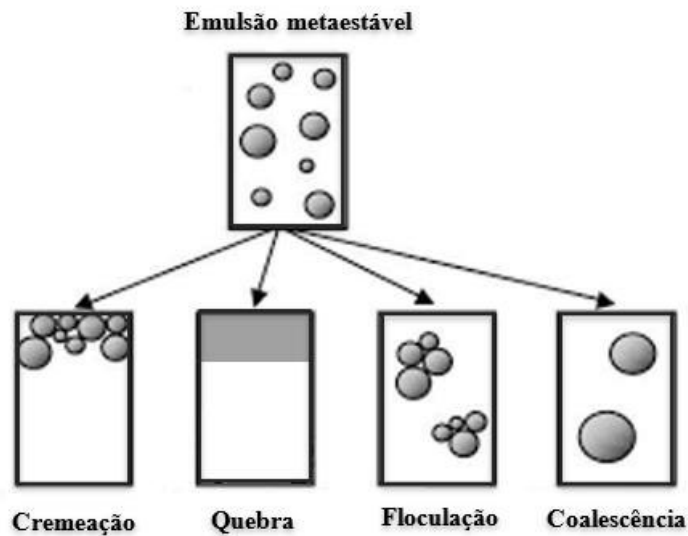
Figura 2 - Representação da estrutura formada em emulsões do tipo O/A e água em óleo (A/O).



Fonte: Wang *et al.* (2014).

Em geral, as emulsões se comportam como coloides metaestáveis, podendo exibir floculação (aglomeração de gotículas dispersas individuais em conjunto), coalescência (fusão de duas ou mais gotículas formando uma única gotícula maior), desnatando (migração de uma das substâncias para o topo, cremação, ou para o fundo, sedimentação, dependendo das densidades relativas das duas fases) ou quebrando (separação completa da fase dispersa do líquido no qual ela é suspensa devido à grande diferença de densidade), como resultado de interações de gotículas. A Figura 3 representa essas possíveis desestabilizações físicas em uma emulsão do tipo O/A. Por serem sistemas termodinamicamente instáveis, as emulsões não são espontâneas, e necessitam de agitação manual ou mecânica. A degradação física das emulsões é devido à tendência espontânea para uma área interfacial mínima entre a fase dispersa e a contínua (BURGUERA; BURGUERA, 2012).

Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos de degradações físicas em emulsões do tipo O/A.

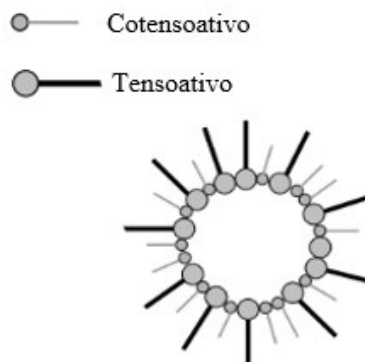


Fonte: COUTO (2014), adaptado pela autora.

3.5.1.2 MICROEMULSÕES

Uma microemulsão é um sistema constituído por dois líquidos insolúveis um no outro e um tensoativo, ou na maioria dos casos, uma mistura constituída de um tensoativo e cotensoativo. A simples mistura dos constituintes produz, sem nenhuma adição de energia, uma solução clara, perfeitamente estável no tempo (BERTHOD, 1983). A Figura 4 representa tensoativo e cotensoativo agindo para diminuir a tensão interfacial entre as fases da microemulsão.

Figura 4 - Tensoativo e cotensoativo agindo para diminuir a tensão interfacial.



Fonte: WANG *et al.*, 2014.

Microemulsões diferem de emulsões em vários aspectos: formação, tamanho da gotícula, características físico-químicas e aparência. O Quadro 1 possibilita a comparação de algumas características das emulsões e microemulsões. No entanto tais definições podem não se adequar a determinados casos nos quais emulsão e microemulsão apresentam propriedades muito similares, não sendo possível defini-las como emulsão ou microemulsão (LENG *et al.*, 2018).

Quadro 1 – Comparação entre emulsão e microemulsão.

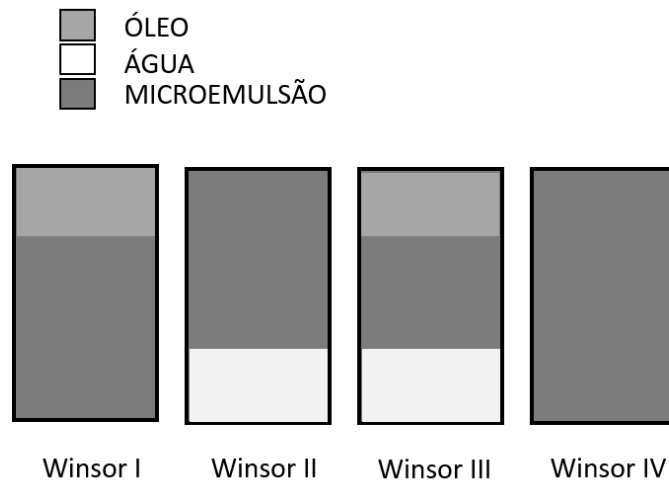
| Propriedades | Emulsão | Microemulsão |
|-----------------------|--|--|
| Tamanho das gotículas | 1-50 μm | 1-100 nm |
| Estabilidade | Cineticamente estável; Termodinamicamente instável. | Termodinamicamente estável. |
| Aparência visual | Translúcida, anisotrópica. | Transparente, isotrópica. |
| Composição | Água, óleo, pequena quantidade de tensoativo | Água, óleo, grande quantidade de tensoativo e as vezes cotensoativo. |
| Formação | Agitação mecânica ou ultrassom. | Produzida espontaneamente, sem energia extra. |
| Tensão Interfacial | Baixa | Ultrabaixa |

Fonte: LENG *et al.* (2018), adaptada pela autora.

