



PRISCILLA DA SILVA MOREIRA

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

PRISCILLA DA SILVA MOREIRA

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

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao 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

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Moreira, Priscilla da Silva.

Avaliação do potencial do emprego de alcoóis como agente estabilizante em misturas bio-óleo pirolítico/diesel / Priscilla da Silva Moreira. - 2019. 31 f.

Orientador(a): Wendell Ferreira de la Salles.

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

1. Bio-óleo. 2. Combustível automotivo. 3. Microemulsificação. 4. Pirólise rápida. 5. Resíduos. I. Salles, Wendell Ferreira de la. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wendell Ferreira de la Salles (orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Kátia Simone Teixeira da Silva de la Salles
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Maria do Livramento de Paula
Universidade Federal do Maranhão

Aprovado em: **24 de junho de 2019**

DADOS CURRICULARES**PRISCILLA DA SILVA MOREIRA**

NASCIMENTO 04/07/1992 – SÃO LUÍS / MA

FILIAÇÃO Severino Gomes Moreira Neto
Lúcia Helena da Silva Moreira

2013/2018 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho a Deus que sempre fez das minhas fraquezas a minha maior força.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu Pai do céu, Dono de tudo e razão da minha existência, meu melhor amigo e motivo de eu estar aqui.

Ao meu noivo Erival Junior que sempre me apoiou e me deu companhia em todos os momentos e nunca me deixou desistir. Que nunca mediu forças para me dar forças e me fazer rir mesmo quando eu chorava de desespero e me mostrou que eu era capaz de vencer. Obrigada por tudo. Super te amo.

Aos meus pais, Lúcia Helena e Moreira Neto por me mostrarem que dificuldades surgem, mas no final o importante é sempre estar juntos um do outro na vida de casal, e que se as pessoas nos fecham uma porta, é porque com toda certeza Deus já está providenciando uma janela bem larga para nos abençoar.

Aos meus irmãos, Amanda Moreira, Lucas Moreira, André Moreira e nossa caçulinha Júlia Moreira. Não imagino minha vida sem vocês. Obrigada por fazerem parte da minha história. Amo muito vocês!

À minha sogra Doralice Carneiro por todos os conselhos, repreensões e por todas as vezes que se alegrava com minhas conquistas. Obrigada por sua capacidade de ser mais que sogra, uma super amiga e mãe para mim. Obrigada por ser aquele ombro amigo que eu sei que sempre está do meu lado por amor e carinho. Maravilhoso presente de Deus! Amo-lhe muito!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wendell Ferreira de La Salles por toda força, paciência e prova de que professores com excelência existem.

À Prof^ª. Dra. Maria do Livramento de Paula por ser uma verdadeira inspiração de pessoa, professora, engenheira para mim e ainda aceitar fazer parte dessa página da minha vida!

À Prof^ª. Dra. Katia de La Salles por aceitar fazer parte deste dia tão importante da minha vida, compartilhando seus conhecimentos.

À bolsista integrante do laboratório de sistemas coloidais da Universidade Federal do Maranhão, Jullyanne Moreira, que muito contribuiu auxiliando nas etapas experimentais deste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis que deram enorme colaboração com as análises das amostras deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para minha formação durante a caminhada de curso. Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente me ajudaram a chegar até aqui. Super obrigada a todos!

“Quem vence sem obstáculos triunfa sem glória.”

Augusto Cury

MOREIRA, Priscilla da Silva. **Avaliação do potencial do emprego de álcoois como agente estabilizante em misturas bio-óleo pirolítico/diesel**. 2019. 31 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

O bio-óleo surge como uma fonte alternativa de energia altamente promissora, não apenas pelo seu caráter renovável, mas principalmente por ser produzido a partir de resíduos que não possuem valor comercial, como por exemplo, resíduos gerados em atividades agrícolas. No entanto, apesar deste potencial energético, o bio-óleo necessita passar por processos de melhoramento para que possa ser empregado como combustível automotivo, uma vez que apresenta, em seu estado bruto, algumas características negativas, como por exemplo, alta viscosidade, elevado nível de água e cinzas, baixo poder calorífico, alta corrosividade e instabilidade. Com o objetivo de viabilizar o emprego do bio-óleo como combustível automotivo, avaliou-se o potencial de emprego da tecnologia de microemulsificação como processo de melhoramento, visando a obtenção de misturas estáveis de bio-óleo em diesel, empregando-se alcoóis com agente estabilizante (tensoativo). Para se contornar problemas associados a instabilidade química do bio-óleo, empregou-se neste estudo um bio-óleo sintético e avaliou-se os efeitos da razão bio-óleo/diesel e da natureza do álcool (n-butanol, n-hexanol, n-octanol e isoamílico) no processo de formulação das misturas. Os resultados obtidos demonstraram que o n-octanol foi o mais eficiente dentre os álcoois estudados para promover a estabilização do sistema. A razão volumétrica bio-óleo/diesel ótima foi de 3:7 e a concentração ideal do n-octanol 0,85 M. O potencial de aplicação das misturas foi avaliado em termos do seu poder calorífico, massa específica, viscosidade cinemática e índice de viscosidade.

Palavras-chave: Bio-óleo, Combustível automotivo, Microemulsificação, Resíduos, Pirólise rápida.

MOREIRA, Priscilla da Silva. **Evaluation of the potential of the use of alcohols as a stabilizing agent in pyrolytic / diesel bio-oil blends.** 2019. 31 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

Bio-oil emerges as a highly promising alternative source of energy, not only for its renewable character, but mainly because it is produced from wastes that have no commercial value, such as wastes generated in agricultural activities. However, in spite of this energy potential, bio-oil needs to undergo improvement processes so that it can be used as an automotive fuel, since it has, in its raw state, some disadvantages, such as high viscosity, high level of water and ash, low calorific value, high corrosivity and instability. With the objective of making the use of bio-oil as an automotive fuel feasible, it was evaluated the potential of microemulsification technology as a upgrading process, aiming at obtaining stable mixtures of bio-oil in diesel, using alcohols as agent stabilizer (surfactant). In order to overcome problems associated with chemical instability of the bio-oil, a synthetic bio-oil was used in this study and the effects of the bio-oil/diesel ratio and the nature of the alcohol (n-butanol, n-hexanol, n-octanol and isoamyllic) in the process of formulating the mixtures were evaluated. The results obtained shows that n-octanol was the most efficient among the alcohols studied to promote the stabilization of the system. The optimum bio-oil/diesel volumetric ratio was 3:7 and the optimum n-octanol concentration 0,85 M. The application potential of the blends was evaluated in terms of their calorific value, specific mass, kinematic viscosity and viscosity index.

Keywords: Bio-oil, Automotive fuel, Microemulsification, Leavings , Fast pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo energético da biomassa.....	4
Figura 2 - Viscosidade do bio-óleo puro e em misturas com álcool.....	9
Figura 3 - Estrutura micelar de microemulsão tipo A/O.....	13
Figura 4 – Representação esquemática das fases de Winsor.....	14
Figura 5 – Separação entre as fases microemulsionada e bio-óleo não solubilizado.....	18
Figura 6 – Banho viscosimétrico.....	19
Figura 7 – Calorímetro.....	20
Figura 8 – Densímetro.....	20
Figura 9 – Efeito da razão bio-óleo/diesel e da natureza do álcool na capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel.....	21
Figura 10 – Efeito da concentração do n-octanol na capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do bio-óleo sintético.....	17
Tabela 2 – Caracterização das amostras de diesel, bio-óleo e microemulsão.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
A/O	Água em óleo
O/A	Óleo em água
B/D	Bio-óleo/diesel
UFMA	Universidade Federal do Maranhão
LSC	Laboratório de sistemas coloidais
LAPQAP	Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Volume de bio-óleo solubilizado por mol de álcool
S	Volume de bio-óleo solubilizado por volume de diesel
IV	Índice de viscosidade
μ_{t1}	Viscosidade a 30°C
μ_{t2}	Viscosidade a 30°C após 24 horas
PCS	Poder calorífico superior
ρ	Massa específica
ν	Viscosidade cinemática

