



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

TALITA PEDROSO QUESSADA

**OBTENÇÃO DE DERIVADOS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM
DE EUCALIPTO PARA AVALIAÇÃO COMO ADITIVO
OXIGENADO EM MISTURA
COM A GASOLINA**

Londrina
2011

TALITA PEDROSO QUESSADA

**OBTENÇÃO DE DERIVADOS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM
DE EUCALIPTO PARA AVALIAÇÃO COMO ADITIVO
OXIGENADO EM MISTURA COM A GASOLINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Londrina
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Q5o Quessada, Talita Pedroso.

Obtenção de derivados do bio-óleo de serragem de eucalipto para avaliação como aditivo oxigenado em mistura com a gasolina / Talita Pedroso Quessada. - Londrina, 2011.
60 f. : il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011.
Inclui bibliografia.

1. Química orgânica - Teses. 2. Biocombustíveis - Teses. 3. Resíduos como combustíveis - Teses. 4. Biomassa - Teses. 5. Abastecimento de combustível - Aditivos - Teses. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 547

TALITA PEDROSO QUESSADA

**OBTENÇÃO DE DERIVADOS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE
EUCALIPTO PARA AVALIAÇÃO COMO ADITIVO OXIGENADO EM
MISTURA COM A GASOLINA**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química, da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Orientador Dra. Carmen Luisa Barbosa
Guedes
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Dionísio Borsato
UEL – Londrina – PR

Dr. José Dilcio Rocha
EMBRAPA – Londrina – PR

Londrina, 09 de maio de 2011.

A Deus, aos meus pais Waldomiro e Mindôca!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus

... por me dar força nos momentos difíceis e a certeza de que tudo terminaria bem. Meus pais

... pelo amor, carinho e atenção.

A minha orientadora Professora Dra. Carmen L. B. Guedes

... pelos ensinamentos, companheirismo, amizade, pelos sorrisos sinceros, pelas broncas merecidas, pela paciência e acima de tudo pelo carinho e compreensão ao longo destes anos de grande valor. A Caren M. Cortez

... por toda ajuda na parte experimental, por toda discussão de resultados, pelo bom humor e principalmente pela amizade. A BLOWARE Tecnologia

... pelo bio-óleo utilizado no trabalho, pelas horas de aprendizados que tive na empresa e pelos amigos que fiz, em especial ao Dilcio e ao Juan. A todos os amigos do LAFLURPE Caryna, Fernanda, Lucia, Matheus, Jonathan, Ana Carolina, Ana Paula, Grasielle e Beatriz.

... pelas conversas, companheirismo, ensinamentos, risos (vários risos), pelos cuidados e dedicada amizade por mim, pelas danças que só o Matheus sabe fazer, valeu "florzinhas e xuxus". A Bruna

... pela amizade, pelas horas de estudos, pelas noites em claro, por agüentar minha chatice e meus ataques de raivas sem reclamar, obrigada B!. A Milena, a agregada mais do laboratório que existe

... pela amizade, bom humor, bons conselhos e boa conversa, em suas próprias palavras "thank you, xuxu!". A Flavia Zanutto

... por horas de conversas, muitas regadas a uma alegria contagiante, mas principalmente obrigada por me socorrer, a você meu muito mais que um obrigado. Ao técnico Giancarlo

... por toda a paciência em ir buscar uma vidraria lá na almoxarifado, por se virar em mil pra arrumar a bomba de vácuo e por agüentar umas broncas quando a culpa era nossa, por sua amizade e dedicação, obrigada.

Ao Professor Dionísio Borsato

... pelo carinho, pela amizade, por deixar eu usar o laboratório dele e tentar me "roubar" da Carmen, por sempre acreditar em mim e por me ensinar muito.

Ao Professor Eduardo Di Mauro

... pelas horas de discussão que me proporcionou um grande ensinamento sobre RPE, pela paciência em me receber sempre que precisava, pela amizade e atenção a mim oferecida.

Aos professores e funcionários da UEL

... pelos ensinamentos, conversas, por toda ajuda e disposição para resolver problemas.

As minhas amigas Jéssica Carolina, Juliana Liporacci, Kelly Spacino e Silvia Castro

... por poder contar com vocês sempre, por sempre me fazerem rir quando eu estava

mal e por simplesmente serem companheiras fieis, amos vocês!

Gostaria também de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram

para o desenvolvimento desse trabalho

... a todos os meus mais sinceros sentimentos.

"A criatividade consiste em ver o que todo mundo vê e pensar o que ninguém pensou".

Szent Gyorgi - Nobel de Química

QUESSADA, Talita Pedroso. **Obtenção de derivados do bio-óleo de serragem de eucalipto para avaliação como aditivo oxigenado em mistura com a gasolina.** 2011, 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. 2011.

RESUMO

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis que representam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo. No entanto, esses combustíveis não apresentam caráter renovável, como o uso de processos para produção de combustíveis líquidos alternativos a partir de biomassa lignocelulósica. O bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias aromáticas, mono e polinucleares, de natureza fenólica e ácida, podendo ser fonte de fenol petroquímico, bem como um aditivo para combustíveis fósseis ou substitutivos do óleo combustível. Este trabalho tem como objetivo agregar valor ao bio-óleo obtido por pirólise rápida (Processo Bioware) a partir de resíduos agroindustriais (serragem da madeira de eucalipto), avaliando as possibilidades técnicas do uso de seus derivados como aditivo oxigenado para gasolina. O bio-óleo obtido pelo processo Bioware foi dissolvido em álcool etílico, filtrado e submetido a esterificação de Fischer. O produto foi destilado e denominado Bioflex 2. Foram preparadas misturas contendo gasolina A, bioflex 2 e álcool etílico anidro combustível (AEAC) em diferentes proporções. O Bioflex 2 foi adicionado a gasolina A nas proporções de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 % (v/v) em mistura com o álcool etílico anidro combustível (AEAC) na proporção de 24, 23, 20, 15, 10 e 5%, respectivamente. De acordo com os resultados dos ensaios físico-químicos estabelecidos pela ANP, o Bioflex 2 apresentou características semelhantes ao álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Não foram detectadas alterações no teor alcoólico das amostras de gasolina contendo AEAC e Bioflex 2. As curvas de destilação assim como os parâmetros da destilação das amostras de gasolina contendo Bioflex 2 e AEAC, apresentaram valores dentro dos limites especificados pela ANP. Quanto a corrosividade ao cobre, apenas a amostra de gasolina contendo 20% de Bioflex 2 e 5% de AEAC não atendem a especificação para a gasolina comercial. A octanagem da gasolina com 15 e 20% de Bioflex 2 em mistura com 10 e 5% de AEAC apresentaram valores MON abaixo do requerido para comercialização da gasolina, porém, as demais misturas se enquadram na legislação brasileira. A adição do Bioflex 2 na gasolina não aumenta a geração de resíduos da combustão.

Palavras-chave: Biomassa. Pirólise. Biocombustível. Resíduo agroindustrial.

QUESSADA, Talita Pedroso. **Obtaining bio-oil derived from eucalyptus sawdust for evaluation as oxygenate additive blended with gasoline.** 2011. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

Energy production in the 20th century was dominated by fossil fuels which still represent in the early 21st century, some 80% of all energy produced in the world. However, these fuels do not have renewable character, like the use of processes for production of alternative liquid fuels from lignocellulosic biomass. The bio-oil is a complex mixture of aromatics, mono- and polynuclear and phenolic acid, phenol may be a source of petrochemicals, as well as a fuel additive or substitute fossil fuel oil. This paper aims to add value to the bio-oil obtained by fast pyrolysis (Case Bioware) from organic residues (sawdust of eucalyptus wood), evaluating the technical possibilities of the use of derivatives as an additive to oxygenate gasoline. The bio-oil obtained by the Bioware was dissolved in ethanol, filtered and subjected to Fischer esterification. The product was distilled and called Bioflex 2. Mixtures containing gasoline, Bioflex 2 and anhydrous ethyl alcohol fuel in different proportions. The Bioflex 2 was added to gasoline in proportions of 1, 2, 5, 10, 15 and 20% (v/v) mixture with anhydrous ethyl alcohol fuel at a ratio of 24, 23, 20, 15, 10 and 5% respectively. According to the results of physic-chemical established by the National Petroleum Agency- Brazil, the Bioflex 2 showed similar characteristics to hydrous ethanol marketed in Brazil. No changes were detected in the alcoholic content of gasoline samples containing anhydrous ethyl alcohol and Bioflex 2. The distillation curves and parameters of the distillation of gasoline samples containing Bioflex 2 and anhydrous ethyl alcohol showed values within the range specified by the National Petroleum Agency- Brazil. As for corrosion to copper, only the sample of gasoline containing 20% Bioflex 2 and 5% of anhydrous ethyl alcohol does not meet the specification for gasoline in Brazil. The values MON octane number of the gasoline with 15 and 20% Bioflex 2 in mixture with 10 and 5% anhydrous ethyl alcohol were lower than the gasoline required commercially. However, the other mixtures not fall on the Brazilian legislation. The addition of Bioflex 2 in gasoline does not increase the generation of waste combustion.