3.5.1.3 CLASSIFICAÇÃO DE WINSOR

A classificação de Winsor consiste em quatro tipos gerais de sistemas microemulsionados, de acordo com a Figura 5, o sistema Winsor I é formado por uma microemulsão O/A em equilíbrio com uma fase superior oleosa em excesso, enquanto o sistema Winsor II é formado por uma microemulsão A/O com uma fase aquosa inferior em excesso. O sistema Winsor III apresenta uma estrutura com três fases, uma microemulsão em equilíbrio com uma fase oleosa superior em excesso e uma fase aquosa inferior em excesso. E por fim, o sistema Winsor IV é macroscopicamente uma dispersão de única fase (HOU e XU, 2016).

Figura 5 - Sistemas de Winsor.



Fonte: Autora (2019).

3.5.1.4 APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE EMULSIFICAÇÃO/MICROEMULSIFICAÇÃO COMO PROCESSO DE MELHORAMENTO DE BIO-ÓLEO

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 (XU *et al.*, 2013). Ikura, Stanciulescu e Hogan (2003) 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 (2009) estudaram a emulsificação de bio-óleo em biodiesel e observaram que o mecanismo de emulsificação estava 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.* (2014) 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-butanol como cotensoativo. As propriedades combustíveis da microemulsão obtida foram bem próximas das propriedades do diesel puro, revelando os benefícios da técnica aplicada.

Garcia-Perez *et al* (2010) prepararam misturas de biodiesel e acetato de etila, contendo 10, 20, 40 e 50% de bio-óleo (em massa), e concluíram que houve melhoras na solubilidade do bio-óleo em biodiesel, porém o poder calorífico sofreu pequena queda.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Sistemas Coloidais (LSC) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), e as análises de caracterização dos sistemas estudados foram realizadas no Laboratório de Pesquisas em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), o qual é certificado pela ANP para realizar testes de qualidade em petróleo.

4.1 Reagentes

- Biodiesel Metílico de Soja, fornecido pelo LAPQAP;
- Álcool isoamílico - Vetec;
- n-butanol – Sigma;
- n-hexanol – Sigma;
- n-octanol – Sigma;
- Metanol (99,8%) - Sigma;
- Glioxal (40%) - Sigma;
- Vanilina (99%) - Sigma;
- Furfural (99%) - Sigma;
- Ácido acético (99%) - Sigma;
- Acetol (90%) - Sigma;
- Glucose (99,9%) - Sigma;
- Guaiacol (99%) - Sigma;
- Água deionizada;

4.2 Equipamentos e demais materiais

Os equipamentos utilizados ao longo de todo o procedimento encontram-se listados abaixo:

- Balança analítica (AY220, SHIMADZU) – LSC - UFMA;
- Agitador magnético (752, FISATOM) – LSC - UFMA;
- Vidrarias em geral – LSC - UFMA;
- Viscosímetro e banho viscosímetro (HVB 438) – LAPQAP - UFMA;
- Calorímetro (C2000, IKA) – LAPQAP - UFMA;

- Densímetro (DMA 4500 M, Density Meter) – LAPQAP – UFMA.

4.3 Métodos

4.3.1 PREPARO DO BIO-ÓLEO SINTÉTICO

Um Bio-óleo real obtido por pirólise rápida apresenta, entre outras características, uma grande instabilidade química, fruto do grande número de compostos de alta reatividade presentes em sua composição. Dessa forma, optou-se em utilizar um bio-óleo pirolítico sintético, com composição baseada no trabalho de Wang *et al.* (2014), o qual identificou as principais classes orgânicas naturalmente presentes em um bio-óleo de pirólise rápida e selecionou proporcionalmente alguns compostos representativos de cada classe para compor o bio-óleo sintético. Porém, neste trabalho não foi utilizado o acetaldeído, pois devido à sua alta volatilidade poderia acarretar dificuldades na pesagem dos componentes. As composições mássicas utilizadas na preparação do bio-óleo, podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Componentes do bio-óleo sintético.

| Componente | Percentual mássico (%) |
|-------------------|-------------------------------|
| Glucose | 8 |
| Vanilina | 8 |
| Água deionizada | 25 |
| Guaiacol | 17 |
| Glioxal | 6 |
| Furfural | 6 |
| Ácido acético | 15 |
| Metanol | 7 |
| Acetol | 8 |

Fonte: Autora (2019).

