

OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS GERADOS NA PIRÓLISE RÁPIDA DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E CAPIM ELEFANTE

Luís A. B. Cortez*, cortez@reitoria.unicamp.br, Juan M. M. Perez¹, José D. Rocha², Rodrigo A. Jordan³, Manuel Raul Peláez Samaniego¹, Henry R. M. Mesa¹

Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, Campinas-SP; Bioware Tecnologia, www.bioware.com.br, Campinas-SP; ²Embrapa, Parque Estação Biológica (PqEB), Av. W3 Norte (final), Brasília-DF; ³Faculdade de Engenharia Agrícola – UNICAMP, Campinas-SP.

Palavras Chave: resíduos de biomassa, pirólise, bio-óleo, esterificação ácida.

Introdução

Entre as fontes renováveis de energia destaca-se a biomassa, a partir da qual é possível produzir combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, além de insumos químicos de alto valor agregado, mediante a processos termoquímicos como a gasificação, a combustão, a pirólise, etc. Porém, o uso desses combustíveis precisa passar por uma adequação às máquinas e equipamentos térmicos que atualmente operam com combustíveis fósseis. Por outro lado, a otimização econômica dos processos e tecnologias de transformação da biomassa em combustíveis e insumos é um problema ainda não resolvido.

Como uma alternativa ao anteriormente exposto, neste trabalho apresenta-se o processo de obtenção do bio-flex (combustível similar ao biodiesel), produzido pelo processo de esterificação de Fischer, de bio-óleo e ácidos carboxílicos, resultantes da pirólise rápida de resíduos de biomassa lignocelulósica.

O bio-flex apresenta características físicas similares às do álcool, porém com maior poder calorífico, podendo representar de 30 a 60 % da energia da biomassa seca alimentada ao reator de pirólise.

Materiais e Métodos

Foi realizada a pirólise rápida de uma mistura de palha de cana-de-açúcar e capim elefante em reator de leito fluidizado com capacidade para processar 200 kg/h do material seco (12% umidade). Os produtos resultantes da pirólise desses materiais são: finos de carvão, extrato ácido e bio-óleo. A Planta de Pirólise Rápida (PPR-200) pertence a Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp.

O bio-óleo é o principal produto da pirólise rápida e pode atingir valores de até 75% em peso da biomassa inicial seca (Bridgewater & Peacocke, 2000; Szernick e Bridgewater, 2004), o que desperta interesse, em razão de seu potencial para substituir combustíveis derivados do petróleo e produtos químicos empregados na agroindústria e na indústria química.

O extrato ácido é uma mistura de ácidos carboxílicos, produzido durante o processo de separação do bio-óleo.

Seu rendimento é de 10 a 15% (base de peso) da biomassa alimentada no reator de pirólise.

No caso do bio-óleo bruto obtido com a pirólise, valores de propriedades críticas como: Poder Calorífico, viscosidade, estabilidade no tempo, pH, etc., ainda são muito diferentes quando comparadas com as que apresentam os derivados de petróleo (Garcia-Perez et. al, 2004). Por esse motivo, a grande quantidade de oxigênio e a presença de altas porcentagens de polímeros pesados, entre outros fatores, devem ser controladas com a finalidade de produzir um combustível compatível com os derivados de petróleo. Essa operação é conhecida como melhoramento do bio-óleo.

A tecnologia desenvolvida neste trabalho para o melhoramento do bio-óleo, consiste na separação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular contidos no bio-óleo da pirólise para a obtenção de um combustível líquido similar ao etanol, mediante a esterificação de Fischer em meio ácido desses ácidos carboxílicos.

O método de separação das frações dos ácidos carboxílicos, assim como o processo de esterificação para a obtenção de bio-flex é apresentado na Figura 1.

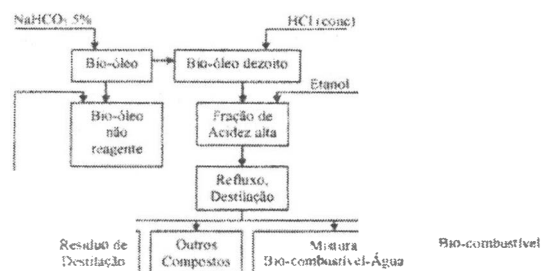


Figura 1. Preparação de biocombustíveis mediante a esterificação da fração de alta acidez do bio-óleo e de extrato ácido com etanol.

Uma determinada massa de bio-óleo faz-se reagir em solução de bicarbonato de sódio num reator de aço inoxidável de 5 litros de capacidade com agitação constante. À medida que a reação transcorre, acontece a liberação de gases, fato que provoca aumento do volume

total da mistura. Os critérios de dissolução total da fase solúvel do bio-óleo são: o desaparecimento das bolhas de gás da fase líquida e a mudança de seu pH até um valor maior que 7. A fase líquida (fração ácida) se separa por decantação, mediante a adição de ácido clorídrico ou sulfúrico, até que se alcance pH = 2.