Key words: Biomass. Pyrolysis. Biofuel. Waste agroindustrial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Celulósica da madeira de eucalipto, polímeros de glicose (CARDOSO, 2004)	17
Figura 2 – Estrutura da hemicelulose, polímero de polissacarídeos, constituinte da hemicelulose (CARDOSO, 2009).....	17
Figura 3 – Estrutura proposta da Lignina de Eucalipto. (CARDOSO, 2004, 2009).....	18
Figura 4 – Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica	26
Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva	27
Figura 6 – (a) Sistema para agitação e solubilização do bio-óleo em álcool etílico. (b) Sistema para filtração.....	27
Figura 7 – Sistema para esterificação de ácidos orgânicos do bio-óleo	28
Figura 8 – Sistema para destilação fracionada do bio-óleo após esterificação.....	28
Figura 9 – Esquema estrutural para a lignina da madeira moída de <i>Eucalyptus grandis</i> (PILÓ-VELOSO et al., 1993).....	34
Figura 10 – Unidades ou espécies químicas constituintes da lignina (adaptado de PILÓ-VELOSO et al., 1993; SALIBA et al., 2001).....	35
Figura 11 – Principais estruturas que apresentam carbonila, presentes na lignina (adaptado de SALIBA et al., 2001)	36
Figura 12 – Espectro de RPE da serragem de eucalipto	37
Figura 13 – Micrografia estrutural da serragem de eucalipto	38
Figura 14 – Espectros de EDS das energias de emissões de raio-X da serragem de eucalipto	38
Figura 15 – (A) Espectro de absorção no infravermelho do Bioflex 2. (B) Espectro de absorção no infravermelho do bio-óleo e carvão obtido da pirólise de serragem de eucalipto (MARTINS et al., 2007).....	42
Figura 16 – Espectros de absorção molecular por UV-Vis de solução alcoólica de bio-óleo e solução fenólica (MARTINS et al., 2007).....	44

Figura 17 – Espectros de fluorescência de bio-óleo em álcool etílico (1:1 m/m) e bioflex 2 (fração de bio-óleo esterificada e destilada a 74 ± 1 °C).....	44
Figura 18 – Espectros de absorção no infravermelho da gasolina A e da gasolina A em mistura com 5% de AEAC e 20% de Bioflex 2 (v/v).....	47
Figura 19 – Curvas de destilação da gasolina tipo C e da gasolina tipo A contendo a mistura de AEAC com Bioflex 2	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da madeira do eucalipto	20
Tabela 2 – Compostos químicos identificados por CG/EM da madeira de eucalipto	21
Tabela 3 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com álcool etílico anidro combustível (AEAC) e biocombustível derivado do bio-óleo.....	30
Tabela 4 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com gasolina A.....	31
Tabela 5 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com gasolina A.....	31
Tabela 6 – Misturas de gasolina padrão tipo A + álcool etílico anidro combustível (AEAC) + Biocombustível derivados do bio-óleo.....	32
Tabela 7 – Energia de emissão de raios-X dos elementos e quantidade relativa aparente da serragem do eucalipto	40
Tabela 8 – Remoção de finos de carvão do bio-óleo	41
Tabela 9 – Caracterização de constituintes do Bioflex 2 por FT-IR.....	43
Tabela 10 – Ensaio físico-químicos realizados com o Bioflex 2, AEAC e AEHC.....	45
Tabela 11 – Ligações características na gasolina A por FTIR.....	47
Tabela 12 – Ligações características do AEAC e/ou Bioflex 2 na gasolina A por FTIR	48
Tabela 13 - Massa específica da gasolina A em mistura com Bioflex 2 e AEAC.....	49
Tabela 14 – Parâmetros obtidos nos ensaios de destilação da gasolina comercial e gasolina tipo A contendo AEAC em mistura com Bioflex 2.....	51
Tabela 15 – Teor de álcool e componentes polares oxigenados na gasolina contendo mistura de AEAC e Bioflex 2.....	52
Tabela 16 – Determinação da corrosividade da gasolina contendo AEAC e Bioflex 2.....	53
Tabela 17 – Número de octanas e índice antidetonante determinado para a gasolina contendo AEAC e Bioflex 2	55

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	BIOMASSA.....	15
1.1.1	Pirólise	23
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	26
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA SUBMETIDA AO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA.....	26
3.1.1	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	26
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
3.2	TRATAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA	27
3.2.1	Solubilização e Filtração do Bio-óleo	27
3.2.2	Esterificação de Ácidos Orgânicos do Bio-óleo	28
3.2.3	Destilação Fracionada do Bio-óleo após Esterificação	28
3.3	ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS E FÍSICO-QUÍMICAS	29
3.3.1	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	29
3.3.2	Espectroscopia de Fluorescência	29
3.3.3	Ensaio Físico-Químico	29
3.3.3.1	Condutividade	29
3.3.3.2	Massa específica	30
3.3.3.3	Potencial hidrogeniônico	30
3.3.3.4	Teor de umidade	30
3.4	ANÁLISES DE DERIVADOS DO BIO-ÓLEO EM MISTURA COM GASOLINA	30
3.4.1	Preparo das Misturas	30
3.5	ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MISTURAS DE GASOLINA COM BIOCOMBUSTÍVEIS	32

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS NA SERRAGEM DE EUCALIPTO	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICRO-ESTRUTURAL DA SERRAGEM DE EUCALIPTO.....	38
4.3	REMOÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO E ESTERIFICAÇÃO DO BIO-ÓLEO	40
4.4	ENSAIOS COMPARATIVOS DO BIOFLEX 2 COM O ALCOOL COMBUSTÍVEL	45
4.5	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES DE GASOLINA A COM BIOFLEX 2.....	46
4.6	ANÁLISE NO INFRAVERMELHO DA MISTURA DE GASOLINA A COM AEAC E BIOFLEX 2.....	46
4.7	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE GASOLINA ADITIVADA COM A MISTURA DE AEAC E BIOFLEX 2.....	48
	CONCLUSÕES	56
	BIBLIOGRAFIA	57

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais decorridos da liberação do CO₂ da queima de combustíveis e a necessidade de diminuir a dependência mundial em relação aos combustíveis fósseis, por serem esses combustíveis a origem de uma parte importante das emissões de CO₂, geram a necessidade de desenvolver um sistema de utilização de energia mais sustentável (PELÁEZ-SAMANIEGO, 2007).

A sustentabilidade energética está se tornando uma necessidade global, visando a utilização dos recursos energéticos a nível mundial. Os recursos energéticos, sejam renováveis ou não-renováveis, são obtidos a partir do meio ambiente e os resíduos dos processos para obtenção de energia, geralmente, são lançados para o mesmo. A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas e a aplicação de recursos renováveis como a biomassa para produção de energia é cada vez mais indispensável (DOBELE *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; TOKLU *et al.*, 2010).

Graças à uma grande biodiversidade encontrada no território brasileiro, o Brasil dispõe de diversas variedades de resíduos agrícolas e agro-industriais cujo bioprocessamento seria de grande interesse. As fontes de energia renováveis, como a biomassa lignocelulósica, têm papel fundamental no contexto energético, ambiental e sócio-econômico. Em consideração do esgotamento das reservas naturais de combustíveis fósseis e o aquecimento global, grande atenção tem sido atraída para o aproveitamento da biomassa no mundo. As vantagens de ser neutra em relação a liberação de CO₂, com baixo teor de enxofre, torna a biomassa uma escolha dominante para a substituição dos combustíveis fósseis (DENG *et al.*, 2008; GUEDES *et al.*, 2010; MAHINPEY *et al.*, 2009; RAMOS, 2010).

Como uma das mais importantes fontes de energia renováveis, a biomassa é candidata a desempenhar um papel importante na redução das emissões de CO₂. A biomassa é uma das maiores reserva de energia no mundo, porém seu uso tradicional não-sustentável e de baixa eficiência de conversão, não perdurará por muito mais tempo (DENG *et al.*, 2008; FAAIJ *et al.*, 2005; MAHINPEY *et al.*, 2009).

O aproveitamento energético dos resíduos lignocelulósico pode ser feito convertendo os componentes da biomassa em gases combustíveis, no processo de gaseificação, ou através da queima direta, na combustão. O processo

de pirólise transforma a biomassa em produtos passíveis de geração de energia. Sendo que as inovações através da descoberta científica é um componente necessário do avanço social e econômico para garantir a sustentabilidade energética (CRITTENDEN e WHITE, 2010; RESENDE, 2003; ROCHA, 2004).

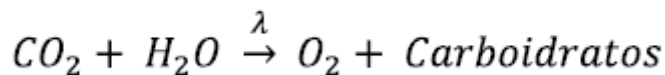
1.1 BIOMASSA

A utilização da biomassa para fins energéticos é tão antiga quanto à própria história da civilização. Ela é usada tradicionalmente de forma primitiva, não sustentável, pelas populações carentes, empregando a biomassa como fonte primária de energia, onde de maneira ilegal derrubam as árvores para utilizarem no aquecimento de ambientes e cozinhar, esse uso desenfreado causa desmatamento e degradação do solo. Vale ressaltar que a produção de biomassa na América do Sul é maior do que no continente Europeu, esse fato é favorável pela questão climática. No século 19, a biomassa representava 85% do consumo mundial de energia, ela era praticamente a única forma de energia usada pelo homem, e ainda hoje é utilizada como um combustível (CARIOCA e LA ARORA, 1984; GIANNAKOPOULOU *et al.*, 2010; GOLDEMBERG, 2009).

A biomassa é uma fonte de energia renovável e possivelmente uma promissora fonte de energia para a produção de calor, eletricidade e combustíveis líquidos. Sua utilização ganhou especial interesse nos últimos anos devido à diminuição progressiva dos combustíveis fósseis convencionais. A energia da biomassa pode ser uma alternativa importante em um futuro abastecimento de energias mais sustentáveis (DEMIRBAS *et al.*, 2009; GIANNAKOPOULOU *et al.*, 2010).

Apesar de a biomassa ser a quarta maior fonte de energia no mundo, e contribui de forma significativa para o balanço energético nacional o seu real potencial não foi ainda devidamente avaliado. Todos os anos, bilhões de toneladas de biomassa decompõe na natureza sem qualquer controle. A tecnologia de energia de biomassa é uma das tecnologias-chave para reduzir as emissões de CO₂. Esse combustível pode contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa devido à queima de combustíveis fósseis proveniente de veículos automotivos (GOH *et al.*, 2010; HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2010; HIGO e DOWAKI, 2010; MALICO e BAPTISTA, 2009).

