



ANNY KAROLYNE CARREIRO BOMFIM

**ÉSTERES DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMO
AGENTES ESTABILIZANTES NA SOLUBILIZAÇÃO DE BIO-
ÓLEO PIROLÍTICO EM DIESEL**

ANNY KAROLYNE CARREIRO BOMFIM

**ÉSTERES DERIVADOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMO
AGENTES ESTABILIZANTES NA SOLUBILIZAÇÃO DE BIO-
ÓLEO PIROLÍTICO EM DIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de 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
2022

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

Karolyne Carreiro Bomfim, Anny.

Ésteres derivados de ácidos graxos como agentes estabilizantes na solubilização de bio-óleo pirolítico em diesel / Anny Karolyne Carreiro Bomfim. - 2022.

47 f.

Orientador(a): Wendell Ferreira de La Salles.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2022.

1. Bio-óleo. 2. Combustível. 3. Ésteres. 4. Solubilização. I. Ferreira de La Salles, Wendell. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Wendell Ferreira de La Salles
Orientador – DEFE/CCET/UFMA

Profa. Dra. Kátia Simone Teixeira da Silva de La Salles
DEFE/CCET/UFMA

Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez
DEEQ/CCET/UFMA

15 de julho de 2022

DADOS CURRICULARES**ANNY KAROLYNE CARREIRO BOMFIM**

NASCIMENTO 09/08/1999 – MIRADOR/MA

FILIAÇÃO Carla Cristiane Carreiro Moreira Lima Bomfim
Abraão Nilson Gonçalves Bomfim

2017/2021 Curso de Graduação
Engenharia Química – Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais, que são minha
inspiração e meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu Pai do céu, Deus detentor de tudo, pela força e discernimento para enfrentar todos os obstáculos e adversidades dessa jornada.

Aos meus pais, Carla Cristiane e Abrão Nilson, que de modo algum mediram esforços para sempre me oferecer o melhor em tudo. Que desde criança me ensinaram o valoroso poder do conhecimento e a ser alguém de respeito e caráter. Amo vocês infinitamente.

Ao meu namorado, Augusto Aranha, que é uma luz em minha vida. Sempre me dando força e incentivo para seguir em frente mesmo quando tudo parece desabar. Obrigada por todo carinho e amor a mim doado. Te amo demais.

Aos meus irmãos, Brendo Bomfim e Elianara Almeida (*in memoriam*), que me inspiram a ser uma pessoa melhor todos os dias e me incentivam a conquistar todos os meus objetivos sem fraquejar. Amo vocês.

À minha avó, Maria das Graças, e tia-avó, Juarezita Passos (*in memoriam*), que também foram e são essenciais na minha formação de honra e sabedoria. Obrigada por cuidarem tão bem de mim desde sempre. Amo vocês.

À minha sogra, Aníger Aranha, que sempre me acolheu tão bem me tratando como uma filha, aconselhando-me e alegrando-se com minhas conquistas. Obrigada pelo carinho e apoio de sempre. Amo você.

Aos meus amigos, Ana Maria, Andreyra Maria, Bárbara Paixão, Gustavo Augusto, Carlos Kauan e Milena Chaves que me ajudaram de forma ímpar tanto na minha jornada acadêmica, quanto vida pessoal. Agradeço de coração por todos os conselhos, amparo e carinho ofertados. Sem esse apoio eu também não conseguiria. Amo vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wendell de La Salles, por todo conhecimento compartilhado, pela paciência e profissionalismo. O senhor é um exemplo de profissional a ser seguido e admirado.

À Profa. Dra. Katia de La Salles, por aceitar fazer parte desse capítulo muito importante para mim e por dividir seu valioso conhecimento.

Ao Prof. Dr. Harvey Villa Vélez, também por aceitar participar desse momento singular na minha vida e por ter sido um excelente professor e amigo, que além de doar alicerce acadêmico, doou também conselhos preciosos de vida.

Às alunas Beatriz Cristine Reis Collins e Laís Ferreira de Sousa, que contribuíram com o auxílio em diversas etapas importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos componentes do Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis (LAPQAP), que foram essenciais para obtenção de resultados das análises deste estudo.

A todos os professores que contribuíram na minha formação acadêmica. Muitos me ensinaram muito além dos livros e foram também fonte de apoio e inspiração. Deixo aqui meu muito obrigada e minha eterna admiração e respeito por essa profissão que transforma as pessoas e o mundo.

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais.”

Thomas Edison

BOMFIM, Anny Karolyne Carreiro. **Ésteres derivados de ácidos graxos como agentes estabilizantes na solubilização de bio-óleo pirolítico em diesel**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

O bio-óleo pirolítico incita interesse mundial por apresentar características combustíveis. No entanto, por ser rico em compostos polares, torna-se imiscível em combustíveis hidrocarbônicos. Assim, com o objetivo de viabilizar o emprego do bio-óleo como combustível, o presente estudo avaliou o potencial dos ésteres miristato de etila e oleato de etila como agentes estabilizantes no processo de solubilização do bio-óleo sintético em diesel. Foram considerados diversos parâmetros que influenciam o processo de solubilização, tais como, a relação bio-óleo/diesel (razão B/D), o uso de álcoois (co-solvente), a concentração do éster e a razão álcool/éster (razão A/E). A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que ambos os ésteres avaliados apresentaram uma eficiência máxima no processo de solubilização na razão B/D de 5:5, indicando a existência de um ponto ótimo para esta variável. Os álcoois avaliados como co-solvente apresentaram uma forte influência no processo de solubilização do bio-óleo, sendo o n-octanol o mais eficiente dentre os álcoois estudados. No que diz respeito à concentração do éster, ambos apresentaram maior efetividade a uma concentração de 0,48 M. A quantidade de bio-óleo solubilizado aumenta com o aumento da razão A/E, levando também a uma redução no poder calorífico da mistura em função do aumento do teor de álcool no sistema. Os resultados da análise elementar revelam que, dentro da faixa de solubilidade avaliada, as misturas bio-óleo/diesel apresentaram composição que se assemelha à composição do diesel puro, divergindo apenas no que se refere ao teor de oxigênio.

Palavras-chave: Bio-óleo. Combustível. Solubilização. Ésteres.

BOMFIM, Anny Karolyne Carreiro. **Evaluation of the potential of esters derived from fatty acids as stabilizing agents in the solubilization of pyrolytic bio-oil in diesel.** 2022. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

Pyrolytic bio-oil incites worldwide interest for its combustible characteristics. However, because it is rich in polar compounds, it becomes immiscible in hydrocarbon fuels. Thus, in order to enable the use of bio-oil as fuel, this study evaluated the potential of ethyl myristate and ethyl oleate esters as stabilizing agents in the solubilization process of synthetic bio-oil in diesel. Several parameters influencing the solubilization process were considered, such as bio-oil/diesel ratio (B/D ratio), use of alcohols (co-solvent), ester concentration and alcohol/ester ratio (A/E ratio). From the results obtained, it can be inferred that both esters evaluated presented a maximum efficiency in the solubilization process at a B/D ratio of 5:5, indicating the existence of an optimum point for this variable. The alcohols evaluated as co-solvent showed a strong influence on the solubilization process of the bio-oil, n-octanol being the most efficient among the alcohols studied. Regarding the ester concentration, both showed greater effectiveness at a concentration of 0.48 M. The amount of solubilized bio-oil increases with the increase in the A/E ratio, also leading to a reduction in the calorific value of the mixture as a function of the increase in alcohol content in the system. The results of the elemental analysis reveal that, within the range of solubility evaluated, the bio-oil/diesel blends presented a composition that resembles the composition of pure diesel, differing only with respect to the oxygen content.