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivos gerais.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Biomassa.....	4
3.2 Processos de conversão de biomassa.....	5
3.3 Bio-óleo.....	5
3.3.1 Produção de bio-óleo por pirólise rápida.....	6
3.3.2 Composição do bio-óleo.....	6
3.4 Características do bio-óleo.....	7
3.4.1 Teor de água.....	7
3.4.2 Teor de oxigênio.....	7
3.4.3 Viscosidade.....	8
3.4.4 Acidez.....	9
3.4.5 Teor de cinzas.....	9
3.4.6 Envelhecimento e instabilidade.....	10
3.4.7 Poder calorífico.....	10
3.5 Processos de melhoramento do bio-óleo.....	11
3.5.1 Hidrodesoxigenação.....	11
3.5.2 Reforma a vapor.....	11
3.5.3 Craqueamento catalítico.....	12
3.5.4 Emulsão/Microemulsificação com diesel.....	12
3.6 Teoria de formação de microemulsões.....	12
3.7 Classificações de Winsor para microemulsões.....	13
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
6 CONCLUSÃO.....	26
REFERÊNCIAS.....	27

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um grande interesse na utilização de recursos de biomassa, a qual vem sendo considerada como a única fonte renovável a base de carbono com potencial para a produção de combustíveis ou como matéria prima para produção de derivados químicos (FU *et al.*, 2017). A biomassa é definida como qualquer tipo de resíduo orgânico biológico ou certas variedades de culturas produtoras de energia. Os recursos de biomassa incluem madeira e resíduos de madeira, plantas aquáticas, algas, resíduos sólidos urbanos, resíduos agrícolas e industriais, resíduos animais e resíduos de processamento de alimentos (FU *et al.*, 2017).

A biomassa pode ser convertida em diferentes formas de energia e combustíveis através de numerosos processos (por exemplo, processos biológicos, termoquímicos e mecânicos) de acordo com os tipos de matérias-primas e produtos objetivos. Entre várias conversões, os métodos termoquímicos, como combustão, gaseificação, pirólise e pirólise hidrotérmica, fornecem as formas mais eficientes e convenientes de converter biomassa em múltiplas formas de combustíveis e produtos em termos de energia, combustíveis renováveis, líquidos e sólidos e produtos químicos. Além disso, a maioria das conversões termoquímicas são flexíveis na aceitação de diversas matérias-primas e são sistemas mais simples do que sistemas de conversão bioquímica. No quadro das tecnologias de conversões termoquímicas, as técnicas de pirólise oferecem maneiras eficientes de produzir produtos sólidos, líquidos e gasosos, dependendo da necessidade (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

A pirólise é um método térmico para a conversão de biomassa sólida na ausência de oxigênio em um líquido condensável denominado como óleo de pirólise ou bio-óleo (HU, 2017). No entanto, segundo Wang *et al.* (2014), os bio-óleos obtidos da liquefação / pirólise da biomassa possuem propriedades indesejadas, como alto teor de água (15-25 % em peso), alto teor de oxigênio (baixo valor de aquecimento), alta corrosividade (acidez) e instabilidade. Portanto, eles não podem ser diretamente empregados como combustível automotivo.

Para se contornar estas desvantagens, várias tecnologias, incluindo a hidredesoxigenação (HDO), craqueamento catalítico, reforma a vapor, esterificação catalítica, emulsificação e extração química foram desenvolvidas no sentido de melhorar a qualidade do bio-óleo (FU *et al.*, 2017). Dentre estas tecnologias, a emulsificação (ou microemulsificação) surge como um método conveniente, simples, barato e eficaz, capaz de viabilizar o emprego de bio-óleo como combustível automotivo em misturas com combustíveis clássicos como, por exemplo, o óleo diesel (LIN, 2016).

A microemulsificação é uma técnica de melhoramento da qualidade do bio-óleo que consiste na combinação de dois líquidos imiscíveis capazes de formar misturas homogêneas com auxílio de agentes emulsionantes. Através dessa tecnologia, é possível desenvolver sistemas termodinamicamente estáveis de bio-óleo com diesel ou biodiesel (Leng *et al.*, 2018). Ikura, Stanciulescu e Hogan (2003) obtiveram propriedades combustíveis melhoradas para o bio-óleo na forma micromulsionada em fase diesel em misturas contendo de 5-30% em massa de bio-óleo. Yuan *et al.* (2018), avaliaram que a emulsificação/microemulsificação do bio-óleo em diesel permite o seu emprego em motores do ciclo diesel sem a necessidade de realização de modificações prévias do motor. No entanto, a utilização dos tensoativos comerciais tem sido um contraponto negativo, devido ao seu elevado custo que dificulta o desenvolvimento em larga escala de processos baseados nesse método.

De La Salles *et al.* (2016) verificaram em seus trabalhos que o aumento da razão cotensoativo/tensoativo levava uma maior solubilização do bio-óleo no sistema, quando do emprego de álcoois de cadeia curta como cotensoativos, evidenciando que a utilização de álcoois de forma isolada poderia ser uma alternativa ao uso dos tensoativos clássicos.

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

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar e desenvolver sistemas capazes de promover a solubilização de bio-óleo (obtido por pirólise da biomassa) em diesel com vistas à sua aplicação como combustível automotivo.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar o efeito de vários parâmetros relacionados ao sistema e que impactam na capacidade de solubilização do bio-óleo, mais especificamente, a razão bio-óleo/diesel na mistura, a natureza e a concentração do álcool;
- Caracterizar os sistemas avaliados em termos de medição do poder calorífico, massa específica, viscosidade cinemática e estabilidade (índice de viscosidade);
- Comparar as propriedades do bio-óleo sintético, do diesel e das microemulsões obtidas.

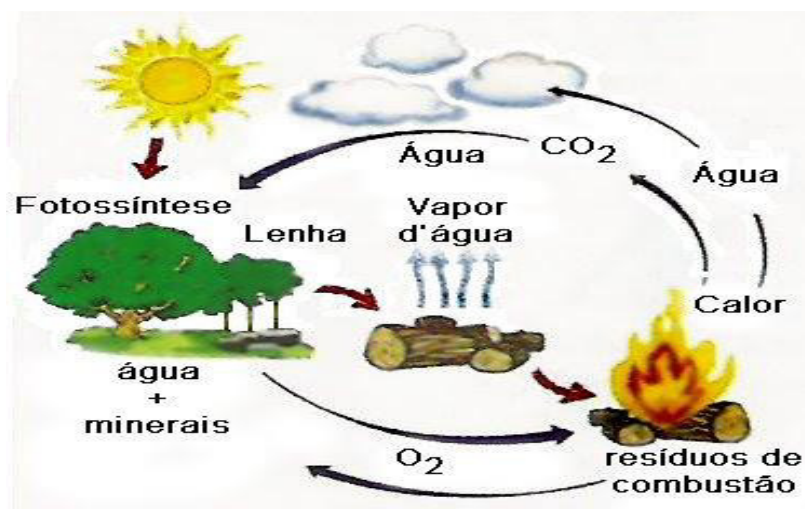
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa é definida como toda matéria orgânica, de origem vegetal ou animal, utilizada na produção de energia. Os recursos de biomassa incluem madeira e resíduos de madeira, plantas aquáticas, algas, resíduos sólidos urbanos, resíduos agrícolas e industriais, resíduos animais e resíduos de processamento de alimentos (FU *et al.*, 2017). Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), a biomassa é considerada um recurso sustentável para a produção de energia, combustíveis e produtos químicos alternativos. Seus produtos de base biológica prevalecem sobre os produtos convencionais baseados em fósseis e contribuem para a redução dos efeitos dos gases de efeito estufa, uma vez que a produção e o uso da biomassa completam o ciclo do carbono em um curto período de tempo (Figura 1).

Os resíduos das culturas agrícolas são o recurso de biomassa mais abundante e cada vez mais reconhecido como as futuras matérias-primas que permitirão a produção sustentável de bioenergia. Atualmente, o pedúnculo do milho, um dos principais resíduos da agricultura, gera uma produção anual de 250 milhões de toneladas apenas na China. No entanto, a maior parte dos resíduos continua a ser queimada, levando a uma grave poluição ambiental. Atualmente, a China está incentivando fortemente o uso de resíduos agrícolas para fins energéticos, principalmente devido a três aspectos: desenvolvimento econômico e social, eliminação de resíduos e redução da emissão de gases de efeito estufa (SFETSAS *et al.*, 2011).