Inicialmente, com o auxílio da balança analítica, pesou-se glucose e vanilina. Estes foram misturados com a água deionizada e colocados sob agitação magnética por cerca de 15 minutos, até obter-se uma mistura pastosa de coloração branca. Em seguida, todos os outros

reagentes foram pesados e incorporados à mistura em ordem crescente de volatilidade, ou seja, guaiacol, glioxal, furfural, ácido acético, metanol e acetol. Essa mistura foi continuamente agitada até completa homogeneização (aproximadamente 2 horas), resultando em um bio-óleo como se observa na Figura 6.

Figura 6 - Bio-óleo sintético produzido para obtenção das microemulsões bio-óleo, biodiesel e álcool.



Fonte: Autora (2019).

4.3.2 PREPARO DAS MISTURAS BIO-ÓLEO/BIODIESEL/ÁLCOOL

Trabalhos anteriores realizados no LSC estudaram a formação de microemulsões de bio-óleo em diesel com tensoativos comerciais e utilizando álcoois como cotensoativo, sendo que a concentração de tensoativo utilizada para formar microemulsões situava-se em torno de 0,75 M. Desta forma, optou-se por iniciar este estudo mantendo-se uma concentração de álcool de 0,75 M.

O potencial de solubilização do bio-óleo em biodiesel foi avaliado em duas condições diferentes. Primeiramente, mantendo-se constante a concentração de álcool (0,75 M), avaliou-se a influência da natureza do álcool empregado (*n*-butanol, *n*-hexanol, *n*-octanol e isoamílico) e da razão em volume bio-óleo/biodiesel (3:7, 5:5 e 7:3).

As misturas foram preparadas mantendo-se um volume total de 10 mL e massas de bio-óleo, biodiesel e um álcool (*n*-butanol, *n*-hexanol, *n*-octanol e álcool isoamílico) foram pesadas e misturadas em erlenmeyer sob agitação magnética por 15 minutos. Ao todo, foram

preparadas 15 misturas com diferentes composições de bio-óleo, biodiesel e álcool, conforme Tabela 2, para a etapa inicial. Também se preparou mistura contendo apenas o bio-óleo e o biodiesel, chamadas de branco, para comparar a solubilidade com e sem álcool.

Tabela 2 - Composição das misturas preparadas.

| Misturas | Razão (v/v) bio-óleo/biodiesel | Álcool utilizado | Concentração de álcool (M) |
|----------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1 | 3:7 | n-butanol | 0,75 |
| 2 | 3:7 | n-hexanol | 0,75 |
| 3 | 3:7 | n-octanol | 0,75 |
| 4 | 3:7 | isoamílico | 0,75 |
| 5 | 3:7 | nenhum | --- |
| 6 | 5:5 | n-butanol | 0,75 |
| 7 | 5:5 | n-hexanol | 0,75 |
| 8 | 5:5 | n-octanol | 0,75 |
| 9 | 5:5 | isoamílico | 0,75 |
| 10 | 5:5 | nenhum | ---- |
| 11 | 7:3 | n-butanol | 0,75 |
| 12 | 7:3 | n-hexanol | 0,75 |
| 13 | 7:3 | n-octanol | 0,75 |
| 14 | 7:3 | isoamílico | 0,75 |
| 15 | 7:3 | nenhum | ----- |

Em seguida transferiu-se a mistura para cones graduados, os quais foram vedados com plástico filme e identificados com etiquetas adesivas, permanecendo em repouso por 24 horas em temperatura ambiente (25°). Após este tempo uma separação de fases foi observada. A fase superior é correspondente à fase microemulsionada e a fase inferior, ao bio-óleo residual não solubilizado, equivalente ao comportamento de sistemas do tipo Winsor II (microemulsão em equilíbrio com uma fase polar em excesso).

Após a definição do álcool que apresentou melhor desempenho e da melhor razão bio-óleo/biodiesel para o processo, seguiu-se a segunda etapa, na qual variou-se a concentração do álcool e avaliou-se a influência na solubilização do bio-óleo em biodiesel para duas