A origem da energia química contida na biomassa é o Sol, sendo a fotossíntese o processo pelo qual os seres vivos formam as moléculas orgânicas contidas na biomassa. De uma forma simplificada, pode dizer-se que a fotossíntese é a combinação do dióxido de carbono, CO₂, atmosférico com água, H₂O, e energia radiativa para produzir oxigênio, O₂, e carboidratos (ANEEL, 2008; NOLA *et al.*, 2010; ROUPPOLO *et al.*, 2010):

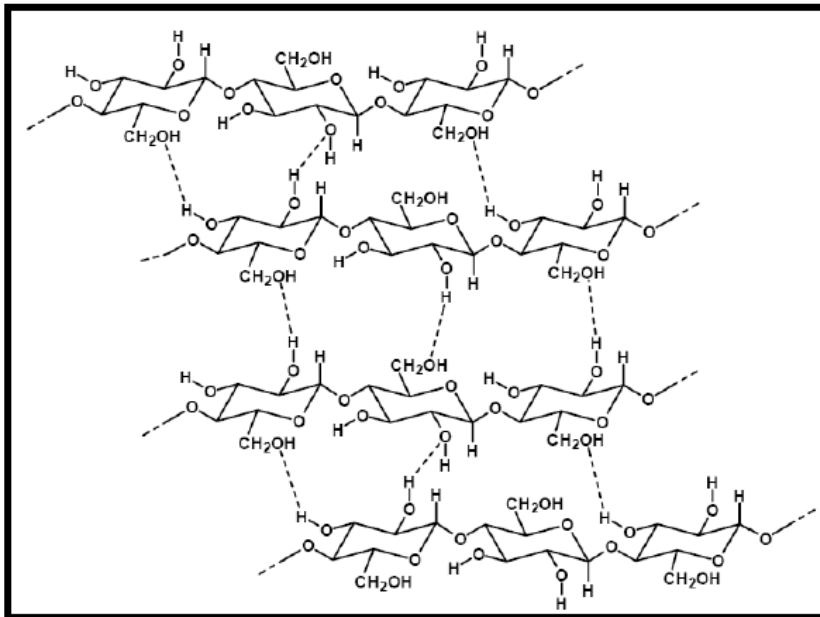


A biomassa é uma forma indireta de energia solar. A energia solar é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos. A utilização da biomassa como fonte de energia renovável a fim de aproveitar esses carboidratos como combustível, traz benefícios para o ambiente (ANEEL, 2008; NOLA *et al.*, 2010; ROUPPOLO *et al.*, 2010).

A biomassa consiste em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significantes de espécies inorgânicas. Os principais constituintes moleculares da biomassa são hemicelulose, celulose e lignina (GUEDES *et al.*, 2010).

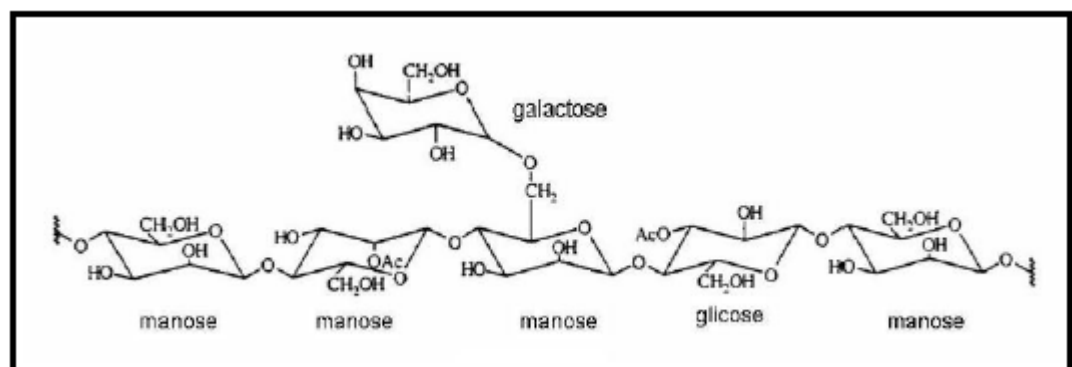
A Celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7 000 e 10 000, é o principal componente da madeira, classificado como um homopolissacarídeo linear de (3-D-glicopiranosose (Figura 1) (CARDOSO, 2004; RESENDE, 2003).

Figura 1 – Estrutura Celulósica da madeira de eucalipto, polímeros de glicose (CARDOSO, 2004)



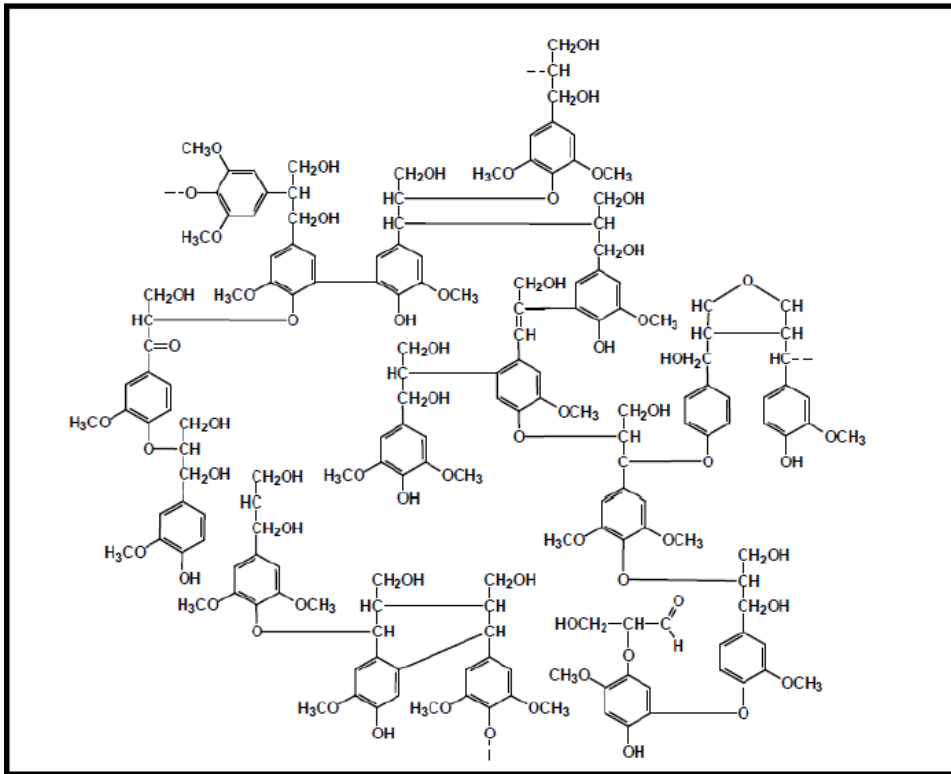
As hemiceluloses são um conjunto de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses, pentoses e ácido glicurônico. possuem baixos graus de polimerização (50 - 300) e são facilmente hidrolisáveis, classificada como heteropolissacarídeos. As estruturas que compõem a hemicelulose são mostradas na Figura 2 (CARDOSO, 2004, 2009; RESENDE, 2003).

Figura 2 – Estrutura da hemicelulose, polímero de polissacarídeos, constituinte da hemicelulose (CARDOSO, 2009).



As ligninas são polímeros fenólicos de alto peso molecular formado por diferentes ligações inter cruzadas e amorfos. Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química. A estrutura da lignina é mostrada na Figura 3 (CARDOSO, 2004; RESENDE, 2003).

Figura 3 – Estrutura proposta da Lignina de Eupaliptu. (CARDOSO, 2004, 2009).



Do ponto de vista energético, biomassa refere-se a todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica proveniente do reino animal e vegetal que pode ser utilizada na produção de energia. As mais importantes fontes de energia de biomassa são madeira e resíduos de madeira, culturas agrícolas e seus subprodutos, resíduos sólidos urbanos, resíduos animais, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas. Levando em conta que o conteúdo energético da biomassa não é dos mais elevados, quando comparado ao petróleo, faz-se necessário que os processos de utilização apresentem elevados rendimentos. A biomassa pode ser convertida em formas úteis de produtos de energia utilizando diferentes processos (ANEEL, 2008; CARIOCA e LA ARORA, 1984; DEMIRBAS *et al.*, 2009; MALICO e BAPTISTA, 2009; SAXENA *et al.*, 2008).

A biomassa é geralmente queimada diretamente, apesar da baixa eficiência de conversão de energia deste método. A biomassa pode ser convertida em formas úteis de produtos de energia utilizando diferentes processos. Os fatores que influenciam a escolha do processo são: tipo e quantidade de matérias-primas de biomassa. As diferentes vias para a conversão de biomassa são (HAYKIRI-ACMA e YAMAN, 2010; SAXENA *et al.*, 2008):

- i) conversão termo-química;
- ii) conversão bioquímica/biológica;
- iii) a extração mecânica.

Na conversão termo-química existem:

(a) combustão: é a queima de biomassa no ar, ou seja, a combustão é um processo adotado em todo o mundo a fim de obter energias como o calor, energia mecânica ou eletricidade, convertendo a energia química armazenada na biomassa pela queima direta. A combustão de biomassa produz gases quentes na faixa de temperatura de 800-1000°C. A combustão, em geral, é viável apenas para a biomassa com teor de umidade inferior a 50%, caso contrário, a biomassa tem que ser pré-secada (SAXENA *et al.*, 2008).

(b) Gaseificação: é a conversão de biomassa em uma mistura de gás combustível pela oxidação parcial da biomassa em temperaturas elevadas, tipicamente na faixa de 800-900°C. O gás de baixo poder calorífico produzido pode ser utilizado diretamente como combustível para turbinas a gás e motores a gás. A maioria dos métodos de gaseificação de biomassa tem como função a produção de gás combustível ou gás de síntese. (SAXENA *et al.*, 2008).

(c) Pirólise: é a conversão de biomassa em frações de líquidos, sólidos e gasosos, por aquecimento a biomassa, na ausência de ar com temperatura em torno de 500°C. Além de produtos gasosos, a pirólise produz um produto líquido chamado bio-óleo, que é a base de vários processos para o desenvolvimento dos combustíveis de energia e produtos químicos diversos. Reação de pirólise é uma reação endotérmica como mencionado a seguir (SAXENA *et al.*, 2008):

$$\text{biomassa} + \text{energia} \rightarrow \text{bio-óleo} + \text{gás} + \text{carvão}$$

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirólisado devido à proporção dos componentes que o constituem (ROCHA, 2004).

A produção de biomassa no mundo é de aproximadamente 146 milhões de toneladas por ano, sendo a maior parte originária de cultivos agrícolas e florestais. No Brasil, existe cerca de 6,5 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo que 4,26 milhões de hectares são plantados com eucalipto. A madeira de eucalipto é fonte dominante de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo. O gênero *Eucalyptus* se apresenta como um dos mais

importantes para produção de madeira em árvores de rápido crescimento. Os resíduos da indústria florestal são usados na quase totalidade como energéticos. A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente (BARBOSA *et al.*, 2008; CARDOSO, 2004; COUTO, 2009; DEMIRBAS, 2001).

A área mundial de plantio de eucalipto tem aumentado rapidamente nas últimas duas décadas para cerca de 19 milhões de hectares. A maioria dessas plantações são cultivadas em ciclos curtos, de cerca de 15 anos ou menos, para produzir toras para produtos de papel de celulose. O eucalipto é classificado como planta de madeira dura (angiosperma), sua madeira tem-se prestado a uma série de finalidades. A madeira de eucalipto possui uma composição química heterogênea, constituindo-se principalmente de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina em uma proporção aproximada de 5:2:3. (CARDOSO, 2004; FORRESTER *et al.*, 2010; NUNES *et al.*, 2010).