Keywords: Bio-oil. Fuel. Solubilization. Esters.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Ciclo energético da biomassa..... | 04 |
| Figura 2 – Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações..... | 05 |
| Figura 3 – Fluxograma do processo de pirólise rápida..... | 07 |
| Figura 4 – Estrutura de microemulsão a) óleo em água (O/A) e b) água em óleo (A/O)..... | 13 |
| Figura 5 – Representação esquemática das fases de Winsor..... | 14 |
| Figura 6 – Banho viscosimétrico..... | 18 |
| Figura 7 – Calorímetro..... | 18 |
| Figura 8 – Densímetro..... | 19 |
| Figura 9 – Analisador elementar..... | 19 |
| Figura 10 – pHmetro..... | 20 |
| Figura 11 – Efeito da razão B/D e dos álcoois sobre a capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel empregando oleato de etila como agente estabilizante..... | 21 |
| Figura 12 – Efeito da razão B/D e dos álcoois sobre a capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel empregando miristato de etila como agente estabilizante..... | 21 |
| Figura 13 – Efeito da concentração de éster na capacidade de solubilização do bio-óleo no sistema empregando oleato de etila..... | 23 |
| Figura 14 – Efeito da concentração de éster na capacidade de solubilização do bio-óleo no sistema empregando miristato de etila..... | 23 |
| Figura 15 – Efeito da razão A/E na solubilização de bio-óleo no sistema empregando oleato de etila..... | 24 |
| Figura 16 – Efeito da razão A/E na solubilização de bio-óleo no sistema empregando miristato de etila..... | 24 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composição do bio-óleo sintético | 16 |
| Tabela 2 – Análise elementar das amostras de diesel, bio-óleo e microemulsões | 25 |
| Tabela 3 – Caracterização das amostras de diesel, bio-óleo e misturas bio-óleo/diesel | 25 |

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 |
| A/E | Álcool/éster |
| 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 |
| ν | Viscosidade cinemática |
| IV | Índice de viscosidade |
| μ_{t1} | Viscosidade inicial |
| μ_{t2} | Viscosidade após 24h |
| PCS | Poder calorífico superior |
| ρ | Massa específica |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| | FOLHA DE APROVAÇÃO..... | iii |
| | DADOS CURRICULARES..... | iv |
| | DEDICATÓRIA..... | v |
| | AGRADECIMENTOS..... | vi |
| | EPÍGRAFE..... | viii |
| | RESUMO..... | ix |
| | ABSTRACT..... | x |
| | LISTA DE FIGURAS..... | xi |
| | LISTA DE TABELAS..... | xii |
| | LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | xiii |
| | LISTA DE SÍMBOLOS..... | xiv |
| | SUMÁRIO..... | xv |
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 01 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 03 |
| 2.1 | Objetivos gerais..... | 03 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 03 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 04 |
| 3.1 | Biomassa..... | 04 |
| 3.2 | Processos de conversão da biomassa..... | 04 |
| 3.3 | Bio-óleo..... | 06 |
| 3.3.1 | Produção de bio-óleo por pirólise rápida..... | 06 |
| 3.3.2 | Composição do bio-óleo..... | 07 |
| 3.4 | Características do bio-óleo..... | 07 |
| 3.4.1 | Teor de água..... | 07 |
| 3.4.2 | Teor de oxigênio..... | 08 |
| 3.4.3 | Viscosidade..... | 08 |
| 3.4.4 | Acidez..... | 09 |
| 3.4.5 | Teor de cinzas..... | 09 |
| 3.4.6 | Envelhecimento e instabilidade..... | 09 |
| 3.4.7 | Poder calorífico..... | 10 |
| 3.5 | Processos de melhoramento do bio-óleo..... | 10 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.5.1 | Hidrodesoxigenação..... | 11 |
| 3.5.2 | Reforma a vapor..... | 11 |
| 3.5.3 | Craqueamento catalítico..... | 11 |
| 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..... | 15 |
| 4.1 | Reagentes e equipamentos..... | 15 |
| 4.2 | Preparação do bio-óleo..... | 16 |
| 4.2.1 | Preparação das misturas..... | 16 |
| 4.2.2 | Caracterização dos compostos..... | 17 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 21 |
| 5.1 | Efeito da razão bio-óleo/diesel e natureza do álcool..... | 21 |
| 5.2 | Efeito da concentração do éster..... | 22 |
| 5.3 | Efeito da razão A/E..... | 23 |
| 5.4 | Caracterização..... | 25 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 27 |
| | REFERÊNCIAS..... | 28 |

1 INTRODUÇÃO

Com o esgotamento gradual dos recursos fósseis, a deterioração do meio ambiente e as mudanças climáticas, pesquisadores estão tentando encontrar recursos energéticos sustentáveis e renováveis para mitigar essas desvantagens dos combustíveis fósseis (LENG *et al.*, 2018). Sendo assim, a biomassa é uma fonte de energia renovável com grande potencial, 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 bioenergia pode ser convertida a partir da biomassa através de dois tipos principais de processos: processos termoquímicos e bioquímicos/biológicos. Geralmente, os processos termoquímicos têm maior eficiência do que os processos bioquímicos/biológicos em termos de menor tempo de reação necessário e da capacidade superior de decompor a maioria dos compostos orgânicos. Processos termoquímicos de conversão incluem principalmente combustão direta, pirólise, gaseificação e liquefação. A energia armazenada dentro da biomassa pode ser liberada diretamente como calor via combustão/co-queima, ou pode ser transformada em combustíveis sólidos (por exemplo, carvão vegetal), líquidos (por exemplo, bio-óleos) ou gasosos (por exemplo, gás sintético), combustíveis via pirólise, liquefação ou gaseificação com vários propósitos de utilização (ZHANG *et al.*, 2010).

O bio-óleo, produzido por pirólise rápida ou liquefação da biomassa, é uma promissora fonte de energia renovável que tem recebido amplo reconhecimento em todo o mundo por suas características combustíveis, sendo utilizados por exemplo em caldeiras, motores ou turbinas a gás em indústrias químicas. Entretanto, o bio-óleo obtido a partir de processos de conversão direta possui propriedades indesejadas quando se considera a sua aplicação como combustível automotivo, como por exemplo, alto teor de água (15 – 25 % em peso %), alto teor de oxigênio (baixo poder calorífico), alta corrosividade (acidez), etc. Em geral, o bio-óleo não pode ser usado diretamente em motores de combustão estacionários necessitando passar por processos de melhoramento (WANG *et al.*, 2014).

As propriedades combustíveis do bio-óleo podem ser melhoradas a partir de vários processos: fisicamente, quimicamente e cataliticamente. Desse modo, diversas técnicas foram empregadas, incluindo a hidroximetiloxigenação (HDO), fluidos supercríticos (SCFs), craqueamento catalítico, reforma a vapor, esterificação, emulsificação ou microemulsificação e extração química do bio-óleo (WANG *et al.*, 2014). Dentre estas tecnologias, a emulsificação

ou microemulsificação é um método físico conveniente, simples, barato e eficaz, capaz de reduzir problemas associados à aplicação do bio-óleo em misturas com outros combustíveis, como o diesel (LIN *et al.*, 2016).

A microemulsificação é uma técnica para melhorar a qualidade do bio-óleo, que consiste na combinação de dois líquidos imiscíveis capazes de formar uma mistura homogênea com o auxílio de um emulsificante. Com essa tecnologia, sistemas termodinamicamente estáveis contendo bio-óleo em misturas podem ser desenvolvidos usando diesel ou biodiesel (LENG *et al.*, 2018). Ikura, Stanciulescu e Hogan (2003) obtiveram melhores propriedades combustíveis do bio-óleo na forma microemulsionada em fase diesel em misturas contendo 5 – 30 % em massa de bio-óleo. Yuan *et al.* (2018), avaliaram que a emulsificação/microemulsão do bio-óleo no diesel permite seu uso em motores ciclo diesel sem a necessidade de modificações prévias no motor. No entanto, o uso de tensoativos comerciais tem sido uma antítese devido ao seu alto custo, o que dificulta o desenvolvimento em larga escala de processos baseados nessa abordagem.

