Projeto de Iniciação Científica - PIBIC/CNPEM

Título: Avaliação da estabilidade de bio-óleos de lignina em diferentes condições de armazenamento

Pesquisador Responsável: **George Jackson de Moraes Rocha**

Unidade do CNPEM: **LNBR**

Introdução:

A lignina é uma macromolécula fenólica e representa a maior fonte de matéria-prima para produção de aromáticos de origem vegetal. Um dos processos utilizados para obtenção de compostos aromáticos monoméricos a partir da lignina é a despolimerização hidrotérmica. Na despolimerização, são geradas 3 frações: O bio-óleo, constituído idealmente por altos percentuais de fenólicos monoméricos. Os gases, formados com dioxido de carbono e água. E o char, formado por resíduo sólido com estabilidade térmica na temperatura reacional empregada.

O bio-óleo é composto por uma mistura de compostos polares, apolares e com distintos grupos funcionais (ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres etc.). Essa heterogeneidade adiciona complexidade tanto na parte analítica quanto na etapa de melhoramento desses aromáticos para bioprodutos. Essa heterogeneidade do bio-óleo também pode resultar em distintas reações secundárias (esterificação, homopolimerização, hidratação, oxidação, etc), durante o tempo de armazenamento, que ocasionam alterações de massa molar e nas classes de compostos majoritários (Hilten, et al., 2010).

Nesse contexto, tem-se a necessidade da avaliação da estabilidade do bio-óleo frente a distintos tipos de armazenamento das amostras. Estabilidade é monitorada pela caracterização físico-química para seleção das condições mais estáveis.

Estado da Arte:

A composição físico-química das amostras de bio-óleo são complexas, com a presença de mais de 100 tipos de compostos. A aplicação do bio-óleo requer a manutenção das propriedades físico-químicas iniciais durante o seu armazenamento. Dentre as alterações observadas na literatura tem-se o aumento da viscosidade ocasionada principalmente pela polimerização e aumento da massa molar dos fragmentos fenólicos.

A instabilidade estabilidade de armazenamento do bio-óleo refere-se à sua capacidade de manter as propriedades físicas e químicas originais durante o armazenamento em vários ambientes e condições.

A alteração da composição do bio-óleo durante o período de armazenamento pode resultar também em modificações na solubilidade dos componentes no meio, resultando em eventuais separações de fases.

Testes de envelhecimento acelerado são reportados na literatura como forma de avaliar as alterações físico-química decorrentes do período de armazenamento em curtos espaços de tempo. Meng et al., 2015, avaliou a estabilidade do bio-óleo por dois tipos de métodos de envelhecimento: 80 C por 24 horas e 25 C por 12 meses; e os resultados mostraram que a taxa de mudança das propriedades, como teor de ácido, teor de água, viscosidade e peso molecular, depende da forma de envelhecimento.

A limitação no armazenamento das amostras de bio-óleo pode ser contornada pelo emprego de atmosferas de gases inertes, solventes e antioxidantes.

Esse projeto visa avaliar e definir os melhores métodos para manutenção das propriedades físico-químicas iniciais do bio-óleo. Definição que será baseada no monitorando dos parâmetros como, viscosidade, massa molar, teor de água e pH.

Objetivos:

O objetivo geral do projeto é a avaliação de distintas estratégias para estabilidade do bio-óleo durante o armazenamento das amostras. Para atingir esse objetivo geral, descreve-se os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o bio-óleo logo após o processo de despolimerização quanto a viscosidade, massa molar, teor de água e pH. Adicionalmente poderão ser utilizadas quantificações dos compostos de maior abundância por CG/MS.
-Planejar e executar experimentos em laboratório para avaliação do armazenamento das amostras de bio-óleo em distintas atmosferas inertes, solventes orgânicos e antioxidantes.

Metodologia:

Os experimentos serão realizados inicialmente com três amostras de bio-óleo. Duas serão obtidas a partir de lignina proveniente do processo de etanol celulósico de bagaço de cana em 200°C, 90 min, 1:10 e 350°C, 90 min, 1:10. Uma amostra de bio-óleo sintético também será avaliada, composta por padrões sintéticos adquiridos de fontes comerciais. A seleção para compor a mistura sintética será baseada nos compostos majoritários identificados na condição 350°C, 90 min, 1:10. Condição essa com histórico de maior rendimento em compostos fenólicos monoméricos (Figura 2).