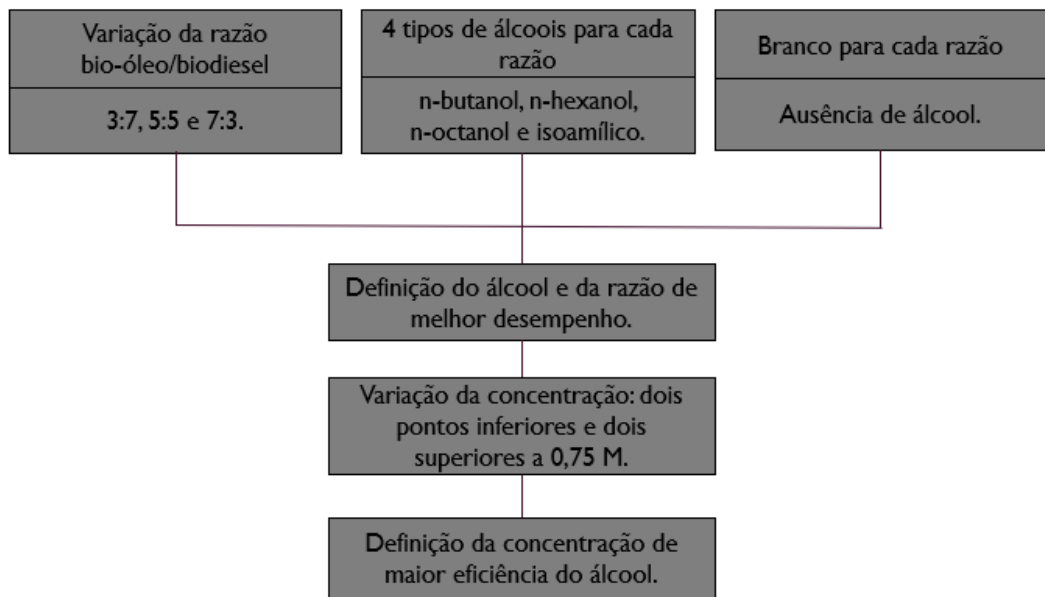
concentrações superiores a 0,75M e duas concentrações inferiores a 0,75 M. A Tabela 3 mostra as concentrações de álcool utilizadas para avaliar esta influência.

Tabela 3 - Variação da concentração para avaliar sua influência no processo de solubilização do bio-óleo em biodiesel.

| Misturas | Concentração do <i>n</i> -octanol (M) |
|----------|---------------------------------------|
| 1 | 0,55 |
| 2 | 0,65 |
| 3 | 0,75 |
| 4 | 0,85 |
| 5 | 0,95 |

A Figura 7 mostra o esquema que representa as etapas realizadas no estudo da capacidade de solubilização de bio-óleo em biodiesel.

Figura 7 - Esquema do estudo da capacidade de solubilização do bio-óleo em biodiesel.



4.3.3 PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO

A eficiência dos sistemas preparados no processo de solubilização de bio-óleo foi avaliada em termos de dois parâmetros de otimização, conforme o trabalho de Wang *et al.* (2014). O parâmetro **S** permite avaliar a capacidade de solubilização do bio-óleo no biodiesel e

é definido como o volume de bio-óleo solubilizado (VBOs) por volume de biodiesel (VBDi), conforme mostra a Equação 1.

$$S = \frac{VBOs}{VBDi} \quad (1)$$

O volume de bio-óleo solubilizado é obtido com base na leitura do volume da fase polar residual (fase inferior nos sistemas microemulsionados obtidos). O volume inicial de bio-óleo (VBOi) menos o volume residual de bio-óleo (VBOf) fornece a quantidade de bio-óleo solubilizada (VBOs), como exemplificado na Equação 2.

$$VBOs = VBOi - VBOf \quad (2)$$

O parâmetro *E* (L/mol) avalia a eficiência do álcool no processo de solubilização do bio-óleo e é definido como o volume de bio-óleo solubilizado (VBOs) por mol de álcool empregado (*A_{mol}*), conforme ilustra a Equação 3.

$$E = \frac{VBOs}{A_{mol}} \quad (3)$$

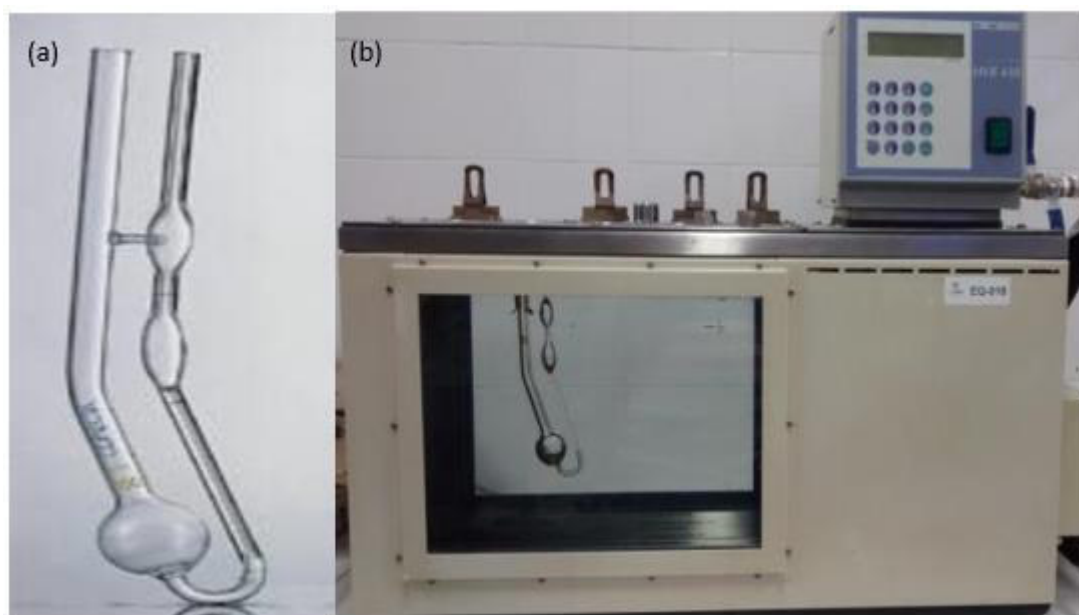
4.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

A caracterização dos compostos utilizados neste estudo foi realizada no LAPQAP, empregando-se as normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) especificadas adiante. O objetivo da caracterização destes compostos foi avaliar as melhorias ocorridas nas propriedades combustíveis do bio-óleo pela mistura com biodiesel. Os valores dos parâmetros do biodiesel e bio-óleo puros foram tomados como referência para a comparação com os parâmetros da mistura. Foram avaliados a viscosidade cinemática, o poder calorífico, a massa específica e o índice de viscosidade das amostras.