Como alternativa ao emprego destes tensoativos, existe a possibilidade de uso de alguns ésteres derivados de ácidos graxos. Tais compostos já foram empregados em alguns trabalhos como agentes estabilizantes na obtenção de misturas álcool-diesel (KWANCHAREON *et al.*, 2007; CHOTWICHEN *et al.*, 2009). Silva, Zaniquelli e Loh (2007) investigaram sistemas microemulsionados de etanol e óleo diesel, e concluíram que, em alguns casos, a solubilização é evidenciada pela formação de uma microemulsão, de forma que o éster agiria como um agente tensoativo. Em outros, a solubilização seria atribuída a um efeito solvente do éster.

Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o potencial do uso de ésteres derivados de ácidos graxos como estabilizantes na solubilização de bio-óleo pirolítico em diesel. Vários parâmetros que afetam a estabilidade do sistema foram avaliados, tais como, a razão inicial bio-óleo/diesel em volume (razão B/D), a concentração de éster, o emprego de um co-solvente (álcool) e a razão álcool/éster (razão A/E). As misturas combustíveis obtidas foram caracterizadas e comparadas com o bio-óleo sintético e o diesel.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de aplicação dos ésteres derivados de ácidos graxos, oleato de metila e miristato de etila, no processo de solubilização de bio-óleo sintético em diesel.

2.2 Objetivos específicos

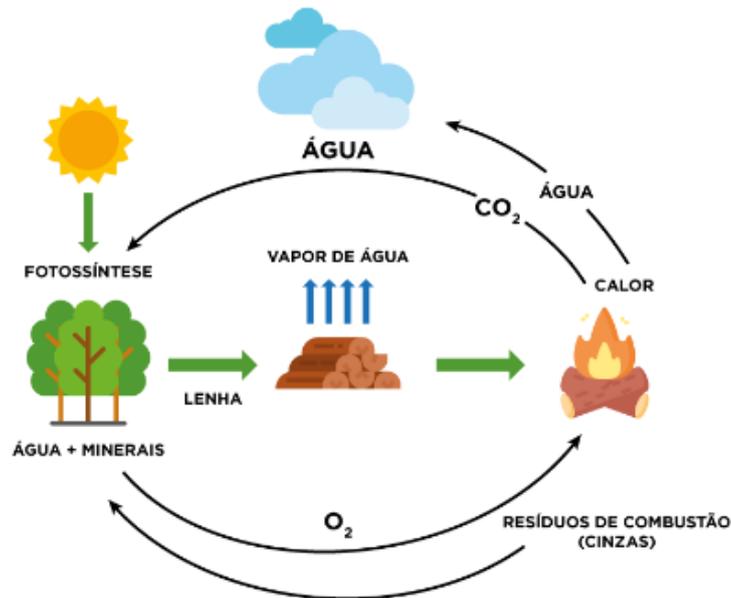
- Estudar o efeito de diferentes parâmetros relacionados ao sistema e que podem impactar na capacidade de solubilização do bio-óleo, tais como, a razão inicial bio-óleo/diesel em volume, a concentração do éster, o emprego de um co-solvente (álcool) e a razão álcool/éster;
- Caracterizar as misturas combustíveis em termos de análise elementar, viscosidade cinemática, índice de viscosidade, massa específica, poder calorífico e pH;
- Comparar as propriedades do bio-óleo sintético, do diesel e das microemulsões obtidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa

A biomassa atende a todos os requisitos de materiais renováveis e neutros em CO_2 e, além disso, é uma das maiores fontes de energia do mundo. A biomassa inclui diferentes tipos de matéria biológica: madeira, resíduos agrícolas, culturas energéticas, algas, resíduos animais, fração orgânica de resíduos municipais e outros. Além da produção direta de energia, há uma crescente atenção ao desenvolvimento de tecnologias para converter biomassa em combustíveis mais valiosos e em produtos químicos (CAPRARIIS *et al.*, 2017). Seus produtos de base biológica superam os produtos tradicionais de base fóssil e ajudam a reduzir os impactos 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).

Figura 1 – Ciclo energético da biomassa



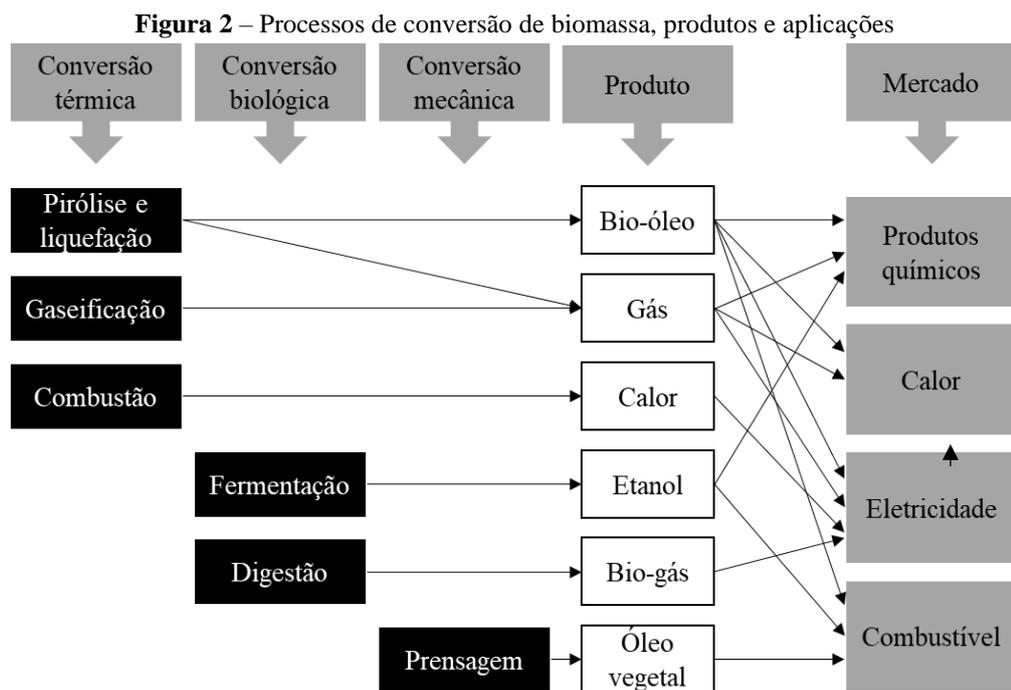
Fonte: DITTRICH (2019)

3.2 Processos de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em diferentes formas de energia e combustíveis através de numerosos processos de acordo com os tipos de matérias-primas e produtos desejados. Dentre estas possibilidades, 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 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; HUHNEKE, 2015).

A Figura 2 mostra alguns processos de conversão de biomassa e seus possíveis produtos. Combustão, gaseificação, pirólise e liquefação são exemplos de processos termoquímicos. Os processos bioquímicos incluem fermentação, que é a conversão de açúcares em etanol e digestão anaeróbica para produzir biogás. Os processos mecânicos não são exatamente transformacionais, pois não alteram o estado físico da biomassa. Exemplos de processos mecânicos são compactação de resíduos em forma granular, moagem ou picagem de palha e extração mecânica de óleo em filtros prensa (BRIDGWATER, 2006).