A avaliação das condições de armazenamento será conduzida inicialmente em atmosfera inerte. Serão empregados nitrogênio e argônio para troca de atmosfera das amostras.

Serão avaliados também a adição de antioxidante (BHT) e de solventes orgânicos como metanol, etanol e acetona.

Paralelamente uma amostra de bio-óleo sem adição de agentes estabilizadores será avaliada.

A propriedades físico-química das amostras de bio-óleo serão monitoradas por dois métodos distintos. O primeiro será realizado por envelhecimento em temperatura ambiente durante 12 meses de armazenamento. A amostragem será realizada a cada dois meses para o acompanhamento da viscosidade, teor de água, massa molar, pH e grupos funcionais por CG/MS. O segundo será realizado por envelhecimento acelerado em

temperatura de 80ºC, com acompanhamento dos mesmos parâmetros em curto espaço de tempo, a ser definido.

Caracterização Físico-química:

As amostras serão caracterizadas quanto ao seu conteúdo de água empregando-se um aparelho de Karl Fisher.

A acidez das amostras será acompanhada em um medidor de pH Mettler Toledo.

As medidas de viscosidade serão conduzidas por um viscosímetro capilar Cannon-Fenske 150.

As análises de distribuição de massa molar serão feitas por GPC/HPLC.

As análises de grupos funcionais, conteúdo de grupos carboxílicos e carbonila serão monitorados por CG/MS.

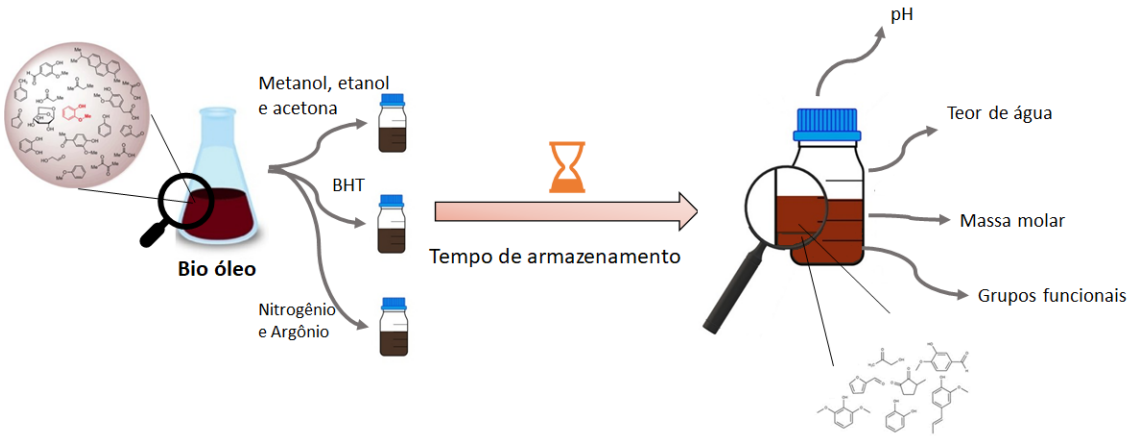

Figura 2. Fluxograma esquemático com etapas experimentais para extração avaliação do tempo de armazenamento das amostras de bio-óleo. Adaptado de Auersvald et al., 2020.

Referências:

Auersvald M., Mecek T., Schulzke T., Stas M., Simacek P., Influence of biomass type on the composition of bio-oils from ablative fast pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis. (150), 2020.

Black, S., Ferrell, J. R. Accelerated aging of fast pyrolysis bio-oil: a new method based on carbonyl titration. RSC advances, 17, 2020.

Cai W., Kang, N., Jang M.K., Sun C., Liu R., Luo Z.. Energy 186 (2019) 115882

Hilten R.N., Das K.C.. Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability. Fuel 2010; 89(10): 2741-2749.

Meng, J., Moore A., Tilotta D.C., Kelley S.S., Adhikari S., Park S.. Thermal and Storage Stability of Bio-Oil from Pyrolysis of Torrefied Wood. Energy Fuels 2015, 29, 8, 5117–5126.

Mostafazadeh A.K., Solomatnikova O., Drogui P., Tyagi R.D.. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. Biomass Convers Biorefinery 2018; 8(3): 739-773.