A madeira de eucalipto apresenta 40% de celulose, 20% de hemicelulose e 30% de lignina, considerando base seca livre de cinzas, é classificada como planta de madeira dura e apresenta poder calorífico de aproximado de 4.340 kcal kg⁻¹. Apresenta uma quantidade de carbono e oxigênio elevada em sua composição (tabela 1) (CARDOSO, 2004, 2009; NUNES *et al.*, 2010).

Tabela 1 – Composição química da madeira do eucalipto.

Propriedade	Elemento/Substância Química	Porcentagens (%)
Análise Elementar	Carbono	49,00
	Hidrogênio	5,87
	Nitrogênio	0,30
	Oxigênio	43,83
	Enxofre	0,01
Carboidratos	Hemiceluloses	20,50
	Celuloses	51,71
	Ligninas	27,20

Fonte: CARDOSO, 2009

Esses elementos químicos presentes na madeira de eucalipto estão distribuídos em oito compostos que derivam de carboidratos, doze de lignina guaiacil, quinze de lignina siringil e um derivado de lignina modificada conforme a tabela 2 (NUNES et al., 2010).

Tabela 2 – Compostos químicos identificados por CG/EM da madeira de eucalipto.

Pico	Principais fragmentos (m/z)	Compostos	Tipo*
1	55, 68	n.i.*	-
2	55, 70, 86	n.i.	-
3	60	Ácido acético	C
4	73, 74	3-hidroxiopropanal	C
5	58, 57	Butanodial	C
6	95, 96, 67	2-furfuraldeido	C
7	55, 84	(5H)-furan-2-ona	C
	55, 98, 69	2,3-di-hidro-5-metilfuran-2-ona	
8	114, 58, 57	5,6-di-hidro-4-hidroxi-(2H)-piran-2-ona	C
9	112, 55, 69	2-hidroxi-3-metilciclopenten-1-ona	C
10	109, 124, 81	Guaiacol	LG
11	138, 123, 95	4-metilguaiacol	LG
12	137, 152, 122	4-etilguaiacol	LG
13	140, 125, 97	3-metoxicatecol	LM

Tabela 2 – Compostos químicos identificados por CG/EM da madeira de eucalipto (continuação).

Pico	Principais fragmentos (m/z)	Compostos	Tipo*
14	150, 135, 77	4-vinilguaiacol	LG
15	154, 139, 96	Siringol	LS
16	154, 139, 111	3,4-dimetoxifenol	LS
17	164, 149, 131	Eugenol	LG
18	164, 149, 77	<i>cis</i> -isoeugenol	LG
19	151, 152, 109	Vanilina	LG
20	164, 149, 131	<i>trans</i> -isoeugenol	LG
21	168, 153, 125	4-metilsiringol	LS
22	153, 168	n.i.	-
23	137, 166, 122	Homovanilina	LG
	151, 166, 123	Acetoguaiacona	
24	166, 151, 123	4-hidroxi-3-metoxiacetofenona	LG
25	167, 182	4-etilsiringol	LS
26	137, 180, 122	Guaiacilcetona	LG
27	180, 165, 137	4-vinilsiringol	LS
28	194, 179, 167	4-alilsiringol	LS
29	167, 196, 123	4-propilsiringol	LS
30	194, 91, 119	<i>cis</i> -4-propenilsiringol	LS
-	60, 73, 57	Levoglicosano	C
31	182, 181, 167	Siringaldeido	LS
32	194, 91, 179	<i>trans</i> -4-propenilsiringol	LS
33	167, 196	Homosiringaldeido	LS
34	181, 196, 153	Acetosiringona	LS
35	178, 135, 147	Coniferaldeido	LG
36	167, 210	Siringilcetona	LS
37	181, 210, 182	Propiosiringona	LS
38	208, 165, 137	Sinapaldeido	LS

* n.i. – não identificado; C - carboidrato; LG – lignina guaiacil; LS – lignina siringil; LM – lignina modificada (NUNES *et al.*, 2011)

No Brasil, aproximadamente 0,62 milhões t/a de serragem são descartadas a céu aberto, provocando danos ao meio ambiente, principalmente a cursos d'água e mananciais. A utilização da serragem como energético requer soluções criativas que devem levar em conta não somente os aspectos econômicos, mas também os ambientais. A serragem, pouco adequada à geração de energia,

dado seu alto teor de umidade, que dificulta a sua utilização na produção de calor e/ou vapor de processo, possui também o problema da sua granulometria, a serragem também não pode ser aproveitada como fertilizante por que apresenta baixo teor de nitrogênio, que dificulta a degradação microbiológica (CARDOSO, 2004; MARTINS *et al.*, 2007).

1.1.1 Pirólise

A pirólise é um processo de oxidação-redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para resultar em moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, etc. A pirólise da biomassa lignocelulósica é definida como a decomposição térmica desse material orgânico em uma atmosfera livre ou parcialmente livre de oxigênio. A pirólise é um processo termoquímico no qual a temperatura geralmente varia de 400° C a 800° C. Esse processo gera produtos sólidos, líquido e gasoso, gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros considerados, como temperatura final (DENG *et al.*, 2008; FAAIJ *et al.*, 2005; MAHINPEY *et al.*, 2009; MOENS *et al.*, 2009; ROCHA *et al.*, 2004).

O principal objetivo da pirólise é a obtenção de produtos com maior eficiência energética. Pirólise é um processo termoquímico que converte a biomassa diretamente em biocombustíveis líquidos. O resíduo, que é um material sólido (carvão), tem um valor médio de aquecimento, enquanto os gases têm um valor de aquecimento baixo a médio. Eles contêm a energia suficiente para suprir a demanda energética da planta de conversão de biomassa (FAAIJ *et al.*, 2005; GIANNAKOPOULOU *et al.*, 2010; MAHINPEY *et al.*, 2009).

O processo de pirólise rápida tem como características o curto tempo de residência para vapores que se formam dentro do reator, as altas taxas de aquecimento, os altos coeficientes de transferência de calor e a temperatura relativamente baixa da fonte de aquecimento. Quando a biomassa é aquecida, ocorre a degradação térmica, por meio da ruptura das ligações dos componentes orgânicos (ligações C-C), e a formação de ligações C-O (FAAIJ *et al.*, 2005; PELÁEZ-SAMANIEGO, 2007).

A pirólise rápida apresenta um alto rendimento do produto líquido denominado bio-óleo e sua aplicação depende da qualidade do óleo pirolítico, atualmente é mais comumente usado em motores estacionários, como combustível na geração de energia. Sua alta viscosidade e corrosividade exigem mudanças significativas para uso em motores automotivos. Esses biocombustíveis líquidos em geral demonstram menores valores de pH, oxigênio e maior teor de água, alta viscosidade e alta densidade. Portanto, vários problemas podem ocorrer quando são utilizados em motores, tais como a eficiência de combustão e corrosão pobres. (GIANNAKOPOULOU *et al.*, 2010; MAHINPEY *et al.*, 2009; MOENS *et al.*, 2009; XIONG *et al.*, 2009).

O bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa é uma mistura complexa de compostos orgânicos, o qual, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como um petróleo de origem vegetal (ROCHA *et al.*, 2004).

Atualmente o maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está direcionado para a obtenção de produtos líquidos, devido à elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo.

A conversão de biomassa lignocelulósica em combustível se tornou prioridade mundial para a produção de energia renovável. O grande desafio na busca de combustíveis renováveis que possa substituir o petróleo no futuro é enorme. Os produtos oriundos do processo de pirólise da biomassa apresentam grandes expectativas para se tornar esses combustíveis alternativos (CZERNIK e BRIDGWATER, 2005; GÍRIO *et al.*, 2010; GOH *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Agregar valor ao bio-óleo obtido por pirólise rápida (Processo Bioware)(MESA et al, 2003) a partir de resíduos agroindustriais (serragem da madeira de eucalipto), avaliando as possibilidades técnicas do uso de seus derivados como aditivo oxigenado para combustível fóssil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Tratar o bio-óleo pirolítico para remoção dos finos de carvão por filtração a vácuo;

Obter derivados do bio-óleo pirolítico através da esterificação de Fischer;

Avaliar as características físico-químicas de derivados do bio-óleo comparando àquelas do álcool combustível;

Verificar a estabilidade das misturas de gasolina com o álcool combustível e os derivados do bio-óleo;

Avaliar o desempenho dos derivados do bio-óleo como aditivo oxigenado para a gasolina.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O bio-óleo utilizado nesse trabalho foi produzido pela empresa Bioware Tecnologia com sede em Campinas, SP. A tecnologia do processo (MESA *et al.*, 2003) consiste num reator de leito fluidizado (areia) operou em regime de pirólise rápida (~ 500 °C).

A biomassa utilizada para a produção do bio-óleo foi a serragem da madeira de *Eucalyptus* cuja composição aproximada é: 40% de celulose, 20% de hemicelulose e 30% de lignina (NUNES *et al.*, 2011).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA SUBMETIDA AO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA

3.1.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram obtidos em equipamento da marca JEOL modelo JES-PE-3X (Figura 4) operando em Banda-X (~ 9 GHz) com potência de irradiação da microonda igual a 10 mW e amplitude de modulação do campo magnético igual a 20 Gauss. Foi utilizado MgO:Mn^{2+} como marcador de campo magnético. A amostra foi analisada em tubo de quartzo com 4 mm de diâmetro interno.

Figura 4 – Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica.



3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV-EDS) foi utilizada para caracterização micro-estrutural da serragem de eucalipto. As imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 da Oxford Instruments (figura 5). Para obtenção das imagens a amostra foi recoberta com um filme fino de ouro (Bal-Tec SCD 050 Sputter Caster).

Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva.



3.2 TRATAMENTO DO BIO-ÓLEO OBTIDO NO PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA

3.2.1 Solubilização e Filtração do Bio-óleo

O bio-óleo obtido por pirólise rápida (Processo Bioware) foi solubilizado em álcool etílico P.A. (1:1 m/m) e filtrado a vácuo (figura 6) para remoção dos finos de carvão.

Figura 6 – (a) Sistema para agitação e solubilização do bio-óleo em álcool etílico. (b) Sistema para filtração.