- Viscosidade Cinemática

Os ensaios de viscosidade foram realizados em um viscosímetro modelo HVB 438 visco bath, conforme norma ASTM D445. O fluido para qual se desejava obter o valor da viscosidade era colocado no viscosímetro capilar (Figura 8a), pela extremidade mais larga e em seguida imerso no banho viscosimétrico (Figura 8b), responsável pelo controle de temperatura. Ao se atingir a temperatura desejada (30°C), succionou-se o fluído com auxílio de uma pera na extremidade mais estreita do viscosímetro capilar. A viscosidade cinemática do fluido foi calculada a partir da determinação do tempo necessário para que o fluído percorresse uma certa distância definida no viscosímetro

Figura 8 - Equipamento usado nos ensaios de viscosidade (a) viscosímetro capilar; (b) banho viscosimétrico.



Fonte: Autora (2019).

- Índice de Viscosidade

Não existe um procedimento padrão para estimar a estabilidade do bio-óleo de pirólise, no entanto, autores como Chiaramonti *et al.*, 2003 e Alcalá e Bridgwater (2013), adotaram o índice de viscosidade para isto. Esta metodologia consiste em medir a viscosidade da amostra antes e depois de 24 horas armazenado a 80°C. Tal método simula a estabilidade do sistema avaliado ao longo de 12 meses à temperatura ambiente. A determinação do índice de

viscosidade (IV) foi o método utilizado neste trabalho para avaliar a estabilidade dos sistemas obtidos e está representado na Equação 4:

$$IV = \frac{\mu_{t2} - \mu_{t1}}{\mu_{t1}} \quad (4)$$

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

- Massa específica

A massa específica foi determinada utilizando um densímetro digital modelo DMA4500 M, com temperatura ajustada para 20°C como mostrado na Figura 9. Conforme o padrão da norma ASTM D4052, a amostra foi inserida por meio de um tubo capilar acoplado ao equipamento e, após atingir 20°C o equipamento faz automaticamente a leitura da massa específica.

Figura 9 - Densímetro digital.



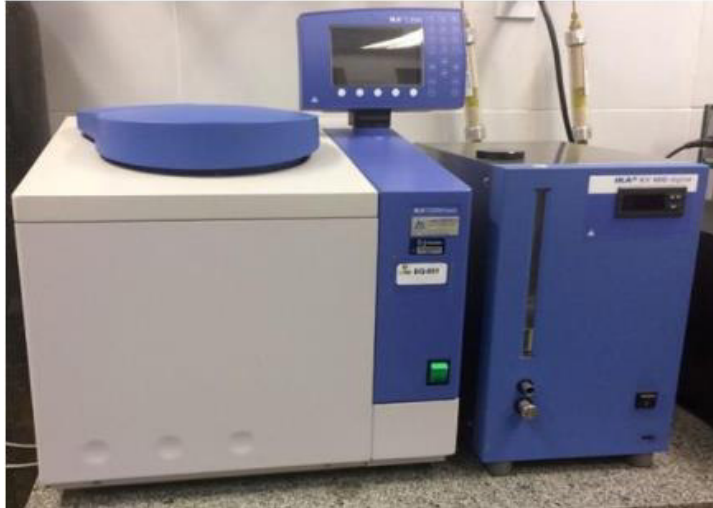
Fonte: Autora (2019).

- Poder Calorífico

O poder calorífico foi medido com o uso de um calorímetro modelo IKA C2000, mostrado na Figura 10, seguindo norma ASTM D4809. A amostra era colocada em um cadinho metálico e em seguida inserida no carrossel do equipamento. Através de um bico injetor, o oxigênio era inserido há uma pressão de aproximadamente 3 bar. Conhecendo-se a massa de água presente no sistema, a massa e o calor específico do recipiente, a massa da amostra e as curvas de

aquecimento e resfriamento da água, a energia liberada durante o processo de combustão pode ser determinada.

Figura 10 - Calorímetro.



Fonte: Autora (2019).