Figura 1 – Ciclo energético da biomassa



Fonte: SILVA, 2009

3.2 Processos de conversão de biomassa

A biomassa pode ser convertida em diferentes formas de energia e combustíveis através de numerosos processos (por exemplo, processos biológicos, termoquímicos e mecânicos) de acordo com os tipos de matérias-primas e produtos objetivos. Entre várias conversões, os métodos termoquímicos, como combustão, gaseificação, pirólise e pirólise hidrotérmica, fornecem as formas mais eficientes e convenientes de se converter biomassa em energia. Além disso, a maioria das conversões termoquímicas é flexível na aceitação de diversas matérias-primas e são sistemas mais simples do que sistemas de conversão bioquímica. No quadro das tecnologias de conversões termoquímicas, as técnicas de pirólise oferecem maneiras eficientes de produzir produtos sólidos, líquidos e gasosos, dependendo da necessidade (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

3.3 Bio-óleo

A crescente demanda por combustíveis fósseis leva ao rápido desenvolvimento de fontes alternativas de energia, como a energia da biomassa. O bio-óleo, produzido por pirólise rápida ou liquefação de biomassa, é uma promissora fonte de energia renovável que recebeu amplo reconhecimento em todo o mundo por suas características como combustíveis de combustão usados em caldeiras, motores ou turbinas a gás e recursos em indústrias químicas (XIU; SHAHBAZI, 2012). Neste processo (pirólise rápida), a matéria-prima, como resíduos agrícolas e florestais, pode ser transformada, em um tempo de permanência inferior a dois segundos, em biocombustíveis e produtos químicos com valor agregado (REIJNDERS, 2006). Al-Sabawi e Chen (2012) afirmaram que este é tipicamente uma espécie de líquido marrom-escuro, mas pode ser de cor preta ou verde, dependendo da composição química e da quantidade de carbono.

Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), o bio-óleo é uma mistura de produtos de degradação da celulose, hemicelulose e lignina realizada com aquecimento e resfriamentos rápidos. Pode ser produzido a partir de vários tipos de resíduos florestais e agrícolas e culturas energéticas, incluindo casca de arroz, palha de trigo, madeira, papel e switchgrass (gramínea perene de estação quente nativa da América do Norte). O rendimento e a composição química do bio-óleo dependem da distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na matéria-prima. Em comparação com a biomassa, o bio-óleo tem uma maior densidade de energia e pode ser facilmente transportado e armazenado. Quando comparado aos combustíveis fósseis, o bio-óleo

não é um novo contribuinte do CO₂ introduzido na atmosfera, uma vez que o CO₂ é consumido durante o crescimento da matéria-prima de biomassa.

Assim sendo, o bio-óleo é considerado um combustível líquido limpo e renovável que pode servir como substituto direto dos combustíveis fósseis em caldeiras e turbinas para geração de calor e energia. Além disso, o bio-óleo pode ser um potencial recurso para a produção de combustíveis para transporte e produtos químicos com maior valor agregado (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

3.3.1 PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE RÁPIDA

A pirólise rápida é um processo no qual os materiais orgânicos são rapidamente aquecidos a 450-600°C na ausência de ar ocorrendo a despolimerização da biomassa. Sob estas condições, vapores orgânicos, gases de pirólise e carvão são produzidos. Os vapores são condensados em bio-óleo. Normalmente, 60 a 75 % em peso da matéria-prima é convertida em óleo, dependendo do tipo de matéria-prima. Geralmente, a biomassa lenhosa leva ao maior rendimento de óleo (VENDERBOSCH; PRINS, 2010; BRIDGWATER, 2002). Além do produto líquido desejado, também são produzidos alguns subprodutos carbonizados e não condensáveis. Esses subprodutos são frequentemente usados para gerar a energia necessária para executar o processo de pirólise ou fornecer calor para a secagem da biomassa. Uma revisão abrangente sobre diferentes configurações de pirólise rápida e tecnologias de pirólise foi publicada por Venderbosch e Prins (2010). As aplicações do óleo de pirólise incluem, por exemplo, a combustão em caldeiras, o abastecimento em motores e turbinas, a atualização para combustíveis de transporte ou como matéria-prima renovável para a produção de produtos químicos e materiais (BRIDGWATER, 2005; CHIARAMONTI, 2007).

Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), o alto rendimento líquido requer altas taxas de transferência de calor e massa e tempos de residência curtos (geralmente menores que 2s) para impedir o craqueamento secundário dos vapores. Além do que, a redução do tamanho das partículas da matéria-prima ajuda a aumentar as taxas de transferência de calor e massa.

3.3.2 COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo é composto por uma ampla gama de produtos químicos derivados da despolimerização e degradação da celulose, hemicelulose e lignina. A composição química

deste é altamente dependente das condições de pirólise e da variedade de matéria-prima (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

De acordo com Huber, Iborra e Corma (2006), o bio-óleo é formado por ácidos (incluindo acético e propanoico), álcoois (metanol, etileno glicol, etanol), cetonas (acetona), aldeídos (acetaldeído, formaldeído, etanodial), oxigenados variados (glicolaldeído, acetol), açúcares (1,6 anidroglicose, acetol), furanos (furfurol, furfural), fenóis (fenol, metilfenol, dimetilfenol) e guaiacóis (isoeugenol, eugenol, 4-metil-propil siringol) independentemente da fonte de biomassa.

3.4 Características do bio-óleo

3.4.1 TEOR DE ÁGUA

Segundo Zhang *et al.* (2007), o bio-óleo pirolítico possui de 15 a 30%, sendo esta procedente da umidade normalmente presente na biomassa ou resultante da desidratação durante a reação de pirólise. A água do bio-óleo é principalmente o resultado do teor de umidade original da matéria-prima e das reações de desidratação durante a pirólise. A água é responsável por diminuir o poder calorífico e a temperatura de chama, mas, por outro lado, também é responsável por diminuir a viscosidade e neste caso, melhorar a fluidez do bio-óleo.

Os efeitos solubilizantes dos compostos hidrofílicos (ácidos, álcoois, aldeídos e cetonas) nos produtos líquidos dificultam a separação da água do bio-óleo. LU *et al.* (2009) acrescentam, que já que a água é dificilmente removida do bio-óleo, ela pode causar a separação deste em duas fases: uma fase aquosa e uma fase de compostos orgânicos pesados. Entre os benefícios da presença de água está a redução da emissão de poluentes durante a combustão.

3.4.2 TEOR DE OXIGÊNIO

Um outro problema encontrado no bio-óleo puro é seu alto teor de oxigênio, em torno de 40%, tornando-o um composto de reatividade química relativamente alta. Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), alto teor de oxigênio faz com que o bio-óleo apresente propriedades diferentes daquelas dos combustíveis fósseis convencionais (hidrocarbonetos). Por exemplo, o poder calorífico do bio-óleo é menos da metade do valor dos combustíveis convencionais. Além disso, o bio-óleo é imiscível em combustíveis clássicos, como o óleo diesel e a maioria das

espécies oxigenadas são muito reativas, levando à sua instabilidade durante o armazenamento e o transporte.