Fonte: Adaptado de BRIDGWATER (2006)

3.3 Bio-óleo

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

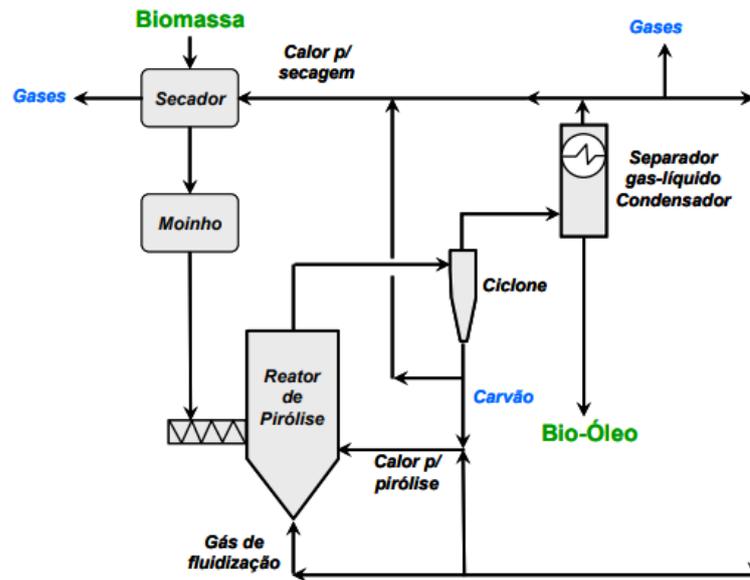
perene de estação quente nativa da América do Norte). O rendimento e a composição química do bio-óleo dependem da distribuição de celulose, hemicelulose e lignina na matéria-prima. Em comparação com a biomassa, o bio-óleo tem uma maior densidade de energia e pode ser facilmente transportado e armazenado. 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 da biomassa.

O bio-óleo, produzido por pirólise rápida ou liquefação da biomassa, é uma promissora fonte de energia renovável que recebeu amplo reconhecimento em todo o mundo por suas características como combustíveis usados em caldeiras, motores ou turbinas a gás e recursos em indústrias químicas (XIU; SHAHBAZI, 2012). No processo de 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 alto valor agregado (REIJNDERS, 2006). 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 em motores do ciclo diesel e produtos químicos com maior valor agregado (YANG; KUMAR; HUHNEKE, 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. As aplicações do óleo de pirólise incluem, por exemplo, a combustão em caldeiras, o abastecimento em motores e turbinas, o uso em combustíveis de transporte a partir do melhoramento ou como matéria-prima renovável para a produção de produtos químicos e materiais (BRIDGWATER, 2005; CHIARAMONTI *et al.*, 2007). A Figura 3 ilustra o fluxograma do processo de pirólise rápida.

Figura 3 – Fluxograma do processo de pirólise rápida



Fonte: BRIDGWATER *et al.* (1999)

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 da matéria-prima (YANG; KUMAR; HUHNEKE, 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

De acordo com Zhang *et al.* (2007), os bio-óleos pirolisados possuem um elevado teor de água, entre 15 % a 30 %. A umidade no bio-óleo é principalmente resultado do teor de umidade original da matéria-prima e da reação de desidratação durante o processo de pirólise. A água é

responsável por diminuir o poder calorífico e a temperatura da chama, mas por outro lado, também é responsável por diminuir a viscosidade e, neste caso, melhorar a fluidez do bio-óleo.

A solubilização de compostos hidrofílicos (ácidos, álcoois, aldeídos e cetonas) em produtos líquidos dificulta a separação da água dos bio-óleos. Lu *et al.* (2009) acrescentaram que, como a água é difícil de remover do bio-óleo, faz com que ele se separe em duas fases: uma fase aquosa e uma fase orgânica. Um dos benefícios da presença da água é a redução das emissões de poluentes provenientes do processo de combustão.

3.4.2 Teor de oxigênio

Outro problema encontrado no bio-óleo puro é seu alto teor de oxigênio, em torno de 40 %, tornando-o um composto relativamente reativo quimicamente. Segundo Yang, Kumar e Huhnke (2015), o alto teor de oxigênio faz com que os bio-óleos tenham propriedades diferentes dos combustíveis fósseis tradicionais. Por exemplo, o poder calorífico do bio-óleo é menos da metade em comparação aos combustíveis convencionais. Além disso, o bio-óleo é imiscível com combustíveis clássicos como óleo diesel, e a maioria das espécies contendo oxigênio são muito reativas, tornando-as instáveis durante o armazenamento e transporte.

Logo, 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 *et al.*, 2012). Segundo Couhert, Salvador e Commandré (2009), para redução do teor de oxigênio da matéria-prima da 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 matérias-primas da biomassa e processos, as viscosidades dos bio-óleos variam muito. Luo *et al.* (2004) obtiveram em suas pesquisas que bio-óleos produzidos a partir de *Pterocarpus indicus* e *Fraxinus mandshurica* tinham uma viscosidade cinética na faixa de

70 – 350 mPa.s e 10 – 70 mPa.s, respectivamente, e a de palha de arroz tinha uma viscosidade cinética na faixa de 5 – 10 mPa.s, tal fato se deve principalmente porque o alto teor de água no bio-óleo levaria a um valor de viscosidade cinética mais baixo. Sipilä *et al.* (1998) investigaram os bio-óleos de madeira dura, madeira macia e palha por pirólise rápida em um leito fluidizado atmosférico. Observou-se que as viscosidades foram menores nos bio-óleos com maior teor de água e com menos componentes insolúveis em água.

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 em oleodutos e tanques de combustíveis, aumentando os desafios para o seu uso (YANG; KUMAR; HUHNEKE, 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 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; HUHNEKE, 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; HUHNE, 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.

As alterações nas propriedades químicas do bio-óleo, com base nos trabalhos de Yang, Kumar e Huhnke (2015), geralmente estão relacionadas à presença de grupos funcionais orgânicos altamente reativos, como aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis e hidrocarbonetos insaturados. Além disso, os bio-óleos são altamente sensíveis ao calor e ao oxigênio, pois alguns compostos do bio-óleo são mais reativos à 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 (1,2 g/ml contra 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 hidroximetiloxigenação (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 hidrodesoxigenação (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, semelhante a nafta petroquímica, 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 (ESTEVEZ *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 hidrocrackeamento. O craqueamento catalítico

sem hidrotreatamento 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; HUHNKE, 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.

O processo de melhoramento do bio-óleo através de microemulsificação com diesel promove a diminuição da sua viscosidade e o aumento do seu poder calorífico e do seu número de cetano (JIANG; ELLIS, 2010). 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.

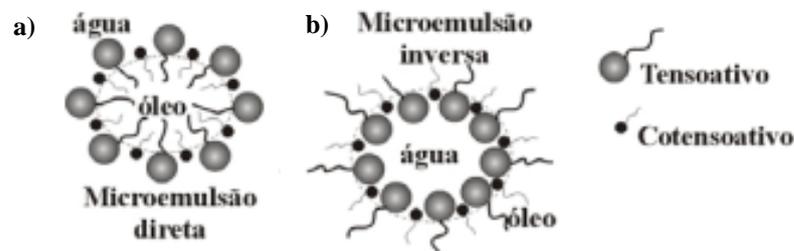
3.6 Teoria de formação de microemulsões

Para a formação de uma microemulsão (ME), é necessário que aja a mistura de dois líquidos imiscíveis. Inicialmente, quando esses líquidos são agitados mecanicamente, um deles é disperso no interior do outro. Se um tensoativo for adicionado ao sistema, o mesmo tende a se estabilizar, formando um sistema homogêneo com a formação de uma fase interna, dispersa ou descontínua. Sem a adição do tensoativo, o sistema tende a separar as fases e será possível visualizar novamente os dois líquidos separados. Físico-quimicamente, a formação de uma ME é um pouco diferente das emulsões, pois, além desses sistemas serem transparentes e termodinamicamente estáveis, apresentam um tamanho de gotículas nanométrico (DAMASCENO *et al.*, 2011).

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do

cotenssoativo, como pode ser observado através da Figura 4. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem às micelas inversas, onde as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água. Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem em micelas do tipo direta, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela (NÓBREGA *et al.*, 2007).