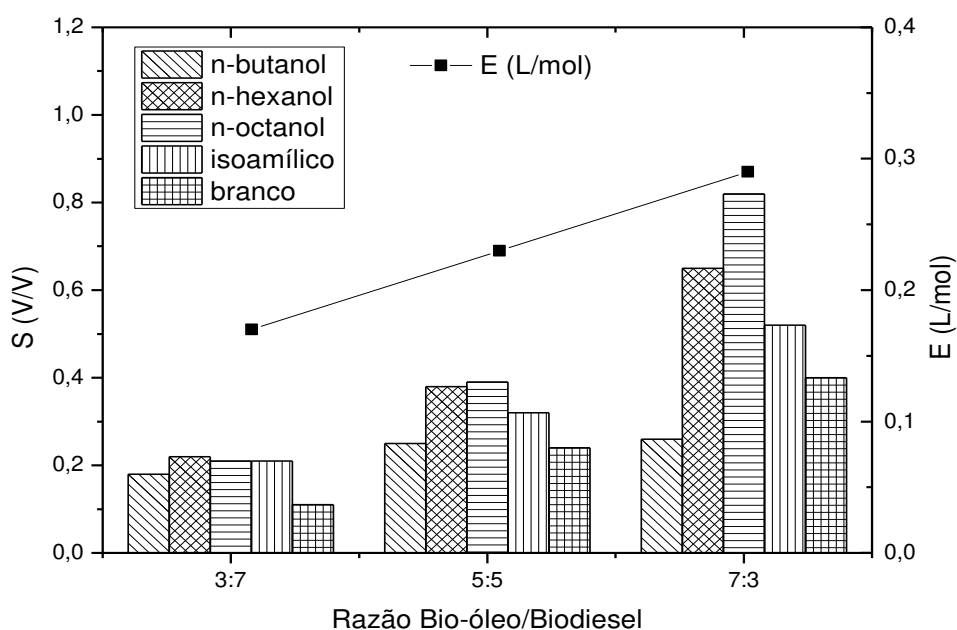
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em três partes: a primeira refere-se à avaliação da natureza do álcool e da razão em volume bio-óleo/biodiesel, a segunda descreve a influência da concentração do álcool, enquanto a terceira apresenta os dados de caracterização dos sistemas avaliados.

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

Os resultados das análises da razão inicial bio-óleo/biodiesel (v/v) e da influência dos diferentes tipos de álcoois na solubilização de bio-óleo estão dispostos na Figura 11. Foram avaliados os álcoois n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico nas razões volumétricas bio-óleo/biodiesel de 3:7, 5:5 e 7:3. As concentrações dos álcoois estudados foram fixadas em 0,75 M.

Figura 11 - Influência da natureza do álcool e da razão bio-óleo/biodiesel.



Fonte: Autora (2019).

Ao se analisar os resultados apresentados na Figura 11, pode-se observar a existência de uma solubilidade parcial de bio-óleo em biodiesel (representado pelo branco), mais precisamente, uma solubilização de alguns componentes presentes no bio-óleo no biodiesel.

A razão bio-óleo/biodiesel de 7:3 foi a que proporcionou a maior solubilização de bio-óleo em biodiesel, independente do álcool empregado. Concentrando nossa análise nesta razão, percebe-se que o n-butanol apresentou uma solubilização menor do que aquela observada para o branco (menor valor do parâmetro S). Tal fato indica que a adição desse álcool leva a uma desestabilização do sistema.

Em contrapartida, n-hexanol e n-octanol exibiram os melhores desempenhos na solubilização do bio-óleo em biodiesel, indicado por seus maiores valores para o parâmetro S para todas as razões bio-óleo/biodiesel estudadas. A razão bio-óleo/biodiesel de 7:3, porém, foi a que proporcionou melhores resultados, obtendo-se valores para S em torno de 0,65 ml de bio-óleo solubilizado por ml de biodiesel para o n-hexanol e de 0,85 ml de bio-óleo solubilizado por ml de biodiesel para o n-octanol, duplicando a quantidade de bio-óleo na fase diesel em comparação com a solubilização obtida no branco, comprovando a ação tensoativa destes álcoois.

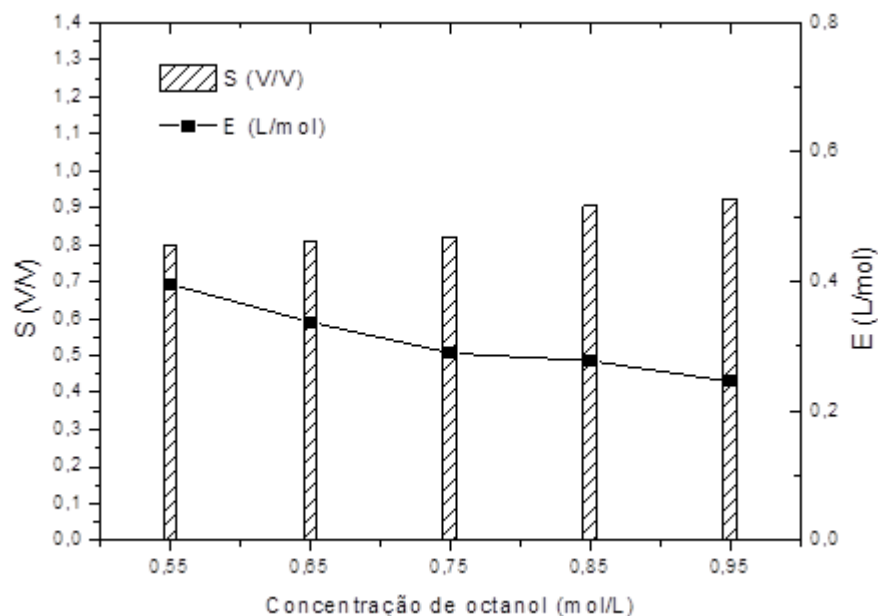
Os dados do parâmetro E que constam na Figura 11 referem-se apenas ao desempenho do n-octanol, pois este foi o álcool que proporcionou maior valor para o S. Este parâmetro leva em consideração a quantidade de bio-óleo solubilizado por mol de álcool utilizado. Observa-se novamente que a razão bio-óleo/biodiesel de 7:3 foi a que levou a uma maior eficiência de utilização do n-octanol.