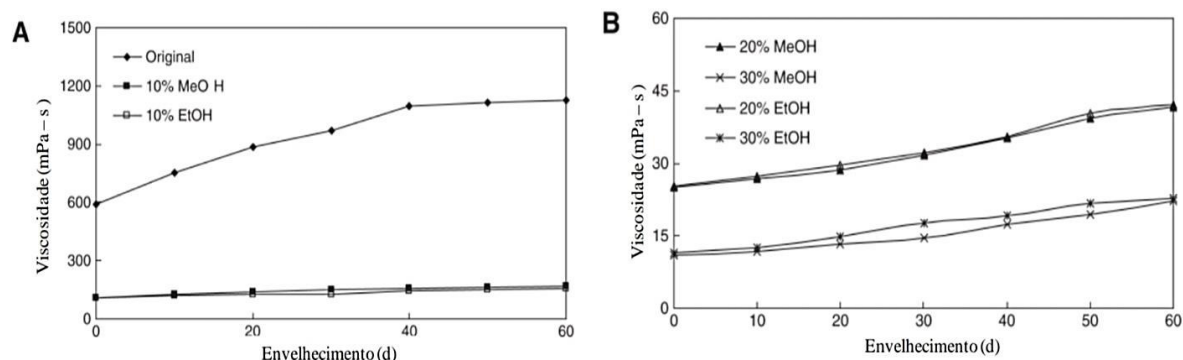
Assim sendo, para promover uma redução no teor de oxigênio no bio-óleo, algumas tecnologias são comumente empregadas, entre as quais o hidrotreatamento catalítico e hidrocrackeamento. No entanto, estes processos possuem como desvantagem um alto consumo de hidrogênio, além de resultar em um rendimento muito baixo de bio-óleo (ELLIOT, 2007).

Para reduzir a alta demanda de hidrogênio durante o melhoramento catalítico, a pirólise rápida em biomassa com baixo teor de oxigênio seria uma alternativa promissora, pois produziria bio-óleo com baixo teor de oxigênio (MENG, 2012). Segundo Couhert (2009), para redução do teor de oxigênio da matéria-prima de biomassa, um método útil é a torrefação, por se tratar de um processo leve de pirólise que ocorre a 200–350 °C. Mais importante ainda, este pré-tratamento térmico suave reduz significativamente o teor de oxigênio ao perder água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (YAN *et al.*, 2009).

3.4.3 VISCOSIDADE

Dependendo das características da biomassa, das condições de processamento usadas para gerar o bio-óleo e do conteúdo de água no óleo, Bridgwater (2012) afirma que a viscosidade do bio-óleo pode variar de baixa a alta (25 m²/s a 1000 m²/s – medida a 40°C). Além disso, ao contrário dos combustíveis de hidrocarbonetos, a viscosidade do bio-óleo diminui rapidamente acima da temperatura ambiente. Como afirmado anteriormente, a presença de água pode diminuir a viscosidade do bio-óleo. A viscosidade também é reduzida pelo processo de envelhecimento, causado durante o longo armazenamento do bio-óleo por reações secundárias, lentas e contínuas, também influencia a viscosidade, aumentando o seu valor com o tempo (VENDERBOSH e PRINS, 2010), além de outros fatores, como por exemplo, a adição de solventes orgânicos como metanol e etanol, demonstrado nos estudos de Yu *et al.* (2007), como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Viscosidade do bio-óleo puro e em misturas com álcool



Fonte: Yu *et al.*, 2007

3.4.4 ACIDEZ

O bio-óleo é ácido (pH variando de 2 a 3) devido aos ácidos carboxílicos formados durante a decomposição de polímeros de biomassa. Essa alta acidez torna o bio-óleo muito corrosivo para os materiais usados para transporte de oleodutos e tanques de combustíveis que aumentam os desafios no uso do bio-óleo (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

3.4.5 TEOR DE CINZAS

Um dos fatores mais importantes que afetam a qualidade da fração líquida da pirólise rápida é o teor de cinzas. Fahmi *et al.* (2008) mostraram que a biomassa com alto teor de lignina e alto teor de cinzas foi associada à produção de bio-óleo menos estável com propensão à separação de fases. O teor inorgânico de biomassa é conhecido como cinza e pode variar de diferentes tipos de biomassa, e geralmente é uma função do tipo de solo e do tempo de colheita (MOS *et al.*, 2013).

O teor de cinzas no bio-óleo pode causar problemas em algumas aplicações. A composição das cinzas é dominada por metais alcalinos (potássio e sódio), responsáveis pela corrosão severa das turbinas e pela deposição de superfícies de aquecimento e tubulações durante a combustão. Além disso, alguns metais são altamente catalíticos (por exemplo, potássio) e facilita as reações secundárias de vapores de pirólise, o que leva à perda de rendimento líquido. O pré-tratamento da biomassa, como a lavagem com água ou ácido diluído, é eficaz na remoção de cinzas da biomassa bruta (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

3.4.6 ENVELHECIMENTO E INSTABILIDADE

O bio-óleo é um produto intermediário que é gerado pela primeira degradação térmica da biomassa a uma taxa de aquecimento muito rápida e, em seguida, a condensação de vapores e aerossóis em líquido a uma taxa de extinção rápida. O processo, no entanto, não atinge um equilíbrio termodinâmico. Portanto, algumas das espécies ainda são altamente ativas, levando a mudanças nas propriedades físicas e químicas do bio-óleo durante o armazenamento e transporte. O bio-óleo tende a envelhecer à temperatura ambiente, uma vez que é coletado, especialmente com o aumento da temperatura. O resultado pode ser um aumento na viscosidade, diminuição no teor de água, perda de voláteis e separação de fases. O grau de mudança nessas propriedades físicas é devido às reações químicas que aumentam o peso molecular médio do bio-óleo (YANG; KUMAR; HUHNKE, 2015).

Lu *et al.* (2009) exemplificam algumas alterações como: ácidos reagem com alcoóis e formam ésteres e água, olefinas polimerizam formando oligômeros e polímeros, oxigênio promove a oxidação do bio-óleo formando mais ácidos e peróxidos reativos. No entanto, entre todos, os aldeídos apresentam alta instabilidade de forma a reagir com diversas outras substâncias presente no óleo.

Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), as alterações nas propriedades químicas do bio-óleo são geralmente associadas à presença de grupos funcionais orgânicos altamente ativos, como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e hidrocarbonetos insaturados. Além disso, o bio-óleo é altamente sensível ao calor e ao oxigênio porque alguns compostos de bio-óleo são mais reativos com a disponibilidade de calor e oxigênio. Portanto, o bio-óleo deve ser selado e mantido longe de fontes de calor.

3.4.7 PODER CALORÍFICO

Uma das propriedades mais importante a se considerar em uma aplicação como combustível é o poder calorífico deste óleo. Lu *et al.* (2009) relatam que o poder calorífico inferior do bio-óleo está no intervalo de 14-18 MJ/kg, valor este consideravelmente inferior em comparação com os combustíveis fósseis (41-43 MJ/kg). Este fato pode ser justificado pelo alto conteúdo de oxigênio presente no bio-óleo. Mas este mesmo autor explica que, sendo a densidade do bio-óleo superior em relação aos derivados do petróleo (1,2g/ml X 0,8 – 1,0 g/ml) a densidade energética volumétrica do bio-óleo representa 50 a 60% do valor dos combustíveis

fósseis.

3.5 Processos de melhoramento do bio-óleo

Para superar as desvantagens inerentes dos bio-óleos, várias técnicas, incluindo hidroxidação (HDO), craqueamento catalítico, reforma a vapor, esterificação catalítica, emulsificação e extração química foram desenvolvidas para melhorar o bio-óleo (FU *et al.*, 2017).

3.5.1 HIDRODESOXIGENAÇÃO

Alguns desafios na utilização de bio-óleo estão relacionados ao seu alto teor de oxigênio. Segundo Mortensen *et al.* (2011), o processo catalítico de hidroxidação (HDO) é o mais eficiente para remover o oxigênio do bio-óleo, mas a grande diversidade de compostos oxigenados presente no bio-óleo pirolítico dificulta o estudo de catalisadores para esse processo.

Após a HDO, o bio-óleo é transformado em um produto de alta densidade energética e não corrosivo, como nafta, com teor de oxigênio inferior a 2% em peso. No entanto, o custo do consumo de hidrogênio se torna uma das barreiras no uso de HDO, já que este processo requer altas pressões parciais de hidrogênio (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

3.5.2 REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor do bio-óleo é uma extensão da tecnologia usada na reforma a vapor dos hidrocarbonetos. Neste processo, os compostos de carbono reagem com o vapor a elevadas temperaturas (600-800°C) formando CO e H₂ na presença de catalisadores. Devido às altas temperaturas em que o processo se realiza, é possível que ocorram também reações de decomposição térmica. Além de melhorar as propriedades do bio-óleo, pela ocorrência da reação com os componentes oxigenados, a reforma a vapor também produz outro importante combustível renovável, o hidrogênio (ESTEVES *et al.*, 2014).