3.2.2 Esterificação de Ácidos Orgânicos do Bio-óleo

O filtrado bio-óleo/álcool etílico foi colocado em balão de fundo chato (500 mL) com três bocas sob aquecimento na faixa entre 60 e 70 °C, agitação magnética e refluxo durante duas horas. Na boca central do balão foi acoplado o condensador Allihn, em uma das bocas laterais o termômetro e na outra um escape com sílica gel (Figura 7).

Figura 7 – Sistema para esterificação de ácidos orgânicos do bio-óleo.



3.2.3 Destilação Fracionada do Bio-óleo Após Esterificação

O bio-óleo após esterificação (100 mL) foi submetido à destilação fracionada em balão de fundo redondo (500 mL) acoplado, através de uma cabeça de destilação tipo torneira, a um condensador de Liebig (300 mm) conectado a um frasco coletor (Figura 8).

Figura 8 – Sistema para destilação fracionada do bio-óleo após esterificação.



3.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

3.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A fração leve destilada do bio-óleo após esterificação foi analisada por espectroscopia de absorção no infravermelho em equipamento Shimadzu FTIR-8300. O espectro de transmitância foi registrado entre 4000 e 400 cm^{-1} a partir de um filme depositado entre placas de NaCl.

3.3.2 Espectroscopia de Fluorescência

O bio-óleo e as frações destiladas do bio-óleo após esterificação foi analisada por espectroscopia de fluorescência em equipamento SHIMADZU RF-5301PC na modalidade sincronismo de monocromadores de excitação e emissão (AA, = 20 nm). Os espectros foram registrados com varredura de 250 a 750 nm. O bio-óleo foi diluído em etanol 1:1.000; 1:10.000 e 1:100.000 v/v

3.3.3 Ensaios Físico-Químicos

A fração leve destilada do bio-óleo após esterificação foi analisada com base nas Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) através dos ensaios definidos pela Resolução ANP n°. 36, de 6.12.2005 - DOU 7.12.2005 especificados para álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC).

3.3.3.1 Condutividade

O ensaio de condutividade foi realizado em um condutímetro MS Tecnopon Mod. Mca - 100 a 20 °C de acordo com a norma ABNT NBR 10547 (Álcool etílico -Determinação da condutividade elétrica) e ASTM D 1125 (*Electrical conductivity and resistivity of water*) utilizando uma solução padrão de 13,32 mS/m a 25 °C.

3.3.3.2 Massa específica

A massa específica foi determinada em um densímetro imerso em 500 mL de amostra. A determinação do °INPM foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 5995 (Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas).

3.3.3.3 Potencial hidrogeniônico

A determinação do potencial hidrogeniônico (pH) foi realizada em um potenciômetro (Digimed modelo DM-20) com eletrodo combinado de platina, segundo a norma ABNT - NBR 10891 - Álcool Etílico Hidratado - Determinação do pH.

3.3.3.4 Teor de umidade

O teor de água foi determinado em titulador (*Quimis Q349-2*) com eletrodo padrão de Platina (*Quimis, modelo SK01*) pelo método *Karl Fischer*.

3.4 ANÁLISES DE DERIVADOS DO BIO-ÓLEO EM MISTURA COM GASOLINA

3.4.1 Preparo das Misturas

Foram preparadas misturas contendo álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e álcool etílico anidro combustível (AEAC) em diferentes proporções de derivados do bio-óleo (tabela 3).

Tabela 3 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com álcool etílico anidro combustível (AEAC) e biocombustível derivado do bio-óleo.

Biocombustível derivado do bio-óleo		% AEAC ou % AEHC
99%		1
98%	+	2
95%	+	5
90%	+	10
85%	+	15
80%	+	20

Tabela 3 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com álcool etílico anidro combustível (AEAC) e biocombustível derivado do bio-óleo (*continuação*).

Biocombustível derivado do bio-óleo		% AEAC ou % AEHC
70%	+	30
60%	+	40
50%	+	50
60%	+	60
70%	+	70
20%	+	80
10%	+	90

Foram preparadas misturas contendo gasolina A e derivados do bio-óleo, conforme tabela 4. Baseou-se na proporção máxima de adição de AEAC na gasolina A, como parâmetro para adição do biocombustível na gasolina A, assim o máximo adicionado foi de 25% de derivados de bio-óleo.

Tabela 4 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com gasolina A.

Combustível fóssil	Biocombustível derivado do bio-óleo
Gasolina A	1%
Gasolina A	2%
Gasolina A	5%
Gasolina A	10%
Gasolina A	15%
Gasolina A	20%
Gasolina A	25%

Foram preparadas misturas contendo gasolina C e derivados do bio-óleo, conforme tabela 5, as proporções utilizadas foram às mesmas da mistura com gasolina A, somente para confirmar a solubilidade do biocombustível.

Tabela 5 – Misturas de biocombustível derivados do bio-óleo com gasolina A.

Combustível fóssil	Biocombustível derivado do bio-óleo
Gasolina C	1%
Gasolina C	2%
Gasolina C	5%
Gasolina C	10%
Gasolina C	15%
Gasolina C	20%
Gasolina C	25%

Foram preparadas misturas contendo gasolina A, derivados do bio-óleo e álcool etílico anidro combustível (AEAC) conforme tabela 4, seguindo a Resolução nº 1, de 01 de janeiro de 2010 do MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, que estabelece a adição de 25% de AEAC na gasolina A.

Tabela 6 – Misturas de gasolina padrão tipo A + álcool etílico anidro combustível (AEAC) + Biocombustível derivados do bio-óleo.

Amostras	Combustível fóssil		% AEAC		Biocombustível derivado do bio-óleo
GAB1	Gasolina A				
GAB2	Gasolina A	+	25%		
GAB3	Gasolina A	+	24%	+	1%
GAB4	Gasolina A	+	23%	+	2%
GAB5	Gasolina A	+	20%	+	5%
GAB6	Gasolina A	+	15%	+	10%
GAB7	Gasolina A	+	10%	+	15%
GAB8	Gasolina A	+	5%	+	20%

3.5 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS DAS MISTURAS DE GASOLINA COM BIOCOMBUSTÍVEIS

Os ensaios físico-químicos das misturas de gasolina A com álcool etílico e biocombustível derivado do bio-óleo foram realizados de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e/ou *American Society for Testing and Materials* (ASTM) em conformidade com a portaria ANP nº. 309 de 27/12/2001 (DOU de 28/12/01) para combustíveis fósseis aditivados com biocombustível.

Foram realizados ensaios para verificar o aspecto e a cor do combustível de acordo com o padrão geral das gasolinas - amarelo claro ou incolor.

A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a ABNT NBR 7148 (Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa °API - Método do Densímetro).

O ensaio de destilação foi realizado seguindo as normas ABNT NBR-9619 (Produtos de Petróleo - Determinação da Faixa de Destilação).

O teor de álcool foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR-13992 (Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível).

O ensaio de corrosividade ao cobre foi realizado de acordo com a ASTM D 130 (Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test).

Os ensaios para determinação do número de octano motor - MON, número de octano pesquisa - RON, assim como, o índice antidetonante - IAD foram realizados utilizando um analisador portátil (*portable octane analyzer*) de acordo com a ASTM D2699/D2700 (*Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais componentes e as condições de processamento da biomassa atribuem papel importante na distribuição e nas propriedades dos produtos resultantes do processo de termo-conversão (PELÁEZ-SAMANIEGO, 2007).

O bio-óleo é uma mistura complexa de estruturas derivadas, principalmente, da lignina (figura 9); são substâncias aromáticas, mono e polinucleares (figura 10), de natureza fenólica e ácida (figura 11), podendo ser fonte de fenol petroquímico, bem como um aditivo para o diesel ou substitutivo do óleo combustível (SALIBA *et al.*, 2001).

Figura 9 – Esquema estrutural para a lignina da madeira moída de *Eucalyptus grandis* (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993).

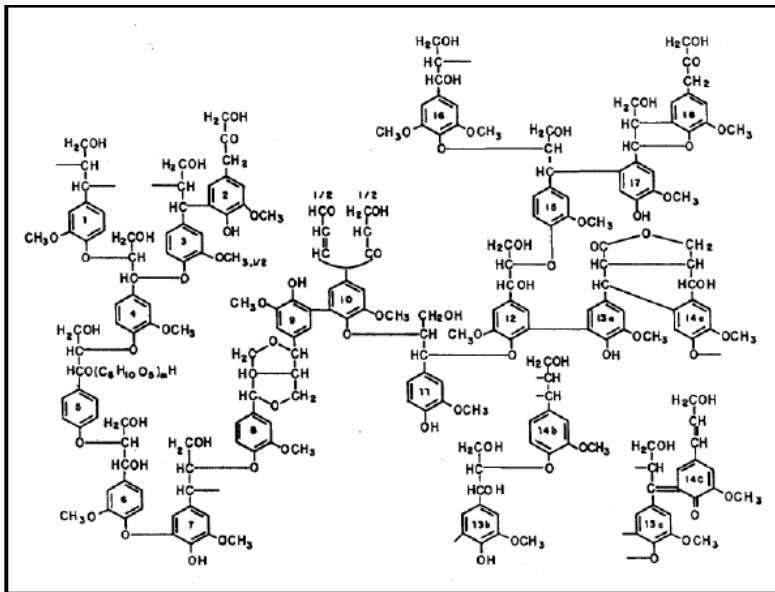


Figura 10 – Unidades ou espécies químicas constituintes da lignina (adaptado de PILÓ- VELOSO et al., 1993; SALIBA et al., 2001).