5.2 Influência da concentração do álcool

A primeira parte deste estudo foi realizada com a concentração de álcool fixa de 0,75M. Os resultados mostraram que a razão ótima bio-óleo/biodiesel é de 7:3 e o álcool com melhor desempenho foi o *n*-octanol. Na segunda parte variou-se a concentração do álcool a fim de avaliar o efeito desta sobre a solubilização do bio-óleo em biodiesel.

Os resultados referentes a influência da concentração do álcool no processo de solubilização podem ser observados na Figura 12. 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 de 0,55 a 0,95 M.

Figura 12 - Influência da concentração do álcool.



Fonte: Autora (2019).

Ao analisarmos os resultados apresentados na Figura 12, verifica-se que o aumento da concentração de álcool de 0,55 até 0,95 mol/L implicou em um aumento no volume de bio-óleo solubilizado por mL de biodiesel de 0,8 a 0,92 mL. Portanto, o aumento da concentração do álcool exerce pouca influência no processo de solubilização do bio-óleo, indicando um limite na capacidade de incorporação de bio-óleo em biodiesel nos sistemas avaliados.

No que se refere a eficiência do álcool (avaliada através do parâmetro E), verificou-se que o aumento da concentração de n-octanol no sistema levou a uma queda na sua eficiência. Dessa forma, a concentração de octanol de 0,55 M foi definida para a continuidade dos estudos.

5.3 Caracterização

Uma vez definidas as características ótimas do sistemas estudados, realizou-se a caracterização dos sistemas, ou seja, a fase microemulsionada obtida nas condições ótimas (razão (v/v) bio-óleo/biodiesel de 7:3 utilizando o n-octanol na concentração de 0,55 mol/L) o bio-óleo sintético e o biodiesel metílico de soja empregado em nossos estudos. Os resultados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - 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 |

Fonte: Autora (2019).

O poder calorífico (PCS) da microemulsão avaliada apresentou valor abaixo daquele observado para o biodiesel, porém superior ao do bio-óleo. Tal comportamento já era esperado, uma vez que o valor do poder calorífico da microemulsão está diretamente relacionado à quantidade de bio-óleo solubilizada nesta fase, podendo-se aumentar o poder calorífico com a diminuição da quantidade de bio-óleo no sistema. O valor encontrado para o sistema em questão proporciona boas propriedades combustíveis, embora menores que o valor obtido para o biodiesel. A massa específica (ρ) da microemulsão sofreu um aumento de 7,5% em relação ao biodiesel, também em função da presença do bio-óleo nesta fase, uma vez que o bio-óleo apresenta massa específica maior do que o biodiesel. A viscosidade cinemática (ν) da microemulsão apresentou valor superior aos observados para o bio-óleo e biodiesel. Isto pode ser justificado pela presença do octanol na composição da microemulsão. É importante observar que a viscosidade cinemática pode ser reduzida pela redução da concentração do álcool no sistema. O elevado teor de bio-óleo solubilizado em biodiesel nos permite trabalhar com concentrações bem mais baixas de álcool, levando a uma redução na viscosidade cinemática e a um aumento no poder calorífico da microemulsão.

Os valores obtidos para o índice de viscosidade (IV), utilizado como parâmetro para avaliar a estabilidade das amostras, confirma a melhora na estabilidade do bio-óleo quando na forma microemulsionada.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados confirmam o potencial de uso da tecnologia de microemulsões em processos de melhoramento do bio-óleo utilizando álcoois como agente estabilizante, em contrapartida ao uso dos tensoativos clássicos. As misturas estáveis de bio-óleo/biodiesel com propriedades combustíveis comparáveis às propriedades do biodiesel (exceto o poder calorífico, penalizado pelo alto teor de bio-óleo na fase microemulsionada), sinalizam que tal procedimento tem potencial real de aplicação no aproveitamento do bio-óleo como combustível automotivo.

É importante salientar que as propriedades da microemulsão obtida 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 do tensoativo e no volume de bio-óleo solubilizado por volume de diesel empregado, sem uma preocupação mais efetiva com o impacto destes parâmetros nas propriedades combustíveis da microemulsão.

REFERÊNCIAS

ALCALÁ, A.; BRIDGWATER, A. V. Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. **Fuel**, v. 109, p. 417-426, 2013.