3.5.3 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O craqueamento catalítico consiste em um processo químico que transforma frações mais pesadas de um composto em outras mais leves através da quebra de moléculas dos reagentes com uso de catalisadores. É realizado em uma faixa de temperatura de 350-650°C e pressão relativamente alta (até 2000 psi). Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015) existem dois tipos de craqueamento catalítico que são frequentemente usados para tratamento do bio-óleo: craqueamento catalítico sem hidrotreamento e hidrocraqueamento. O craqueamento catalítico sem hidrotreamento remove uma certa quantidade de oxigênio por meio das reações de descarbonilação, o que compromete a eficiência de conversão de carbono.

3.5.4 EMULSÃO/MICROEMULSIFICAÇÃO COM DIESEL

Por causa do seu caráter polar, uma outra alternativa para o bio-óleo é a emulsificação com outros combustíveis de petróleo, como o diesel (ALMEIDA, 2008). A emulsificação envolve dois líquidos imiscíveis nos quais gotículas de uma fase (a fase interna ou dispersa) são encapsuladas dentro de uma camada de outra fase (fase contínua ou externa) com a ajuda de agitação e um agente emulsificante (YANG; KUMAR; HUHNE, 2015).

Em comparação com outras tecnologias de melhoramento, a emulsificação é uma técnica de atualização relativamente simples e viável. Segundo Yuan *et al.*, (2018), a emulsificação com diesel poderia permitir a adaptação do bio-óleo ao motor a diesel sem modificações prévias do motor. Segundo Beld, Holle e Florijn (2013), o bio-óleo tratado por emulsificação pode queimar facilmente e emitir menos CO quando comparado à combustíveis tradicionais. Além disso, a emulsificação do bio-óleo pode acarretar em melhorias no desempenho do motor e reduzir o impacto das emissões produzidas.

O processo de melhoramento de bio-óleo através de microemulsificação com diesel promove a diminuição da sua viscosidade e o aumento do seu poder calorífico e de seu número de cetano (JIANG e ELLIS, 2009). Formariz *et al.* (2005) relataram que a formação de microestruturas sob essas condições é um fenômeno comum de auto-organização molecular como forma de atingir a estabilidade termodinâmica.

3.6 Teoria de formação de microemulsões

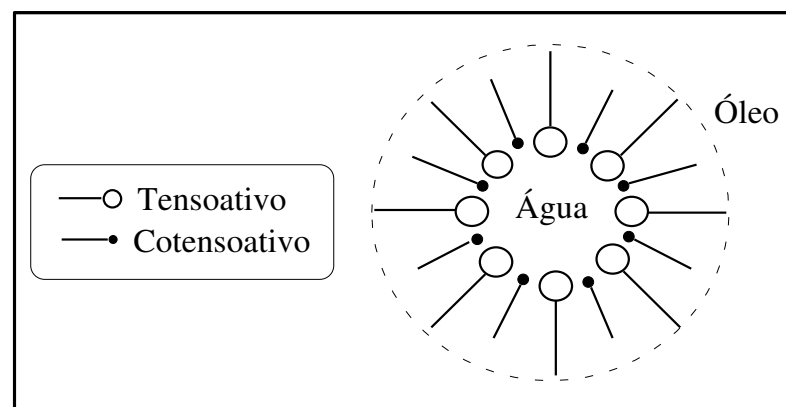
As microemulsões (ME) são sistemas coloidais isotrópicos, transparentes,

termodinamicamente estáveis, de dois líquidos imiscíveis entre si (usualmente água e óleo, A/O) estabilizados por um filme de compostos tensoativos, ou, na maioria dos casos, uma mistura constituída por um tensoativo e um cotensoativo (geralmente álcoois de cadeia curta ou média), localizados na interface óleo/água (O/A). Geralmente são caracterizadas como agregados esféricos com diâmetros menores que 1400 Å. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e as emulsões, permitindo sua utilização por tempo muito mais amplo (FORMARIZ *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Segundo Formariz *et al.* (2005), a possibilidade de formação de microemulsões depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinadas por fatores como: sua estrutura química, temperatura do meio, força iônica e a presença de cotensoativo.

Em seus estudos, Jiang e Ellis (2009) observaram que o mecanismo de solubilização de bio-óleo em biodiesel está relacionado à existência de um sistema microemulsionado na forma de micelas reversas, onde as substâncias não polares são solubilizadas próximo à superfície das micelas (seio da fase contínua) enquanto as substâncias polares se encontram no núcleo aquoso das micelas reversas, tal como emulsificações do tipo água em óleo (A/O) (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura micelar de microemulsão tipo A/O



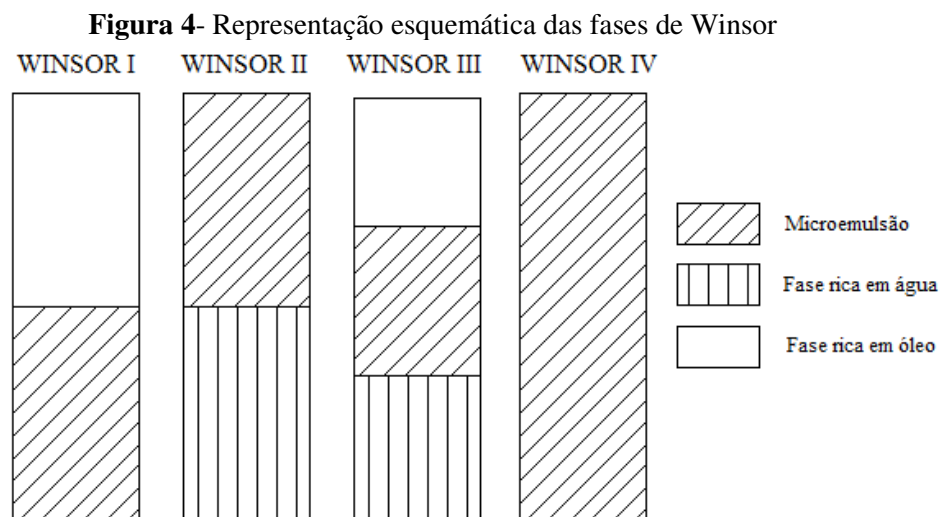
Fonte: De La Salles (2002)

3.7 Classificações de Winsor para microemulsões

Segundo Oliveira *et al.* (2004), a mistura dos constituintes da ME nem sempre conduzirá à formação de um sistema disperso homogêneo, podendo coexistir diferentes

estruturas. Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases oleosa e aquosa foi proposto por Winsor, que fez estudos detalhados sobre o comportamento de cada fase (FORMARIZ *et al.*, 2005)

Winsor observou que, quando uma solução aquosa e um líquido orgânico são misturados na presença de quantidades adequadas de um surfactante, quatro principais tipos de sistemas de equilíbrio podem ser formados. Winsor notou ainda que, na maioria dos casos, o equilíbrio foi rapidamente estabelecido e houve tendência para formação de condições metaestáveis. Tais sistemas receberam as classificações de Winsor I-IV e são mostrados na Figura 4.



Fonte: Autora (2019)

Nos sistemas tipo Winsor I o surfactante é preferencialmente solúvel em água e microemulsões do tipo óleo em água (O/A) são formadas. A fase microemulsionada, ou seja, a solução aquosa de surfactante contendo pequena porção do líquido orgânico solubilizado, coexiste com o excesso de óleo. Por possuir densidade menor do que a da microemulsão a fase oleosa posiciona-se acima da fase microemulsionada.

No tipo Winsor II o surfactante apresenta afinidade pela fase oleosa, formando microemulsões tipo água em óleo (A/O). A fase microemulsionada, ou seja, a solução de surfactante no composto orgânico contendo água solubilizada encontra-se em equilíbrio com o excesso de água, que, por ser mais densa, localiza-se na parte inferior à microemulsão.

No terceiro tipo de sistema (Winsor III) três fases estão presentes: a microemulsão (fase solubilizada contendo os três componentes na parte central do sistema), a fase oleosa e a fase aquosa.