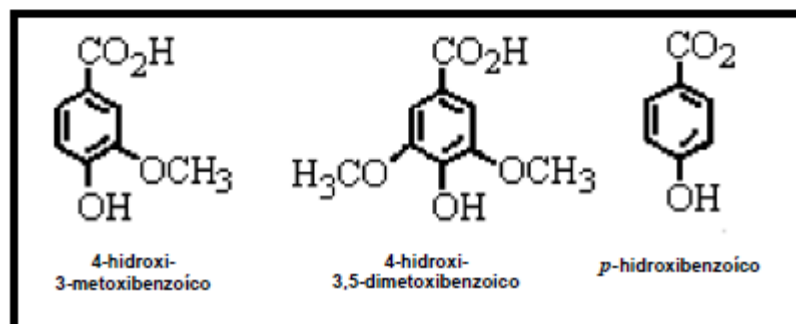
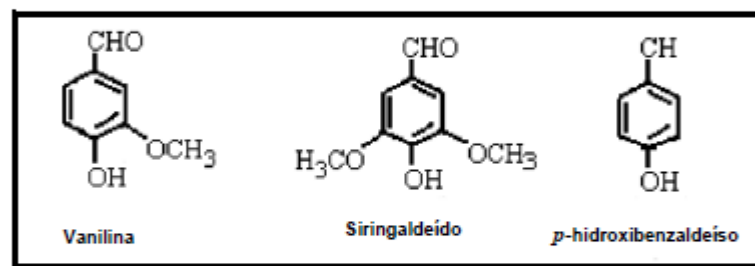
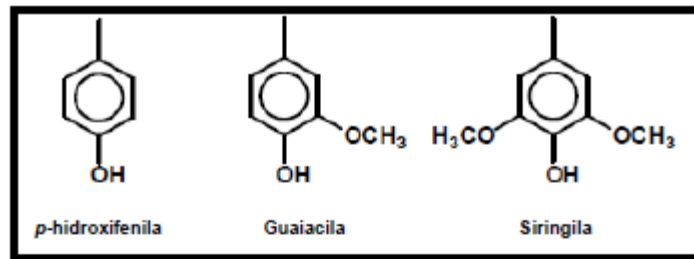
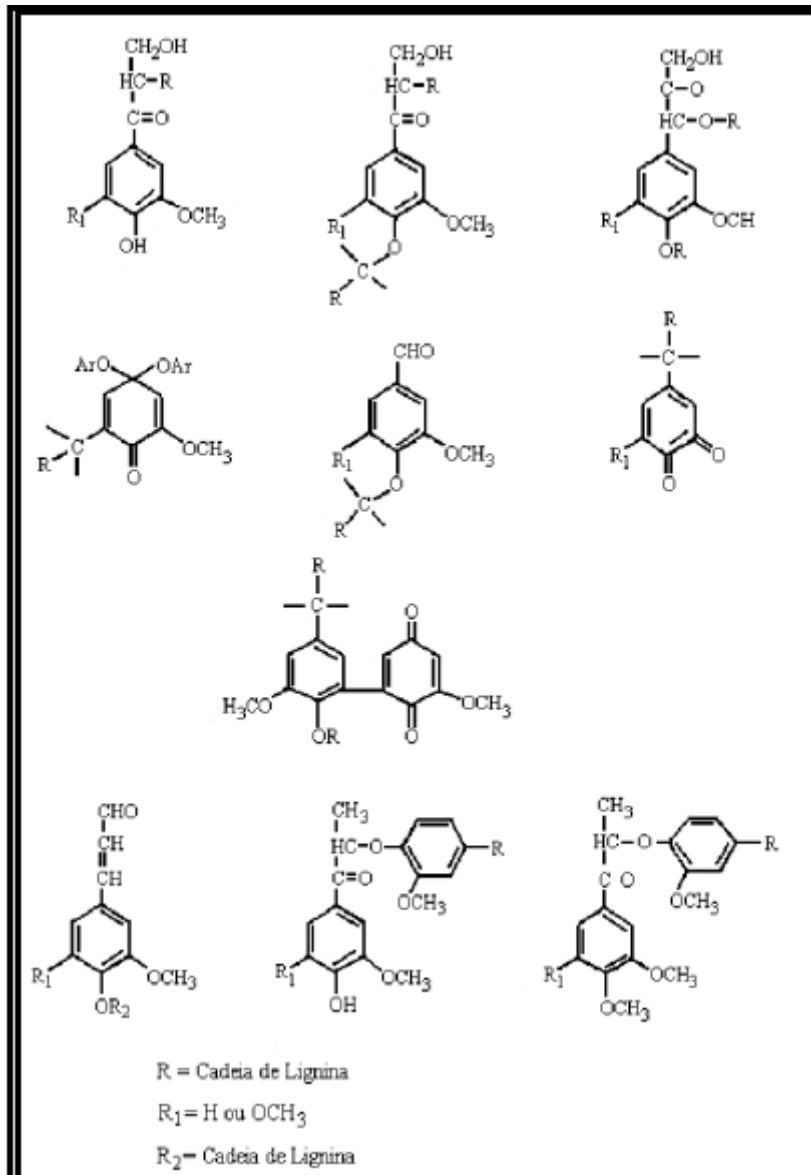


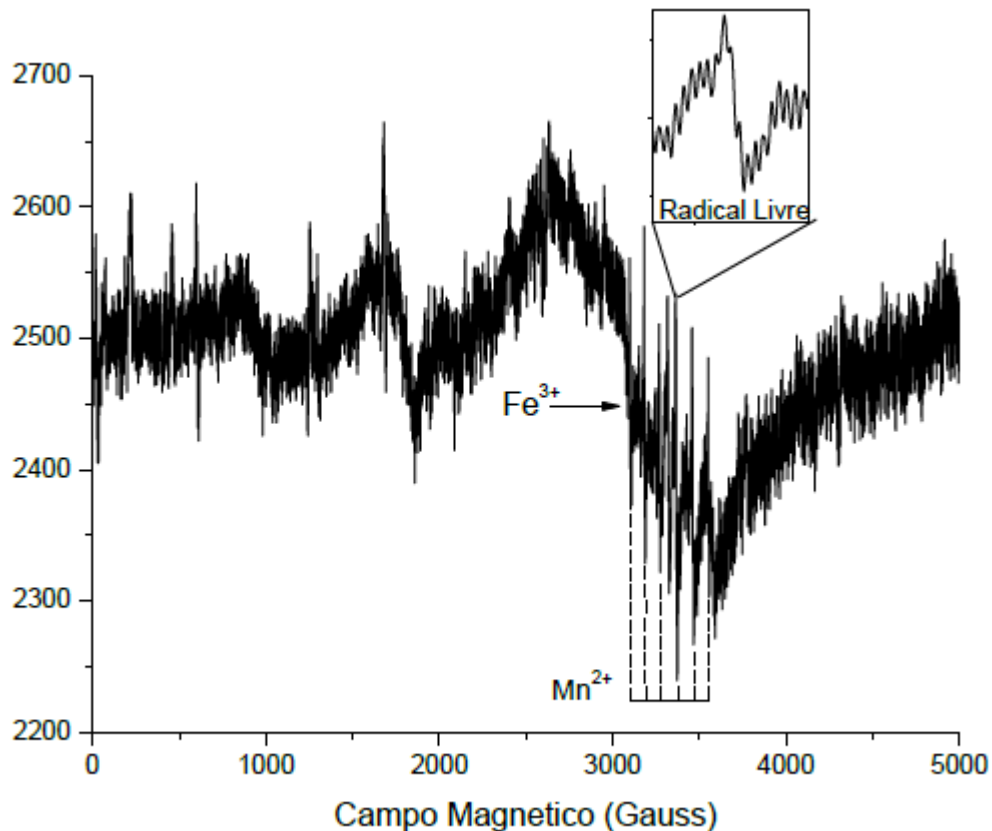
Figura 11 – Principais estruturas que apresentam carbonila, presentes na lignina (adaptado de SALIBA et al., 2001).



4.1 CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS NA SERRAGEM DE EUCALIPTO

A serragem de eucalipto mostrou dois sinais de RPE (Figura 12). Um deles referente ao íon Fe³⁺ e o outro radical livre orgânico. As linhas correspondentes ao íon Mn²⁺ no espectro de RPE são do marcador de campo magnético (MgO:Mn²⁺) utilizado como referência.

Figura 12 – Espectro de RPE da serragem de eucalipto



O sinal correspondente ao íon de ferro com fator $g \sim 2,1$ característico de Fe_2O_3 (óxido de ferro) e $\text{FeO}(\text{OH})$ (óxido de ferro hidratado) é semelhante ao encontrado por Siqueira *et al.* (2011), respectivamente. O sinal de Fe^{3+} obtido por Guedes *et al.* (2003) no espectro de EPR de petróleo brasileiro (fator $g = 2,16 \pm 0,01$) foi atribuído a Fe^{3+} em Fe_2O_3 de areia incorporada ao óleo bruto extraído em plataforma marítima. Vários relatos também descrevem sinais semelhantes, atribuindo este mesmo sinal de Fe^{3+} a FeOOH (hidroperóxido de ferro). Os parâmetros determinados para o sinal de RPE do radical livre na serragem de eucalipto, fator $g=2,003$ e $AH \sim 5$ Gauss estão próximos aos valores determinados para o sinal de radical livre em petróleo brasileiro (fator $g=2,0045 \pm 0,0001$ e $AH \sim 4,5$ Gauss) por Guedes *et al.* (2003).

O valor de g determinado para o radical livre na biomassa sugere a presença de radicais fenóxi, ou seja, radical parcialmente localizado em sistemas aromáticos devido ao oxigênio na estrutura molecular. Radicais deste tipo são produzidos a partir de compostos hidroxifenólicos encontrados na lignina. O fator g é sensível a vizinhança química do elétron desemparelhado que tem a natureza de

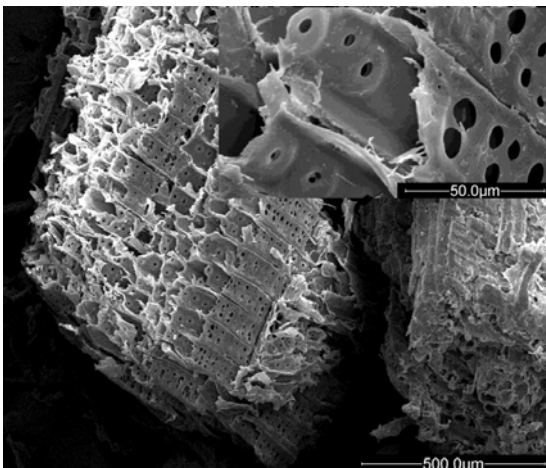
uma mistura de radicais livres. Estes radicais estão associados a sistemas n não-localizados, estabilizados por ressonância em centros poliaromáticos. Os valores de g são dependentes do teor de heteroátomo (N, O e S) e a fração de carbono aromático. Guedes *et al.* (2006) analisando petróleo árabe e petróleo colombiano por RPE encontraram sinais de radical livre, cujos valores foram de $g = 2,0033 \pm 0,0001$ e $g = 2,0030 \pm 0,0001$, respectivamente.