Figura 4 – Estrutura de microemulsão a) óleo em água (O/A) e b) água em óleo (A/O)



Fonte: NÓBREGA *et al.* (2007)

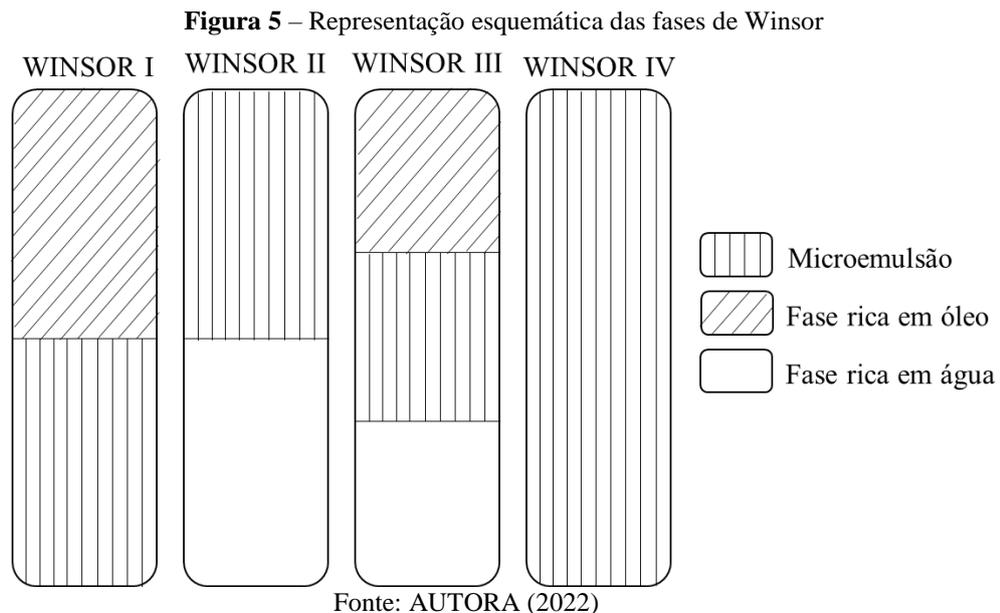
Segundo Formariz *et al.* (2005), a possibilidade de formação de microemulsões depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinadas por fatores como: sua estrutura química, temperatura do meio, força iônica e a presença de cotenssoativo.

Em seus estudos, Jiang e Ellis (2010) 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).

3.7 Classificações de Winsor para microemulsões

Segundo Oliveira *et al.* (2004), a mistura dos constituintes das microemulsões 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 tensoativo, 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 5.



Nos sistemas tipo Winsor I o tensoativo 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 tensoativo 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 tensoativo apresenta afinidade pela fase oleosa, formando microemulsões tipo água em óleo (A/O). A fase microemulsionada, ou seja, a solução de tensoativo 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

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Sistemas Coloidais (LSC) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), contando com o apoio do LAPQAP (Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis) nas análises de caracterização das misturas.

4.1 Reagentes e equipamentos

- Óleo diesel – (Fornecido pelo Laboratório de Análise e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis – LAPQAP, UFMA);
- Álcool isoamílico – Sigma-Aldrich;
- n-butanol, n-hexanol, n-octanol – Sigma-Aldrich;
- Acetol (90,00%) – Sigma-Aldrich;
- Ácido acético (99,00%) – Sigma-Aldrich;
- Furfural (99,00%) – Sigma-Aldrich;
- Glioxal (40,00%) – Sigma-Aldrich;
- Guiacol (99,00%) – Sigma-Aldrich;
- Glucose (99,90%) – Sigma-Aldrich;
- Metanol (99,80%) – Sigma-Aldrich;
- Vanilina (99,00%) – Sigma-Aldrich;
- Água deionizada (100,00%) – Central analítica, UFMA;
- Oleato de etila (98,00%) – Merck;
- Miristato de etila (98,00%) – Merck;
- Balança analítica (Modelo AY220, Shimadzu) – LSC, UFMA;
- Agitador magnético (Modelo 752, Fisatom) – LSC, UFMA;
- Viscosímetro (Modelo HVB 438, Visco Bath) – LAPQAP, UFMA;
- Densímetro (Modelo Density Meter DMA 4500 M, Anton Paar) – LAPQAP, UFMA;
- Calorímetro (Modelo C2000, IKA) – LAPQAP, UFMA;
- Analisador elementar (Modelo Analyser Vario Macro Cube, Elementar) – LAPQAP, UFMA;
- pHmetro (Modelo MA 521, Marconi) – LSC, UFMA;
- Vidrarias em geral – LSC, UFMA.

4.2 Preparação do bio-óleo

Como já mencionado, o bio-óleo apresenta uma certa instabilidade química, assim para o trabalho foi utilizado um bio-óleo sintético preparado imediatamente antes de cada procedimento à temperatura ambiente (25°C), a fim de minimizar possíveis perdas na qualidade do produto. As substâncias empregadas na formulação do bio-óleo sintético empregado neste trabalho foram baseadas no trabalho de Wang *et al.* (2014).

A preparação do bio-óleo foi feita de acordo com as proporções mássicas expostas na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição do bio-óleo sintético

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

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

4.2.1 Preparação das misturas

Esse procedimento foi realizado à temperatura ambiente (25°C), e para a preparação das misturas adicionou-se uma certa quantidade de diesel, bio-óleo, éster e álcool, com um volume total de 10 mL, variando-se a razão inicial bio-óleo/diesel (B/D), natureza do álcool, razão álcool/éster (A/E) e concentração de éster.

Na sequência, as amostras eram agitadas por cerca de 15 minutos, colocadas em cones graduados e deixadas em repouso durante 24 horas. Em todas as situações, foram obtidos sistemas bifásicos, com a fase superior consistindo em uma mistura rica em diesel (contendo uma fração do bio-óleo solubilizado) e a fase inferior contendo essencialmente bio-óleo não solubilizado. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C).

A eficiência do sistema no processo de solubilização de bio-óleo foi avaliada em termos de dois parâmetros de otimização, conforme trabalho de Wang *et al.* (2014), definidos como parâmetro S (volume de bio-óleo solubilizado por volume de diesel) e parâmetro E (volume de bio-óleo solubilizado por mol de éster).

4.2.2 Caracterização dos compostos

A caracterização do diesel, do bio-óleo, bem como das misturas bio-óleo/diesel, foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis da (LAPQAP) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) empregando as normas da *American Society Testing and Materials* (ASTM), aplicadas em ensaios com produtos derivados de petróleo.

A caracterização dos compostos foi realizada com o intuito de avaliar as melhorias ocorridas nas propriedades combustíveis do bio-óleo, a partir da mistura com diesel, onde os valores dos parâmetros analisados são tomados como base. Para isso, realizaram-se análises em termos de análise elementar, viscosidade cinemática, índice de viscosidade, massa específica, poder calorífico e pH, tanto para as microemulsões selecionadas quanto para o bio-óleo e o diesel.

As análises da viscosidade cinemática foram realizadas em um viscosímetro modelo HVB 438 *visco bath*, baseado na 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), succionava-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 (2022)

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 serve de parâmetro para avaliar a estabilidade da microemulsão, conforme descrito no trabalho de Chiaramonti *et al.* (2003), em que, quanto menor o índice de viscosidade, mais estável a mistura. Este índice de viscosidade é definido pela Equação 1.

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

Onde IV é o índice de viscosidade, μ_{t1} é a viscosidade no tempo 1 (antes do armazenamento a 80 °C) e μ_{t2} é a viscosidade no tempo 2 (após armazenamento a 80 °C).

As análises de poder calorífico foram realizadas em uma bomba calorimétrica modelo IKA C2000 de acordo com o padrão ASTM D4809, ilustrada na Figura 7.