Um sistema tipo Winsor IV ocorre quando não há excesso de fase aquosa ou oleosa, formando um sistema homogêneo e monofásico, onde todos os componentes se encontram mutuamente solubilizados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e equipamentos

- Óleo diesel S10 - (Fornecido pelo Laboratório de Combustível da UFMA);
- Álcool isoamílico - Vetec;
- n-butanol, n-hexanol, 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;
- Balança analítica (AY220) – LSC, UFMA;
- Agitador magnético (752 – Fisatom) – LSC, UFMA;
- Viscosímetro e banho viscosimétrico (HVB 438, Visco Bath) – LAPQAP, UFMA;
- Calorímetro (IKA C2000) - LAPQAP, UFMA;
- Densímetro (DMA 4500 M) - LAPQAP, UFMA;
- Vidrarias em geral – laboratórios da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.2 Preparação do bio-óleo

Tendo em vista a instabilidade química do bio-óleo, bio-óleo sintético foi utilizado neste estudo. A sua composição foi baseada no bio-óleo preparado por Wang *et al.* (2014), com duas alterações: aumento do teor de água e não utilização do acetaldeído, devido seu baixo ponto de ebulição. As etapas de preparação do bio-óleo e das microemulsões foram realizadas no laboratório de sistemas coloidais (LSC) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). O bio-óleo foi fabricado antes de cada etapa experimental, a fim de evitar perdas na qualidade do produto armazenado, assim como perdas de massa por evaporação.

A mistura dos componentes para preparação do bio-óleo foi feita segundo as proporções mássicas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do bio-óleo sintético

Componente	Pureza (%)	Percentual mássico (%)
Metanol	99,8	7
Ácido acético	99,0	15
Glioxal	40,0	6
Acetol	90,0	8
Glucose	99,9	8
Guaiacol	99,0	17
Furfural	99,0	6
Vanilina	99,0	8
Água deionizada	100,0	25

Fonte: Autora (2019)

Inicialmente pesaram-se os componentes sólidos (glucose e vanilina), em seguida adicionou-se a água deionizada e agitou-se por 15 minutos à temperatura de 25°C, até que a completa solubilização dos sólidos em água fosse observada. Na sequência, foram adicionados à mistura o metanol, ácido acético, glioxal, acetol, furfural e o guaiacol, sendo levados novamente à agitação por aproximadamente 1 hora.

4.3 Preparação das misturas bio-óleo/diesel/álcool

Mantendo-se sempre um volume total de 10 ml, massas de bio-óleo, diesel e álcool foram pesadas em um erlenmeyer (variando-se a razão inicial bio-óleo/diesel e a natureza do álcool) e posteriormente agitadas magneticamente por 15 min. Posteriormente, as amostras foram transferidas para cones graduados e deixadas em repouso durante 24 h, onde se observava uma separação de fases, sendo a fase superior a fase microemulsionada e a fase inferior bio-óleo residual não solubilizado, equivalente ao comportamento de sistemas do tipo Winsor II (Ver Figura 5). Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25°C).

Figura 5 – Separação entre as fases microemulsionada e bio-óleo não solubilizado.



Fonte: Autora (2019)

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.* (2014), definidos como parâmetro **S** (volume de bio-óleo solubilizado por volume diesel) e parâmetro **E** (volume de bio-óleo solubilizado por mol de álcool).

4.4 Caracterização dos compostos

A caracterização do diesel e bio-óleo utilizados neste estudo, bem como da fase microemulsão obtida durante o preparo das misturas, foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da UFMA mediante o emprego das normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), aplicadas na realização de ensaios com produtos derivados de petróleo.

Os compostos foram caracterizados a fim de se avaliar as melhorias ocorridas nas propriedades combustíveis do bio-óleo pela mistura com diesel, cujos valores dos parâmetros analisados são tomados como referência. Para tal, foram quantificadas a viscosidade cinemática, o poder calorífico, a massa específica e o índice de viscosidade das amostras.

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, pela extremidade mais larga, que é imerso no banho viscosimétrico (Figura 6), responsável pelo controle de temperatura. Ao se atingir a temperatura recomendada (30°C), succionou-se o fluido com auxílio de uma pera na extremidade mais estreita do viscosímetro. Utilizando um cronômetro manual, o tempo para que o fluido percorresse certa distância dentro do equipamento foi medido e convertido em valores de viscosidade cinemática.

Figura 6 - Banho viscosimétrico



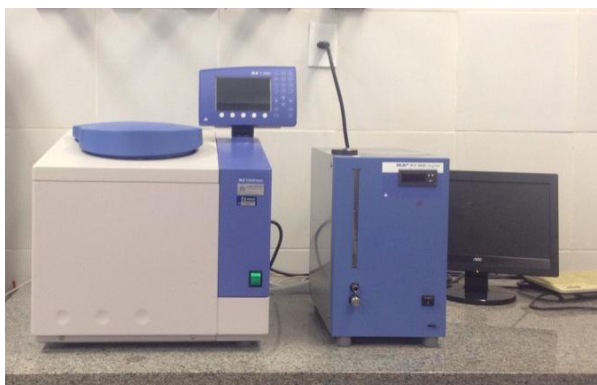
Fonte: Autora (2019)

As viscosidades foram medidas antes do armazenamento e após 24 horas de armazenamento a 80°C (de acordo com norma técnica) para obtenção do índice de viscosidade, que caracteriza a estabilidade da microemulsão, conforme descrito no trabalho de Chiaramonti *et al.* (2003), em que, quanto menor o índice de viscosidade, mais estável o líquido. Este índice de viscosidade é definido pela Equação 1.

$$IV = \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{\mu_{t_1}} \quad (1)$$

onde: IV é o índice de viscosidade, μ_{t_1} é a viscosidade no tempo 1 (antes do armazenamento a 80°C) e μ_{t_2} é a viscosidade no tempo 2 (após armazenamento a 80 °C).

O poder calorífico foi medido com o uso de um calorímetro modelo IKA C2000, mostrado na Figura 7, seguindo norma ASTM D4809.

Figura 7 - Calorímetro

Fonte: Autora (2019)

A massa específica foi determinada utilizando um densímetro digital modelo DMA4500 M, com temperatura ajustada para 20°C (Figura 8). Conforme o padrão da norma ASTM D4052, a amostra foi inserida com cuidado durante o preenchimento do capilar acoplado ao equipamento e, após atingir 20°C o equipamento faz a leitura da densidade da mesma.

Figura 8 - Densímetro

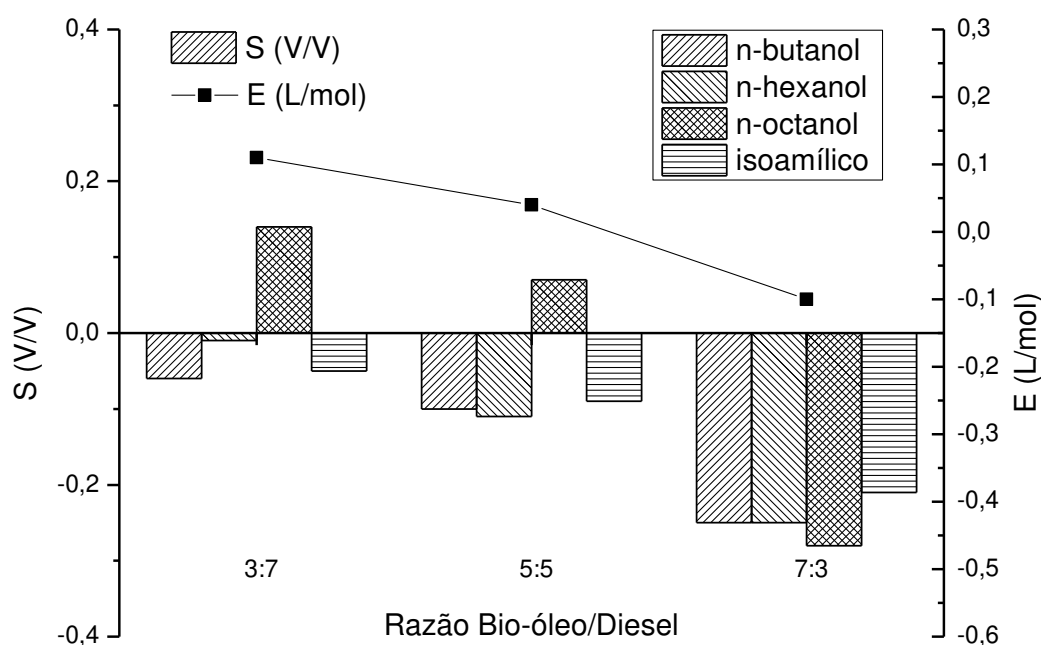
Fonte: Autora (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da Natureza do Álcool e da Razão Bio-óleo/Diesel

Os resultados das análises da razão inicial B/D (v/v) e da influência dos diferentes tipos de álcoois na solubilização de bio-óleo estão apresentados na Figura 9. As concentrações dos álcoois estudados foram fixadas em 0,75 M.