ARAÚJO, I. P. Caracterização do bio-óleo derivado da pirólise de lodo residual têxtil e avaliação das possíveis rotas de aplicação. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química Tecnológica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

ASTM D4052 – 11 - **Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.** DOI: 10.1520/D4052-11 [www.astm.org].

ASTM D445 -14e2 - **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)** DOI: 10.1520/D0445-14E02 [www.astm.org].

ASTM D4809 – 06 - **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method)**,9p. [www.astm.org].

BALOCH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M.T.H.; RIAZ, S.; JATOI, A. S.; DUMBRE, D. K.; MUBARAK, N. M.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G.J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of environmental chemical engineering**, 2018.

BERTHOD, A. “Structures Physico-Chimiques des Milieux Disperses, Micelles, Emulsions et Microemulsions”, **Journal de Chimie Physique**, V. 80, nº 5, 1983.

BRAGA, R. M. **Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para deoxigenação em bio-óleo.** 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. **Analytical applications of emulsions and microemulsions.** **Talanta**, v. 96, p. 11-20, 2012.

CARNEIRO JÚNIOR, J. A. M; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. Biomassa torrefeita: um novo combustível para a indústria. **Bahia Análise & Dados**, v. 27, n. 1, p. 204-228, 2017.

CHIARAMONTI, D.; BONINI, D.; 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 in engines — Part 1: emulsion production. **Biomass and bioenergy**, v. 25, n. 1, p. 85-99, 2003.

COUTO, M. I. P. B. **Avaliação estrutural e reológica de emulsões preparadas com óleo de dipterix alata vog. (baru), estabilizadas com goma arábica e quitosana.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

CRISTÓFOLI, J. B. **Desenvolvimento e avaliação experimental de uma mistura de diesel, etanol anidro e um bioaditivo cossolvente renovável**. 2018. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade Estadual de Maringá. 2018.

DHYANI, V; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695-716, 2018.

EPE–EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço energético 2018. Disponível em <<http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao303/topico-397/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%202018-ab%202017vff.pdf>> Acesso em: 20 jun. 2019.

GARCIA-PEREZ, M.; SHEN, J; WANG, X. S.; LI, C.Z. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 296-305, 2010.

GUEDES, C. L.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. D.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Quim. Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HOU, W; XU, J. Surfactant-free microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 25, p. 67-74, 2016.

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E., Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel, **Biomass and Bioenergy**, 24, 2003, p. 221-232.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; DALAI, A. K., Bio-oil valorization: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91-106, 2013.

JESUS, N. A. L., **Biomassas alternativas para a produção de bio-óleo por pirólise catalisada**. 2017. Tese de Doutorado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

JIANG, X.; ELLIS, N. Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: mixture production. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1358-1364, 2009.

JIANG, X.; ELLIS, N., Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: thermal stability. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2699-2706, 2010.

KRUTOF, A.; HAWBOLDT, K. Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 406-419, 2016.

KUMAR, B. RAJESH. SARAVANAN, S.; RANA, D.; ANISHB, V.; NAGENDRANE, A. Effect of a sustainable biofuel–n-octanol–on the combustion, performance and emissions of a DI diesel engine under naturally aspirated and exhaust gas recirculation (EGR) modes. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 275-286, 2016.

LENG, L.; LI, H.; YUAN, X.; ZHOU, W.; HUANG, H. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review. **Energy**, 2018.

MCKENDRY, P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

NOGUEIRA, L. A. H.; CARDOSO, R. B. Perspectivas da Matriz Energética mundial e no Brasil. **Revista O Setor Elétrico, São Paulo, Ano**, v. 2, 2007.

OLIVEIRA, R. F. **Craqueamento catalítico de óleo residual para a produção de biocombustível**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Conceitos fundamentais. Entre 2011 e 2019. Disponível em: < http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/1212806_2014_cap_2.pdf > Acesso em 27 de jun. 2019.

SALLET, C. L.; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Revista Economia & Tecnologia**, v. 7, n. 2, 2011.

SOLANS, C.; PONS, R.; KUNIEDA, H.; Industrial Applications of Microemulsions, Dekker: New York, 1997.

TALMADGE, M. S.; BIDDY, M. J.; MCCORMICK, R. L.; BECKHAM, G. T.; FERGUSON, G. A.; CZERNIK, S.; MAGRINI-BAIR, K. A.; FOUST, T. D.; METELSKI, P. D.; HETRICK, C.; NIMLOS, M. R. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 407-453, 2014.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de Eucalyptus sp.(hardwood) e Picea abies (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

WANG, X.; YUAN, X.; HUANG, H.; LENG, L.; LI, X.; PENG, X.; WANG, H.; LIU, Y.; ZENG, G. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant. **Fuel Processing Technology**, v. 118, p 141-147, 2014

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406-4414, 2012.

XU, J.; YIN, A.; ZHAO, J.; LI, D.; HOU, W.; Surfactant-free microemulsion composed of oleic acid, n-propanol, and H₂O, *J. Phys. Chem. B* 2013, *117*, 450, 2013.

YANG, Z.; KUMAR, A.; HUHNKE, R. L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 859-870, 2015.

ZHANG, Qi; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy conversion and management**, v. 48, n. 1, p. 87-92, 2007.