Figura 7 – Calorímetro

Fonte: AUTORA (2022)

A massa específica foi determinada utilizando um densímetro digital modelo DMA 4500M, com temperatura ajustada para 20 °C (Figura 8), seguindo o padrão estabelecido pela 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.

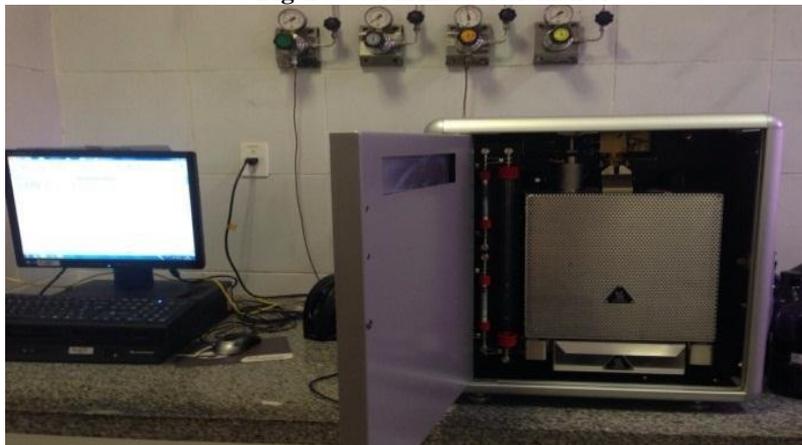
Figura 8 – Densímetro



Fonte: AUTORA (2022)

As análises elementares foram conduzidas no *Elementar Analyser Vario Macro Cube* (Figura 9). O equipamento faz a leitura automática do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra injetada, a percentagem de oxigênio presente foi calculada por diferença. Tais elementos se encontram em maior quantidade na biomassa, conseqüentemente, no bio-óleo. As medições de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram conduzidas segundo especificações da ASTM D5291.

Figura 9 – Analisador elementar



Fonte: AUTORA (2022)

Os valores de pH foram medidos com o pHmetro Marconi MA – 521, que pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 – pHmetro



Fonte: AUTORA (2022)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da razão bio-óleo/diesel e natureza do álcool

O efeito da razão B/D inicial (v/v) e o efeito do álcool na solubilização do bio-óleo em diesel podem ser avaliados nas Figuras 11 e 12. Em ambos os sistemas (exceto nos sistemas em que não foi utilizado álcool), a razão A/E (em massa) permaneceu constante em 0,5. A concentração de éster foi mantida constante em 0,48 M para o sistema usando oleato de etila e 0,58 M para o sistema usando miristato de etila.

Figura 11 – Efeito da razão B/D e dos álcoois sobre a capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel empregando oleato de etila como agente estabilizante

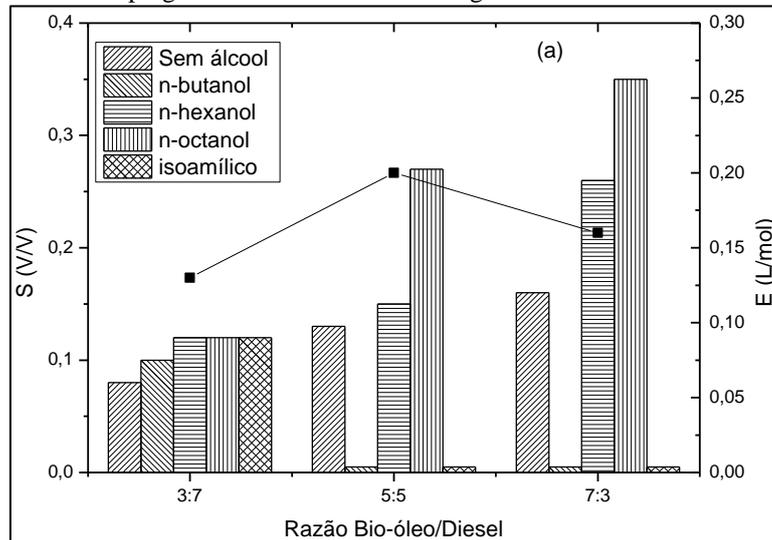
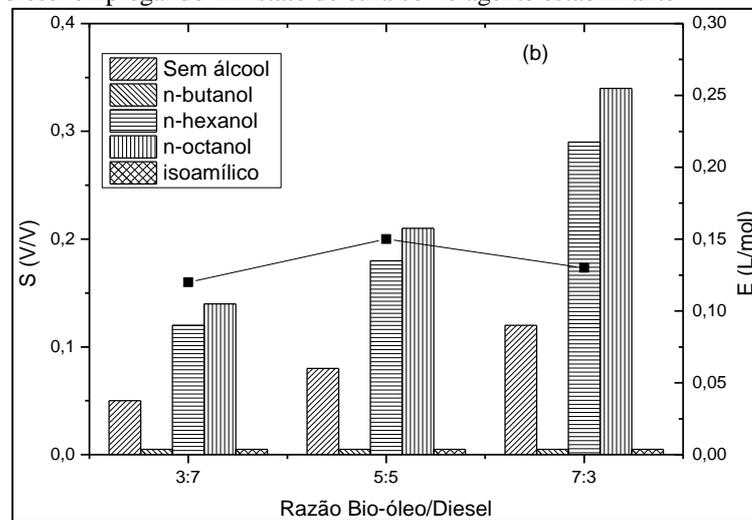


Figura 12 – Efeito da razão B/D e dos álcoois sobre a capacidade de solubilização do bio-óleo em diesel empregando miristato de etila como agente estabilizante



Fonte: AUTORA (2022)

A análise dos dados nas Figuras 11 e 12 mostra que a natureza do álcool afeta o processo de solubilização do bio-óleo. De maneira geral, observa-se que o uso de álcool aumenta o volume de bio-óleo solubilizado na fase diesel em comparação aos sistemas que não utilizam álcool (maior valor S). O uso de n-butanol e álcool isoamílico resultou em um sistema trifásico, exceto no sistema utilizando oleato de etila na razão B/D de 3:7. Dos álcoois avaliados, o n-octanol se destaca claramente nas três razões B/D avaliadas, sendo adotado como álcool de referência para a continuidade do estudo. Pode-se observar também que avaliando o efeito dos ésteres puros (sem a adição de álcool na mistura), o oleato de etila foi mais eficaz na solubilização do bio-óleo em diesel, com valores de S variando de 0,08 a 0,16, quanto que os valores empregando o miristato de etila variaram de 0,05 a 0,12. Essa maior eficiência também se reflete nos valores obtidos para o parâmetro E, com máximo de 0,2 para o sistema usando oleato de etila e 0,15 para o sistema usando miristato de etila.

Observou-se também um pico na curva representando a variação do parâmetro E dos dois sistemas na razão B/D de 5:5, indicando que existe um ponto ótimo para esta variável a partir do qual o éster começa a perder sua eficiência. O fato de os ésteres adicionados estarem concentrados na fase diesel sugere que deve haver uma concentração ótima de ésteres a partir da qual não teríamos um aumento significativo da quantidade de bio-óleo dissolvido na fase diesel.

5.2. Efeito da concentração do éster

O efeito da concentração de éster no processo de solubilização do bio-óleo foi analisado com base em condições pré-estabelecidas (razão B/D inicial de 5:5 em volume, razão A/E de 0,5 e n-octanol como álcool) variando de 0,18 a 0,68 M para oleato de etila e 0,38 a 0,78 M para miristato de etila.