Figura 9 – Efeito da razão bio-óleo/diesel e da natureza do álcool na capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel



Fonte: Autora (2019)

Ao analisar a atuação dos álcoois como estabilizante, percebe-se que a maior parte deles não promoveu melhoria na solubilização do bio-óleo em diesel, apresentando um incremento negativo, ou seja, ao invés de se verificar uma redução no volume de bio-óleo residual devido a uma solubilização parcial deste na fase diesel observou-se um aumento no volume de bio-óleo em função do álcool adicionado ao sistema se solubilizar nesta fase.

Dentre os álcoois avaliados, somente o n-octanol foi capaz de promover uma solubilização parcial de bio-óleo na fase diesel, fornecendo valores de parâmetro S (volume bio-óleo solubilizado por volume de diesel) em torno de 0,14 na razão bio-óleo/diesel (v/v) de 3:7.

Avaliando-se o volume de bio-óleo solubilizado por mol de álcool empregado, representado pelo parâmetro E, nota-se que o n-octanol obteve maior eficiência na razão 3:7 tendo um valor de $E_{m\acute{a}x} = 0,13$. Observa-se também uma tendência do decaimento da eficiência do álcool com o aumento da razão B/D.

Os resultados obtidos revelam a capacidade de álcoois (especificamente o n-octanol em nosso caso) de atuar como agente tensoativo, conforme relatado nos trabalhos de De Luna *et al.* (2017). A superfície ativa desses componentes proporciona a redução da tensão superficial entre fases imiscíveis, como no caso da mistura bio-óleo/diesel, podendo levar o sistema à formação de uma emulsão ou microemulsão.

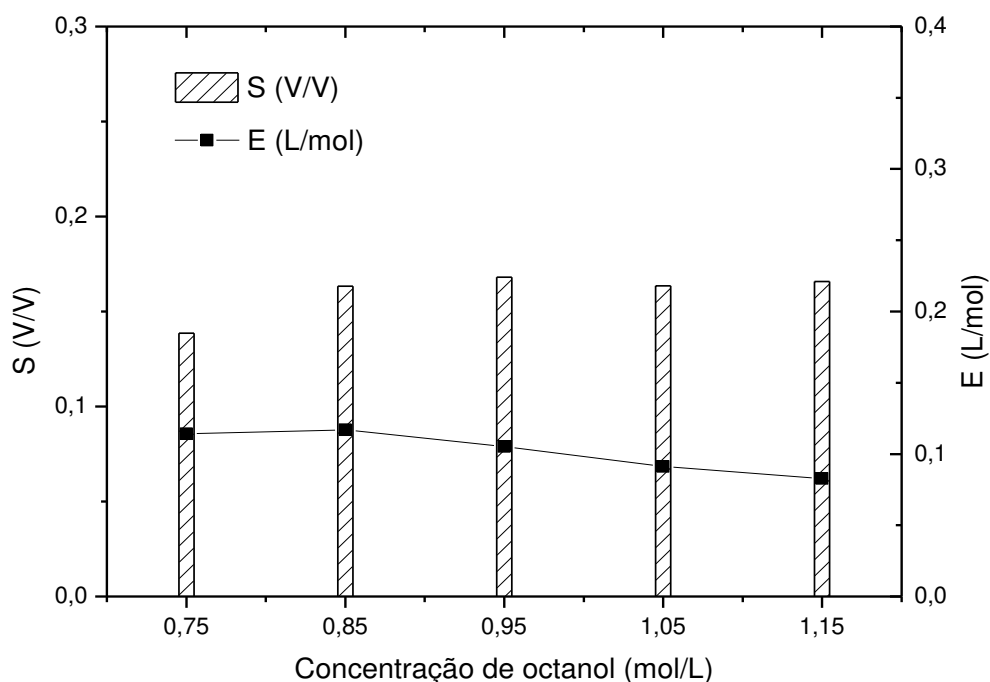
Essa vantagem do octanol em comparação aos demais álcoois provavelmente se deve ao maior comprimento de sua cadeia linear, uma vez que a literatura relata que a energia livre de superfície de um sistema microemulsionado tende a ser reduzida com o aumento da cadeia carbônica do álcool, sendo, portanto, um ponto positivo para a formação da microemulsão (BAYRAK, 2004).

Com base nestes resultados, foi possível definir as condições mais favoráveis para a obtenção de misturas bio-óleo/diesel, sejam: n-octanol como álcool e razão B/D (v/v) de 3:7.

5.2 Efeito da concentração do álcool

A influência da concentração do álcool no processo de solubilização do bio-óleo é apresentada na Figura 10. Para a análise, foi tomado como base as condições pré-estabelecidas com razão B/D inicial de 3:7 em volume e n-octanol como álcool. Variou-se a concentração do álcool de 0,75 a 1,15 M.

Figura 10 – Efeito da concentração do n-octanol na solubilização do bio-óleo em diesel



Fonte: Autora (2019)

Com base nos resultados apresentados na Figura 10, é possível observar que o volume de bio-óleo solubilizado por volume de diesel (representado pelo parâmetro S) não apresentou variações significativas à medida que a concentração de octanol aumentou. Verifica-se apenas um leve aumento neste parâmetro ao se aumentar a concentração de álcool de 0,75 M para 0,85 M, no entanto, a partir desta concentração o teor de bio-óleo solubilizado praticamente não sofreu alteração, o que evidencia a existência de um limite máximo na capacidade do n-octanol em atuar com um agente tensoativo na formação de misturas bio-óleo/diesel.

De acordo com Jiang e Ellis (2009), existe uma concentração ótima de octanol para produzir misturas bio-óleo/diesel estáveis. Quando as concentrações são muito elevadas pode ocorrer a desestabilização por coalescência, em contrapartida, em baixas concentrações o sistema está sujeito a aglomerações de gotículas de óleo. Logo, é importante a definição de uma concentração ideal para favorecer a máxima eficiência de solubilização.

No que diz respeito a eficiência do álcool no processo (avaliado pelo parâmetro E), observa-se uma leve queda a partir da concentração de 0,85 M. O decréscimo deste parâmetro na medida em que a concentração de álcool no sistema aumenta indica que o volume adicional de bio-óleo solubilizado na fase diesel não seria suficientemente grande para compensar a quantidade adicional de álcool empregada no processo.

Com base nestes dados, conclui-se que a concentração ideal de n-octanol para o processo de obtenção das misturas bio-óleo/diesel é de 0,85M.

5.3 Caracterização do bio-óleo, diesel e fase microemulsionada

As propriedades da microemulsão bio-óleo/diesel, do bio-óleo sintético e do diesel utilizados neste estudo foram caracterizadas e comparadas. A fase microemulsionada caracterizada neste estudo foi a obtida sob as seguintes condições: razão B/D de 3:7 (v/v) e concentração de n-octanol de 0,85 M.

Os resultados das análises de massa específica, poder calorífico, viscosidade e índice de viscosidade são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização das amostras de diesel, 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
Diesel	44,86	0,853	3,770	0,008
Microemulsão	40,08	0,879	4,038	0,047

Fonte: Autora (2019)

O poder calorífico é dependente da composição química dos combustíveis. Portanto, comparando-se os poderes caloríficos do bio-óleo e do diesel é natural que o diesel possua uma PCS superior ao bio-óleo devido ao seu maior teor de hidrogênio e carbono. Como era esperado, o poder calorífico das microemulsões se apresentou inferior ao poder calorífico do diesel, 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, ou diminuído, alterando-se o volume de bio-óleo solubilizado.