Na neutralização, observam-se a liberação de gases e uma mudança na coloração da solução, de negra para amarela. A fração de elevada acidez do bio-óleo mistura-se com a mesma quantidade de álcool (etanol ou metanol), reflui por duas horas e, depois, é destilada, obtendo-se então três frações: biocombustíveis, mistura biocombustível-água, além de outros compostos e resíduos da destilação.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a composição química dos ésteres componentes do bio-flex assim como a massa equivalente. O balanço de massa apresentado foi realizado tomando como base a esterificação de 1 tonelada de bio-óleo. A massa total de ésteres (298,65 kg) representa aproximadamente 30% em massa de bio-óleo.

Tabela 1. Ésteres componentes do bio-flex após a esterificação dos ácidos carboxílicos de 1 tonelada de bio-óleo.

Ésteres	Rendimento (kg)
4-Pentenoic acid, ethyl ester	4.86
2-Butenoic acid, 2-methyl- ethyl ester	8.86
2-Pentenoic acid, ethyl ester	21.15
Benzoic acid, ethyl ester	5.60
Octanoic acid, ethyl ester	9.30
Benzoic acid, 4-methyl- ethyl ester	8.52
Benzoic acid, 4-hidroxy- ethyl ester	6.27
Hydrocinnamic acid, 4-hidroxy- ethyl ester	19.80
Hexadecanoic acid, ethyl ester	23.66
Octadecanoic acid, ethyl ester	8.53
Butanoic acid, ethyl ester	1.02
Acetic acid, ethyl ester	97.85
Formic acid, ethyl ester	83.23
TOTAL	298,65

Na Tabela 2 são mostrados os produtos obtidos da reação de esterificação em meio ácido entre uma fração ácida do bio-óleo e etanol.

Tabela 2. Rendimento dos produtos depois da reação de esterificação com etanol.

Produtos	Rendimento (g)	Massa (g)
Bio-combustível	25,32	16,96
Bio-combustível-água	3,44	2,29
Outros compostos	15,86	10,62
Resíduo de destilação	55,38	37,13

Um experimento similar se realizou com a mesma fração do bio-óleo, mas usando metanol na reação de esterificação. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Rendimento dos produtos depois da reação de esterificação com metanol.

Produtos	Rendimento %	Massa (g)
Bio-combustível	32,06	21,48
Bio-combustível-água	4,72	3,17
Outros compostos	13,30	8,91
Resíduo de destilação	49,92	33,44

Observando os resultados da Tabela 3 e comparando-os com os da Tabela 2, pode-se concluir que o uso do metanol na reação de esterificação incrementa ligeiramente os rendimentos dos produtos obtidos.

O Poder Calorífico Inferior (PCI) do bio-óleo resultou em 21,46 MJ/kg. No caso do bioflex, o PCI foi 31 MJ/kg, sendo superior ao PCI do etanol hidratado, que é de aproximadamente 26,38 MJ/kg.

Foram desenvolvidos testes preliminares para determinar as possibilidades de misturar o bioflex com combustíveis derivados do petróleo. Observou-se impossibilidade de misturar bioflex com diesel, e as porcentagens de mistura com gasolina tipo A foram baixas (até 3%). Quando utilizada a gasolina tipo C, conseguiu-se maior adição de bioflex. Das misturas bioflex-gasolina C, a de maior interesse resultou na denominada G90-B10 (90% de gasolina tipo C com 10% de bioflex), a qual foi utilizada nos ensaios em um motor-gerador elétrico de gasolina de 2 KVA.

Nesse motor foram avaliados e comparados: variação de potência com a carga aplicada, consumo de combustível, etc., quando usadas a mistura G90-B10, gasolina tipo A e gasolina tipo C. A carga aplicada durante os ensaios consistiu de um banco de resistências elétricas variáveis desde 200 W até 2000 W. A medição da potência elétrica gerada foi efetuada sob distintas condições de carga e diferentes regimes de rotação do eixo do motor. Os resultados mostraram que a potência gerada pelo gerador e o consumo de combustível do motor são similares quando usados os três combustíveis, fato que permite concluir que é tecnicamente viável o uso do bioflex misturado com gasolina C em proporções 10/90 em motores de ciclo Otto.

Agradecimentos

À Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp.
 À FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo.
 Ao Ministério de Minas e Energia.

Bibliografia

- Bridgewater, A. V.; Peacocke, G. V. C. **Fast pyrolysis process of biomass**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, p. 1-73, 2000.
- Bridgewater, A. V.; Szymick, S.; Pirkorz, J. **An overview of fast pyrolysis**. In: Process in Thermochemical biomass conversion. Blackwell Sciences Ltd., 2001, p. 997.
- Garcia-Perez, M.; Lapass, P.; Roy, C. **An overview of the potential use of bio-oils as fuels in advanced combustion systems**. STCBC, Victoria, British Columbia, Canada, 2004.
- Mesa-Pérez, J. M. **Crerios para a otimização e "scale-up" da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- Szymick, S.; Bridgewater, A. V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil**. Energy & Fuels, v.18, p.590-598, 2004.