Os resultados obtidos estão exibidos nas Figuras 13 e 14 e mostram que quando o oleato de etila é usado, o aumento da concentração deste éster aumenta o volume de bio-óleo dissolvido na fase diesel, embora o oleato de etila comece a perder eficiência em concentrações acima de 0,48 M, conforme indica a curva representativa do parâmetro E, ou seja, um aumento na concentração do éster não se reflete em um ganho efetivo na quantidade de bio-óleo solubilizado na fase diesel. Este comportamento indica que a quantidade de bio-óleo dissolvido tende a se estabilizar a partir de uma dada concentração. Em contrapartida, no sistema utilizando miristato de etila, a quantidade de bio-óleo dissolvido foi praticamente constante para concentrações de éster acima de 0,48 M, indicando claramente a existência de uma

concentração máxima de éster no diesel que favorece a solubilização de bio-óleo, o que também se revela na perda de eficiência do miristato de etila a partir desta concentração (parâmetro E). Logo, adotou-se a concentração de 0,48 M como referência para a continuidade dos estudos com ambos os ésteres.

Figura 13 – Efeito da concentração de éster na capacidade de solubilização do bio-óleo no sistema empregando oleato de etila

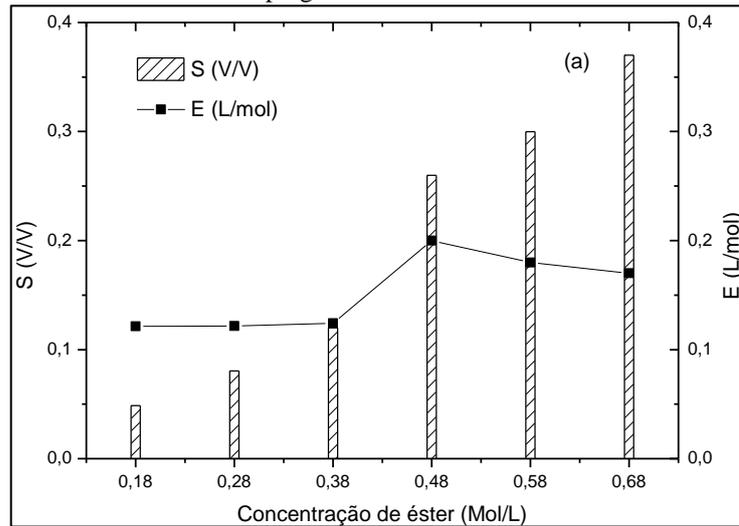
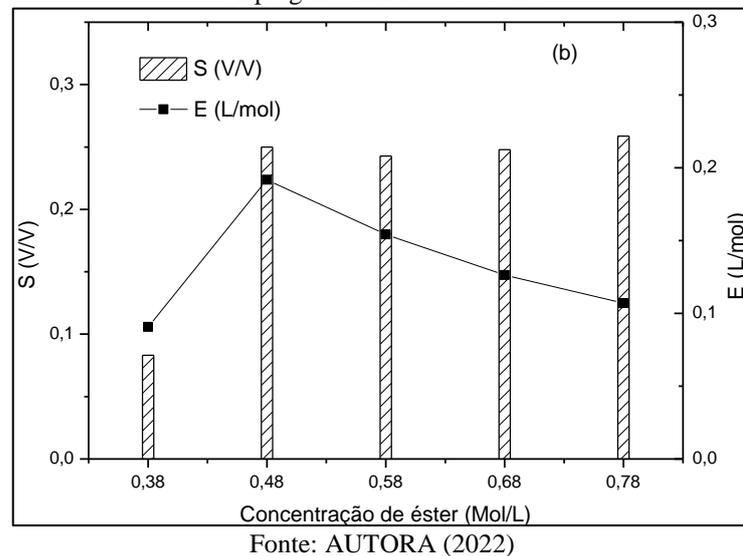


Figura 14 – Efeito da concentração de éster na capacidade de solubilização do bio-óleo no sistema empregando miristato de etila



5.3. Efeito da razão A/E

Foi avaliado o efeito de mudanças na razão A/E na capacidade de solubilização do bio-óleo, mantendo as demais variáveis nas condições previamente definidas (razão B/D inicial de

5:5 em volume, n-octanol como álcool, concentração de éster em 0,48 M). O resultado é mostrado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Efeito da razão A/E na solubilização de bio-óleo no sistema empregando oleato de etila

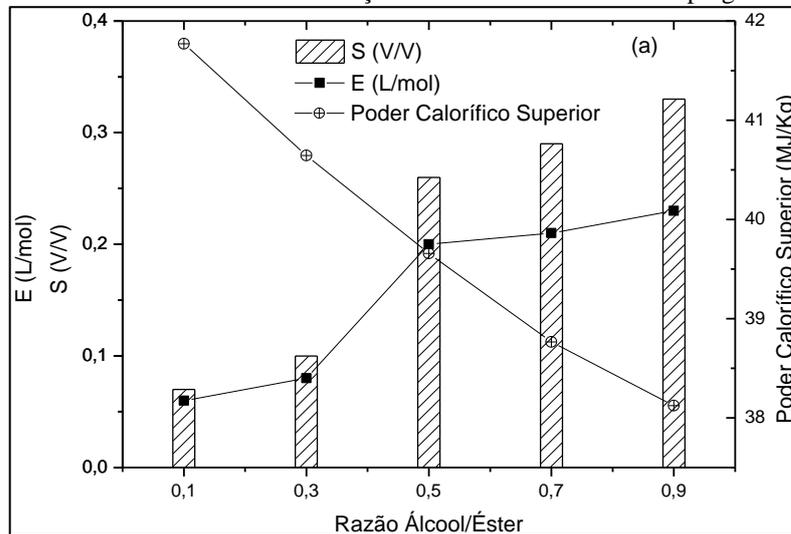
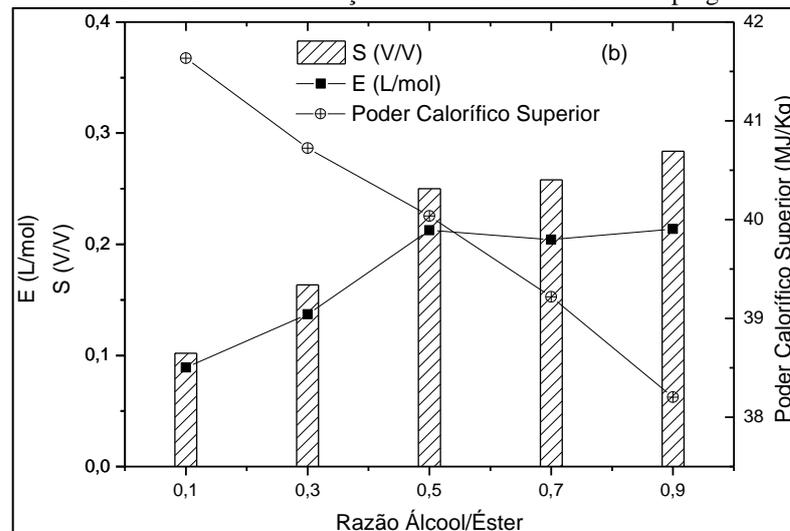


Figura 16 – Efeito da razão A/E na solubilização de bio-óleo no sistema empregando miristato de etila



Fonte: AUTORA (2022)

Os dados das Figuras 15 e 16 mostram que à medida que a razão A/E aumenta, a quantidade de bio-óleo solubilizado, bem como a eficiência do éster, aumenta, tendendo a se estabilizar para razões A/E superiores a 0,5 (mais facilmente perceptível para o sistema empregando miristato de etila). Observamos também que à medida que essa relação aumentava, o poder calorífico da mistura diminuiu, o que estava diretamente relacionado ao aumento do teor de álcool (n-octanol) nas misturas.

Com o intuito de manter a alta eficiência do surfactante sem afetar o poder calorífico da mistura, as condições mais favoráveis para a dissolução do bio-óleo nos sistemas avaliados

foram definidas como uma razão B/D de 5:5, razão A/E = 0,5, concentração de éster = 0,48 M e n-octanol como álcool, para os dois ésteres avaliados. Tais misturas foram devidamente preparadas e caracterizadas para fins de comparação de suas propriedades com o bio-óleo puro e o diesel.