Observa-se que o valor da massa específica da microemulsão situou-se levemente acima do valor obtido para o diesel puro, influenciado diretamente pela presença do bio-óleo nesta fase. O valor obtido está levemente acima do limite de 865 Kg/m³ (a 20°C), estipulado para o óleo diesel comercializado nas regiões metropolitanas do Brasil, mas dentro do limite de 880 Kg/m³ (a 20°C) para o óleo diesel autorizado a ser vendido em cidades remanescentes, especificados pela resolução 15/2006 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Os valores das viscosidades cinemáticas das microemulsões também foram superiores aos valores obtidos para o diesel puro, fato que se justifica pela presença do octanol na composição das microemulsões.

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

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados confirmam o potencial do emprego da tecnologia de microemulsões em processos de melhoramento do bio-óleo empregando-se álcoois como agente de solubilização, em contrapartida ao uso dos tensoativos clássicos.

Foram obtidas misturas estáveis bio-óleo/diesel na razão de 0,17 mL de bio-óleo por mL de diesel (valor obtido para o parâmetro S na fase microemulsão avaliada) com propriedades combustíveis semelhantes às propriedades do diesel, sinalizando que tal procedimento tem potencial real de aplicação no aproveitamento do bio-óleo como combustível automotivo.

A caracterização das misturas mostrou que a microemulsão bio-óleo/diesel apresenta valores de propriedades combustíveis intermediárias entre os valores obtidos para o bio-óleo e diesel. Quando comparado ao bio-óleo, o sistema apresentou melhorias em suas propriedades combustíveis, como aumento do poder calorífico, redução da massa específica e maior estabilidade. A massa específica da microemulsão bio-óleo/diesel apresentou um valor dentro do limite máximo especificado pela ANP, se considerarmos para referência o óleo diesel S500 (Diesel indicado para uso em veículos produzidos antes de 2012). No entanto, é importante ressaltar que este limite é estabelecido para o óleo diesel, sendo usado apenas para fins comparativos.

No mais, as propriedades das microemulsões obtidas ainda podem ser otimizadas, visto que as condições "ótimas" para o sistema microemulsionado foram definidas apenas em termos de parâmetros de otimização baseados exclusivamente na eficiência do agente tensoativo (álcool) e no volume de bio-óleo solubilizado, sem uma preocupação mais efetiva com o impacto destes parâmetros nas propriedades combustíveis da microemulsão.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Marlon. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana de açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 149 f. Tese (mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

AL-SABAWI, M.; CHEN, J. Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review. **Energy & Fuels**, Devon, v. 26, p. 5373 – 5399, 2012.

ASTM D4052-18a, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4052>.

ASTM D445-19, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D445>.

ASTM D4809-18, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4809>.

BAYRAK, Y. Interfacial composition and formation of w/o microemulsion with different amphiphiles and oils. *Colloids and Surfaces*, v. 247, 2004.

BELD, B. V. de.; HOLLE, E.; FLORIJN, J. The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. **Applied Energy**, Enschede, v. 102, p. 190-197, 2013.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass – a handbook**, vol. 2, CPL press, UK, 2002.

BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass – a handbook**, vol. 3, CPL press, UK, 2005.

CHIARAMONT, D.; Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, Florence, v. 11, p. 1056-1086, 2007.

CHIARAMONTI, D; BONINI, M.; FRATINI, E; TONDI, G; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A. V.; GRIMM, H. P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use engines – part 1: emulsion production. **Biomass and Bioenergy**. v. 25, p. 85-99, 2003.

COUHERT, C.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. M. Impacto da torrefação na produção de gás de síntese a partir da madeira. **Fuel**, p. 2286-2290, 2009.

DE LA SALLES, W. F.; Sistemas Microemulsionados para a solubilização de depósitos parafínicos. Tese de Mestrado, UFRN, 2002.

DE LA SALLES, W. F.; DE LA SALLES, K. T. S.; FREIRE, E. A. R.; ASSIS, L. M. Estudo da capacidade de solubilização de bio-óleo em diesel por meio da tecnologia de microemulsões empregando brij-93 como tensoativo. In: *XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2016

DE LUNA, M. D. G.; CRUZ, L. A. D.; CHEN, W. H.; LIN, B. J.; HSIEH, T. H. Improving the stability of diesel emulsions with high pyrolysis bio-oil content by alcohol co-surfactants and high shear mixing strategies. *Energy*, v. 141, p. 1416-1428, 2017.

ELLIOTT, D. C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1792-1815, 2007.

ESTEVES, L. M. M.; BRIJALDO, M. H.; RIBEIRO, V. M.; PASSOS, F. B. Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Acético. **Revista Virtual de Química**. Universidade Federal Fluminense. v. 6, n. 4, Rio de Janeiro: 2014.

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A. V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J. M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuels**, p. 1230-1240, 2008.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JUNIOR, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G., Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 41, n. 3, São Paulo: 2005.

FU, P.; BAI, X.; YI, W.; LI, Z.; LI, Y.; WANG, L. Assessment on performance combustion and emission characteristics of diesel engine fuelled with corn stalk pyrolysis bio-oil/diesel emulsions with $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ nanoadditive. **Fuel Processing Technology**, China, v.167, p. 474-483, 2017.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, 2006.

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass. Bioenerg.*, v. 24, n. 3, p. 221-232, 2003.

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

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

LIN, B.; CHEN, W.; BUDZIANOWSKI, W. M.; HSIEH, C.; LIN, P. Emulsification analysis of bio-oil and diesel under various combinations of emulsifiers. **Applied Energy**, v. 178, 2016.

LU, Q.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, p. 1376–1383, 2009.

MENG, J.; PARK, J.; TILOTTA, D.; PARK, S. The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil. **Bioresource Technology**, v. 111, 2012.

MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis**, v. 407, 2011.

MOS, M.; BANKS, S. W.; NOWAKOWSKI, D. J.; ROBSON, P. R. H.; BRIDGWATER, A. V.; DONNISON, I. S. Impact of *Miscanthus x Giganteus* senescence times on fast pyrolysis bio-oil quality. **Bioresource Technology**, v. 129, p. 335-342, 2013.

OLIVEIRA, A. G. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v. 27, São Paulo: 2004.

REIJNDERS, L. Conditions for the sustainability of biomass based fuel use. **Energy Policy**, p. 863-876, 2006.

SFETSAS, T.; MICHAIOF, C.; LAPPAS, A.; LI, Q.; KNEALE, B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 1218, p. 3317-3325, 2011.

SILVA, P., Biomassa e seus derivados. 2009. Disponível em: <<http://quimica-enem.blogspot.com/2009/05/biomassa-e-seus-derivados.html>> Acesso em 26 de maio de 2019.

VENDERBOSCH, R.H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, p. 178-208, 2010.

WANG, X.; YUAN, X.; HUANG, H.; LENG, L.; LI, H.; PENG, X.; WANG, H.; LIU, Y.; ZENG, G. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span 80 as surfactante. **Fuel Processing Technology**, Changsha, v. 118, p. 141-147, 2014.

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

YAN, W.; ACHARIEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VÁSQUEZ, V. R. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 28, p. 435-440, 2009.

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

YU, F.; DENG, S.; CHEN, P.; LIU, Y.; WAN, Y.; OLSON, A.; KITTELSON, D.; RUAN, R. Physical and Chemical Properties of Bio-oils from Microwave Pyrolysis of Corn Stover. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 957-970, 2007.

YUAN, X.; DING, X.; LENG, L.; LI, H.; SHAO, J.; QIAN, Y.; HUANG, H.; CHEN, X.; ZENG, G. Applications of bio-oil-based emulsions in a DI diesel engine: the effects of bio-oil compositions on engine performance and emissions. **Energy**, Changsha, v. 154, p. 110-118, 2018.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management**, p. 87–92, 2007.