5.4. Caracterização

Os resultados da caracterização das amostras são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 – Análise elementar (% massa) das amostras diesel, bio-óleo e microemulsões

| | C | H | O | N |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Bio-óleo | 45,75 | 8,67 | 43,85 | 1,73 |
| Diesel | 78,87 | 11,84 | 6,82 | 2,47 |
| Microemulsão (a) | 76,83 | 9,98 | 11,30 | 1,89 |
| Microemulsão (b) | 77,21 | 11,03 | 9,92 | 1,84 |

*A microemulsão (a) corresponde a mistura bio-óleo/diesel/oleato de etila e a microemulsão (b) corresponde a mistura bio-óleo/diesel/miristato de etila.

A análise elementar mostrou que, dentro da faixa de solubilidade avaliada, parâmetro S correspondendo aproximadamente 0,25 mL de bio-óleo por mL de diesel, as microemulsões bio-óleo/diesel exibiram uma composição semelhante à do diesel divergindo principalmente no teor de oxigênio, o que era de se esperar, tendo em vista a elevada concentração de oxigênio do bio-óleo.

Tabela 3 – Caracterização das amostras de diesel, bio-óleo e misturas bio-óleo/diesel

| | PCS (MJ/kg) | ρ (g/cm³) | ν (mm²/s) | pH | IV |
|-------------------------|--------------------|---|--|-----------|-----------|
| Bio-óleo | 18,27 | 1,1160 | 2,32 | 2,2 | 0,162 |
| Diesel | 45,44 | 0,8284 | 2,57 | 4,5 | 0,051 |
| Microemulsão (a) | 39,66 | 0,8751 | 3,52 | 2,8 | 0,063 |
| Microemulsão (b) | 40,04 | 0,8691 | 3,22 | 3,0 | 0,050 |

*A microemulsão (a) corresponde a mistura bio-óleo/diesel/oleato de etila e a microemulsão (b) corresponde a mistura bio-óleo/diesel/miristato de etila.

As demais propriedades avaliadas não sofreram alterações que indiquem um comprometimento do uso destas misturas em motores a diesel. Ademais, observou-se uma

diminuição do poder calorífico da mistura, o que era esperado devido ao baixo poder calorífico do bio-óleo, que é justificado pelo alto teor de oxigênio presente. Observou-se, também, que os valores das massas específica das microemulsões situaram-se levemente acima dos valores obtidos para o diesel, influenciadas diretamente pela presença do bio-óleo nesta fase. Já os valores de viscosidade cinemática das misturas são apenas ligeiramente superiores aos do diesel, fato que se justifica pela presença do octanol na composição das microemulsões. E em relação ao índice de viscosidade, quanto menor o seu valor, mais estável é a mistura, dessa forma, o valor obtido revela uma boa estabilidade para a microemulsão avaliada.

6 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados revelam que ésteres derivados de ácidos graxos podem ser utilizados como agentes estabilizantes em processos de solubilização de bio-óleo pirolítico em diesel visando seu emprego em motores a diesel.

Obtiveram-se misturas estáveis bio-óleo/diesel na razão em torno de 0,25 mL de bio-óleo por mL de diesel (valor obtido para o parâmetro S na fase microemulsionada avaliada). Dentre os álcoois estudados para facilitar a estabilização do sistema, o n-octanol foi o mais eficiente. Ademais, ambos os ésteres apresentaram maior efetividade a uma concentração de 0,48 M. A quantidade de bio-óleo solubilizado e a eficiência do éster, aumentaram juntamente com o aumento da razão álcool/éster, tendendo a se estabilizar para razões superiores a 0,5.

Quanto a caracterização das misturas, as propriedades não sofreram alterações que comprometessem um possível uso das misturas em motores a diesel.

É importante ressaltar que as propriedades das misturas obtidas ainda podem ser otimizadas, visto que as condições "ótimas" para o sistema foram definidas apenas em termos de parâmetros de otimização baseados exclusivamente na eficiência do éster 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 das misturas geradas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. 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.** 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.
- ASTM D4052-22. **Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2022. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4052>. Acesso em: 10 mai. 2022.
- ASTM D445- 21e1. **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2021. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D445>. Acesso em: 10 mai. 2022.
- 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. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4809>. Acesso em: 10 mai. 2022.
- BRIDGWATER, A. V. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.
- BRIDGWATER, A. V. **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook.** United Kingdom: CPL press, 2002. v. 2.
- BRIDGWATER, A. V. **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook.** United Kingdom: CPL press, 2005. v. 3.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.
- CAPRARIIS, B.; DE FILIPPIS, P.; PETRULLO, A.; SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. **Fuel**, v. 208, p. 618-625, 2017.
- 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.
- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 11, n. 6, p. 1056-1086, 2007.
- CHOTWICHEN, A.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol – diesel and butanol – diesel blends. **Fuel**, v. 88, p. 1618-1624, 2009.

COUHERT, C.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. M. Impact of torrefaction on syngas production from wood. **Fuel**, v. 88, p. 2286-2290, 2009.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G. D.; EGITO, E. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, p. 9-18, 2011.

DITTRICH, W. **Precisa gerar energia? Veja as vantagens da energia de biomassa**. XH-MAR Bethlehem, 2019. Disponível em: <https://xhmarbethlehem.com.br/blog/precisa-gerar-energia-veja-as-vantagens-da-energia-de-biomassa/>. Acesso em: 19 de jun. de 2022.

ELLIOTT, D. C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, 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. Rio de Janeiro, v. 6, n. 4, 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**, v. 87, n. 7, 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. São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 3, 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}O₂ nanoadditive. China. **Fuel Processing Technology**, 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, p. 4044-4098, 2006.

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

JIANG, X.; ELLIS N., Upgrading bio-oil through emulsification with biodiesel: mixture production. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1358-1364, 2010.

KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. **Fuel**, v. 86, p. 1053-1061, 2007.

LENG, L.; LI, H.; YUAN, X.; ZHOU, W.; HUANG, H. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review. **Energy**, v. 161, p. 214-232, 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, p. 746-757, 2016.

LUO, Z.; WANG, S.; LIAO, Y.; ZHOU, J.; GU, Y.; CEN, K. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 5, p. 455-462, 2004.

LU, Q.; LI, W.; ZHU, X. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, 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, p. 439-446, 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 A: General**, v. 407, n. 1-2, p. 1-19, 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.

NÓBREGA, G. A. S.; AMORIM, J. A.; PEGADO, R. M.; DANTAS NETO, A. A.; FILHO, O. C.; PAREDES, M. L. L. Utilização dos Modelos de Ronningsen e Eyring para avaliação da viscosidade de gel de fraturamento hidráulico. Campinas, **4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 2007.

OLIVEIRA, A. G. SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. São Paulo, **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.

REIJNDERS, L. Conditions for the sustainability of biomass based fuel use. **Energy Policy**, v. 34, n. 7, p. 863-876, 2006.

SILVA, E. J.; ZANIQUELLI, M. E. D.; LOH, W. Light-scattering investigation on microemulsion formation in mixtures of diesel oil (or hydrocarbons) + ethanol + additives. **Energy & fuels**, v. 21, n. 1, p. 222-226, 2007.

SIPILÄ, K.; KUOPPALA, E.; FAGERNÄS, L.; OASMAA, A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 103-113, 1998.

VENDERBOSCH, R. H.; PRINS, W. Fast pyrolysis technology development. **Biofuels, bioproducts and biorefining**, v. 4, n. 2, 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**, 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.

YAN, W.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VÁSQUEZ, V. R. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. **Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official**

Publication of the American Institute of Chemical Engineers, v. 28, n. 3, p. 435-440, 2009.

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.

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**, v. 154, p. 110-118, 2018.

ZHANG, L.; XU, C. C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy conversion and management**, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010.

ZHANG, Q.; 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.