As larguras de linha calculadas para os sinais de radicais livres no petróleo árabe ($AH = 5,2$ Gauss) e no petróleo colombiano ($AH = 5,3$) foram, semelhantes aos valores encontrados para a biomassa aqui estudada ($AH \sim 5$). Na serragem de eucalipto, assim como no petróleo, há provavelmente inúmeros radicais quimicamente distintos, e cada um destes radicais diferentes também têm uma variedade de ambientes químicos e conformações, de tal forma que a variação na largura de linha não é simplesmente devido a uma variedade de radicais, mas também à distribuição destes radicais na estrutura correspondente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICRO-ESTRUTURAL DA SERRAGEM DE EUCALIPTO

Foram registradas imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da parede celular da serragem de eucalipto (Figura 13). A biomassa é composta por uma parede celular porosa, constituída pelos chamados vasos de xilema, isto é, uma grande concentração de vasos condutores que resultam na elevada porosidade. A parede celular (esclerênquima) pode ser definida como de grossa espessura.

Figura 13 – Micrografia estrutural da serragem de eucalipto.



No espectro de microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV-EDS) (Figura 14) aparecem os elementos químicos presentes na biomassa, onde foram detectados carbono (C), oxigênio (O), cálcio (Ca), alumínio (Al), sódio (Na), silício (Si), potássio (K), ferro (Fe) e manganês (Mn) determinados pela energia da emissão de raios X característicos. Essas energias são detectadas a partir da energia emitida da retirada dos elétrons das camadas mais profunda dos átomos (K, L e M), os valores obtidos foram comparados com os valores tabelado a fim de determinar qual elemento químico representa a energia (Tabela 7). As porcentagens relativas foram detectadas através do software *INCA* do próprio equipamento. A determinação do percentual de cada elemento é relativa, determinada pela integração da área do pico.

Figura 14 – Espectros de EDS das energias de emissões de raio-X da serragem de eucalipto.

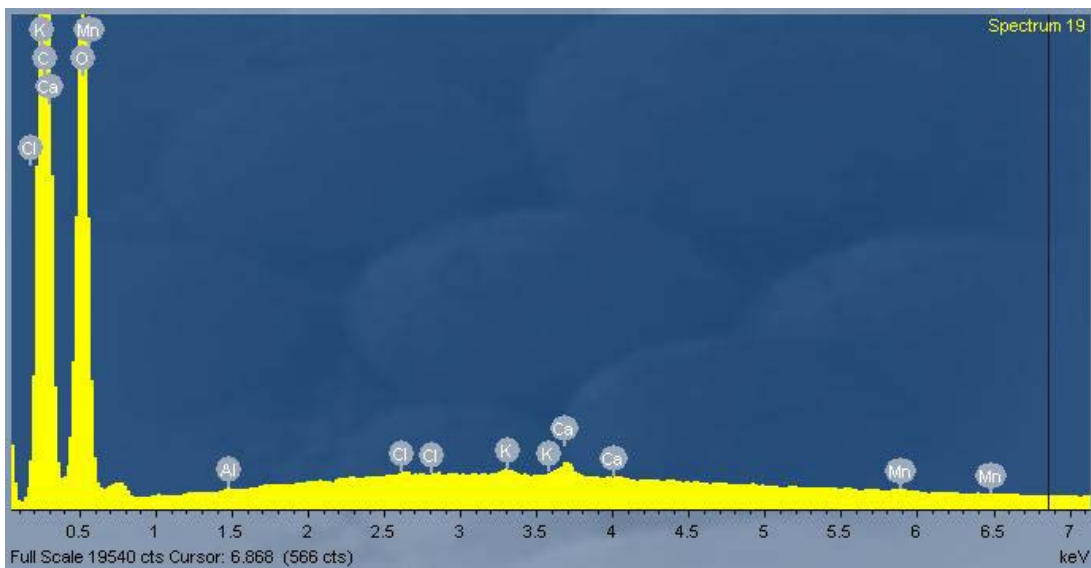


Tabela 7 – Energia de emissão de raios-X dos elementos e quantidade relativa aparente da serragem do eucalipto

Elementos Químicos	Símbolos	Raio-X (keV)	Raio-X (keV) tabelado	Principal linha de emissão	%Quantidade Relativa
Carbono	C	0,275	0,277	K_{α}	$52,78 \pm 0,16$
Oxigênio	O	0,520	0,525	K_{α}	$46,14 \pm 0,16$
Alumínio	Al	1,480	1,486	K_{α}	$0,82 \pm 0,01$
Sódio	Na	1,000	1,041	K_{α}	$0,12 \pm 0,01$
Silício	Si	1,700	1,739	K_{α}	$0,05 \pm 0,01$
Magnésio	Mn	0,635	0,639	L_{α}	$0,04 \pm 0,01$
		5,890	5,894	K_{α}	
		6,480	6,489	K_{β}	
Cálcio	Ca	0,340	0,341	L_{α}	$0,03 \pm 0,01$
		3,690	3,690	K_{α}	
		4,010	4,012	K_{β}	
Potássio	K	3,300	3,312	K_{α}	$0,02 \pm 0,01$
		3,580	3,589	K_{β}	
Ferro	Fe	0,700	0,705	L_{α}	$0,01 \pm 0,01$
		6,390	6,698	K_{α}	

4.3 REMOÇÃO DOS FINOS DE CARVÃO E ESTERIFICAÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo obtido por pirólise rápida (Processo Bioware) da serragem de eucalipto foi solubilizado em álcool etílico em três proporções distintas para facilitar a remoção dos finos de carvão provenientes do processo termoquímico de conversão da biomassa (Tabela 8). Observou-se que a relação 1:1 m/m de bio-óleo/álcool etílico foi a mais indicada para a filtração, pois foi aquela que permitiu maior remoção dos finos de carvão, os quais interferem de forma negativa na avaliação do bio-óleo para uso "em" ou "como" combustível líquido.

Tabela 8 – Remoção de finos de carvão do bio-óleo.

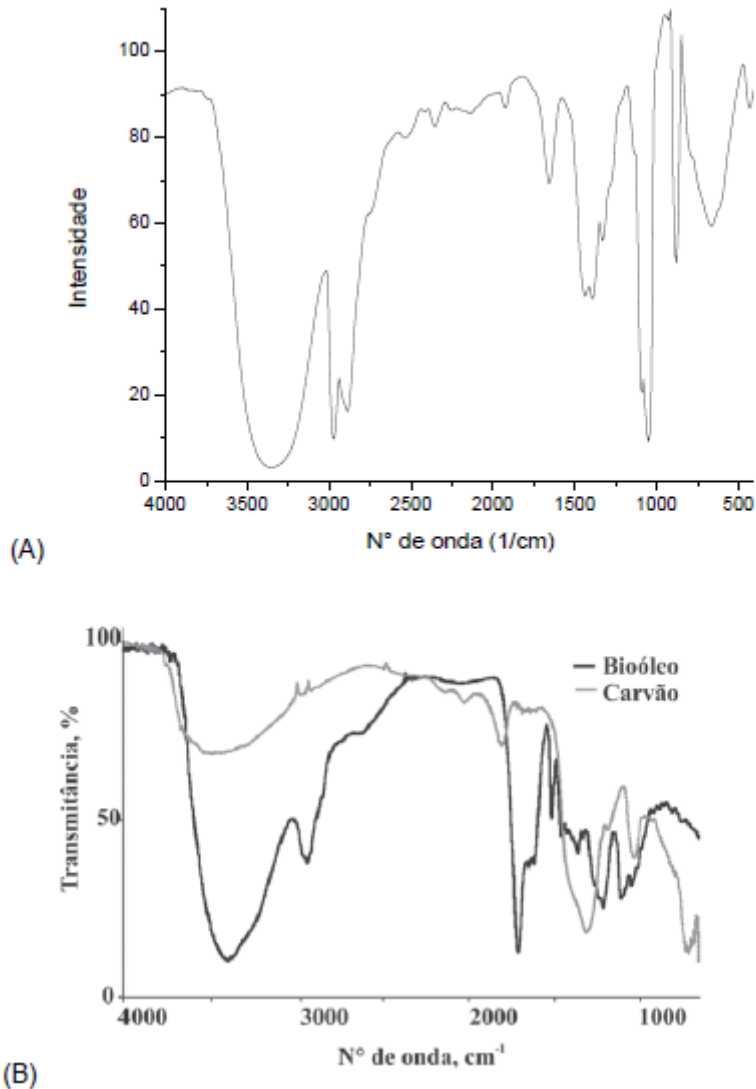
Bio-óleo/álcool etílico (massa: massa)	Finos de carvão (%)
1:1	7,35
1:2	7,20
1:3	7,01

Após filtração dos finos de carvão, o bio-óleo (pH ~ 3) (RODRIGUEZ, 2006) em álcool etílico (1:1 m/m) foi submetido a esterificação para obtenção de ésteres etílicos à partir de ácidos orgânicos ou carboxílicos do bio-óleo. Na temperatura entre 60 e 70°C o refluxo foi mantido durante duas horas em pressão ambiente.

Após o refluxo foi feita a destilação fracionada. A primeira fração de destilado foi obtida a 74±1°C correspondente a 69±1,5% do volume inicial de bio-óleo/álcool etílico, fração esta que passou a ser chamada de Bioflex 2, segundo ADÃO (2006) que denominou primeiramente seu biocombustível com Bioflex. A segunda fração de destilado foi recolhida com temperatura inicial de 82 até 113°C correspondendo a 18 ±2% de volume recolhido. O percentual restante foi considerado resíduo da destilação. Tanto a fração mais pesada quanto o resíduo não foram objeto de investigação neste trabalho.

A fração mais leve, recolhida a 74°C, denominada Bioflex 2, foi analisada por espectroscopia no infravermelho (Figura 15) e espectroscopia de fluorescência (Figura 17) com o objetivo de caracterizar-se os grupamentos oxigenados e a presença de aromáticos no Bioflex 2.

Figura 15 – (A) Espectro de absorção no infravermelho do Bioflex 2. (B) Espectro de absorção no infravermelho do bio-óleo e carvão obtido da pirólise de serragem de eucalipto (MARTINS et al., 2007)



O espectro de infravermelho obtido por Martins *et al.* (2007) para bio-óleo de serragem de eucalipto na figura 15 (B) é semelhante ao espectro do Bioflex 2 na figura 15 (A). Os espectros da figura 15 apresentam estruturas predominantemente fenólicas com bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além da presença de grupos carbonila, correspondentes às cetonas e ésteres e ligações O-C de grupos metoxil.

Os grupamentos característicos do Bioflex 2 estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Caracterização de constituintes do Bioflex 2 por FT-IR.

Nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	Nº de onda (cm ⁻¹) (Bioflex 2)	Grupo característico	Classe de composto
3600-3300	3388	O-H	Fenóis, álcoois
3050-2800	2977, 2933, 2898	C-H	Alcanos
1667-1640	1654, 1649	C=C	Aromáticos ou alcenos
1500-1400	1487, 1458, 1425	C-H	Alcanos
1300-950	1091, 1051	C-O	Álcoois, ésteres
915-650	881, 756, 669	C-H	Aromáticos

*SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000

Espectro de infravermelho foi também obtido por COUTO (2009) para bio-óleo da serragem de eucalipto com estrutura predominantemente fenólica, características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além da presença de grupos carbonila correspondentes às cetonas e ésteres de O-C de grupo metoxil.

Espectros de absorção no UV-visível foram registrados por Martins *et al.* (2007) para solução alcoólica de fenol (20,0 mg L⁻¹) e solução alcoólica de bio-óleo (20,0 mg L⁻¹), em pH neutro. O espectro de absorção no ultravioleta (Figura 16) de soluções alcoólicas de bio-óleo apresenta bandas características de compostos fenólicos na faixa entre 210 - 260 nm, além de bandas de menor intensidade em 282 nm, correspondentes a grupos carbonila.

Foram registrados espectros de fluorescência para o bio-óleo de serragem de eucalipto utilizado neste trabalho e para o Bioflex 2 (figura 17). Ambas as amostras apresentaram perfil de fluorescência correspondente a estruturas aromáticas e polares ricas em heteroátomos, neste caso o oxigênio.

Os HPAs de petróleo têm emissão característica na faixa de 300 a 350 nm, aproximadamente, e a fração polar de petróleo na faixa de 350 a 400 nm. Os fenóis da biomassa lignocelulósica estão representados também neste intervalo de comprimento de onda, UV próximo ao visível.

Figura 16 – Espectros de absorção molecular por UV-Vis de solução alcoólica de bio-óleo e solução fenólica (MARTINS et al., 2007).

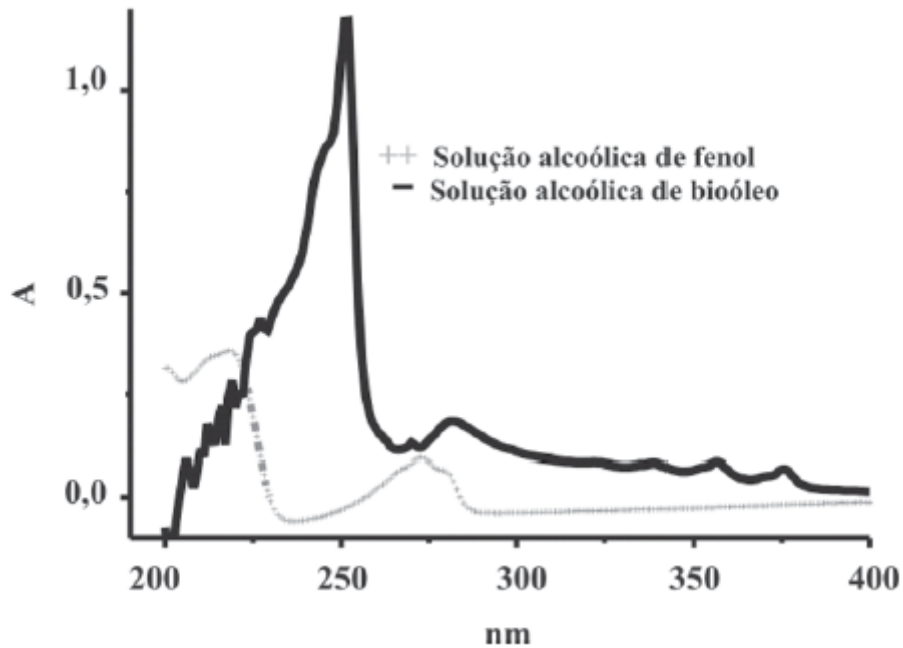
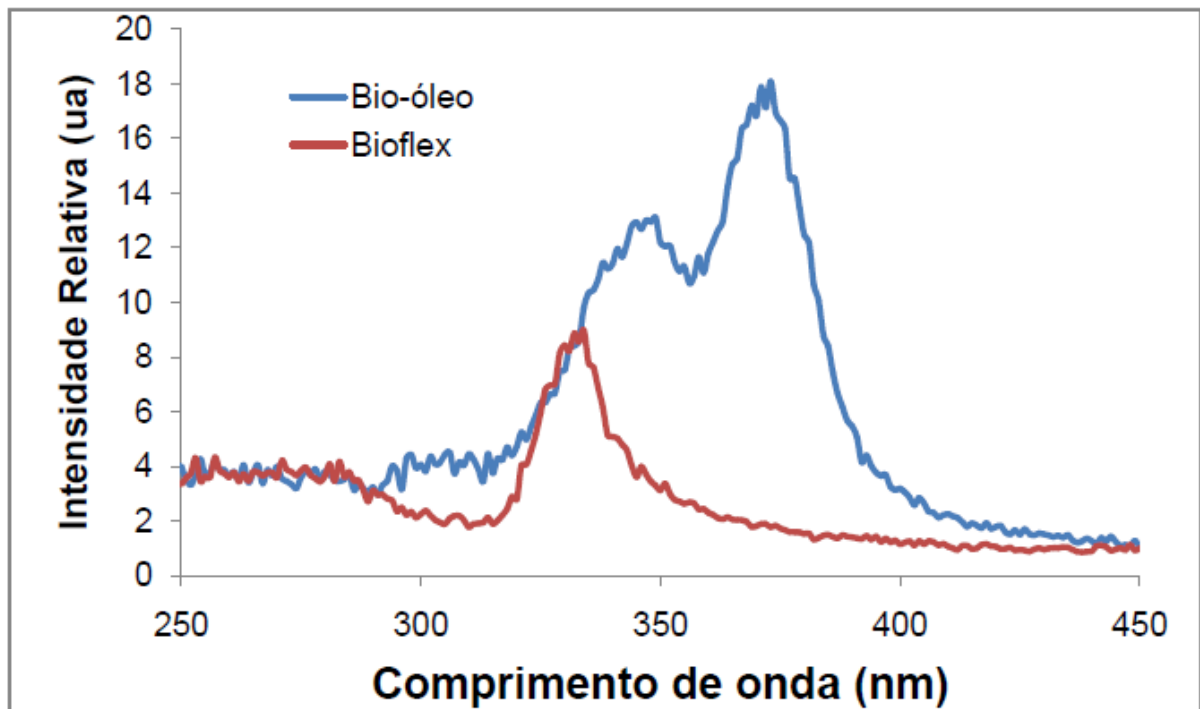


Figura 17 – Espectros de fluorescência de bio-óleo em álcool etílico (1:1 m/m) e bioflex 2 (fração de bio-óleo esterificada e destilada a 74 ± 1 °C).



4.4 ENSAIOS COMPARATIVOS DO BIOFLEX 2 COM O ÁLCOOL COMBUSTÍVEL

O Bioflex 2 apresentou-se incolor, límpido e isento de impurezas.

Na tabela 10 encontram-se os valores de condutividade elétrica, massa específica, potencial hidrogeniônico e teor alcoólico no Bioflex 2. O teor alcoólico no Bioflex 2 corresponde de fato ao teor de polares ou seja, os componentes que possuem grupos OH, neste caso, álcoois e fenóis.

Tabela 10 – Ensaios físico-químicos realizados com o Bioflex 2, AEAC e AEHC.

	Condutividade elétrica* (MS/m)	Massa específica" (kg/m ³)	Potencial hidrogeniônico* (pH)		Teor alcoólico" (°INPM)		
Bioflex 2	138,6	816,0	4,56		90,7		
AEHC	230	810,5	6,8		92,8		
AEAC	262	788,0	---		99,4		
Especificação [§]	500 max.	AEHC AEAC 807,6 a 791,5 811,0 máx.	AEHC AEAC 6,0 a 8,0	---	AEAC AEHC	99,3 92,6 a 93,8 ^{min.}	

e RESOLUÇÃO ANP N° 36, 06/12/2005; *ABNT NBR 10547; "ABNT NBR 5992; §ABNT NBR 10891

O valor de condutividade elétrica no Bioflex 2 enquadra-se no limite estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustível (ANP), ou seja, máximo de 350 uS/m. Contudo, o valor está abaixo daquele encontrado no AEHC e AEAC.

O valor de massa específica do Bioflex 2 aproxima-se do AEHC, porém, não se enquadra na especificação para álcool combustível no Brasil. A semelhança do Bioflex 2 com o álcool etílico hidratado combustível se deve ao teor de água incorporado ao Bioflex 2 (~ 6%). A adição de Bioflex 2 para constituir emulsões estáveis com a gasolina deve ser favorecida devido ao baixo teor de água.

O potencial hidrogeniônico ou valor de pH do Bioflex 2 ficou abaixo daquele especificado pela ANP para álcool etílico combustível. A acidez é decorrente dos fenóis presentes no bio-óleo e no Bioflex 2, os quais são os principais responsáveis pela acidez.

A porcentagem de álcool em peso ou grau alcoólico INPM, que representa a quantidade em gramas de álcool absoluto contido em 100 gramas de

mistura hidro-alcoólica no biocombustível foi determinado através de dados tabelados, com o valor da massa específica à 20°C obtem-se o valor de °INPM, valores esse que foram normatizados pela ABNT NBR 5992.

4.5 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES DE GASOLINA A COM BIOFLEX 2

O Bioflex 2 foi testado em diferentes proporções com o AEHC e com o AEAC. Em todas as proporções houve a formação de emulsões estáveis.

O ensaio para determinação do teor de água no Bioflex 2 através do método *Karl Fischer* indicou a incorporação de apenas 6% da mesma. A adição de Bioflex 2 à gasolina padrão tipo A, na presença de AEAC constituiu emulsões estáveis em todas as proporções aqui testadas.

De acordo com ADÃO (2006), onde foi avaliada também uma fração de bio-óleo (Bioflex) em mistura com a gasolina comercializada em Londrina e Campinas, a incorporação de água foi de aproximadamente 23%, sendo necessário um tratamento específico para remoção da água, que pudesse permitir então a formação de emulsões estáveis do Bioflex, mesmo com a gasolina comum tipo C que continha então 20% de AEAC.

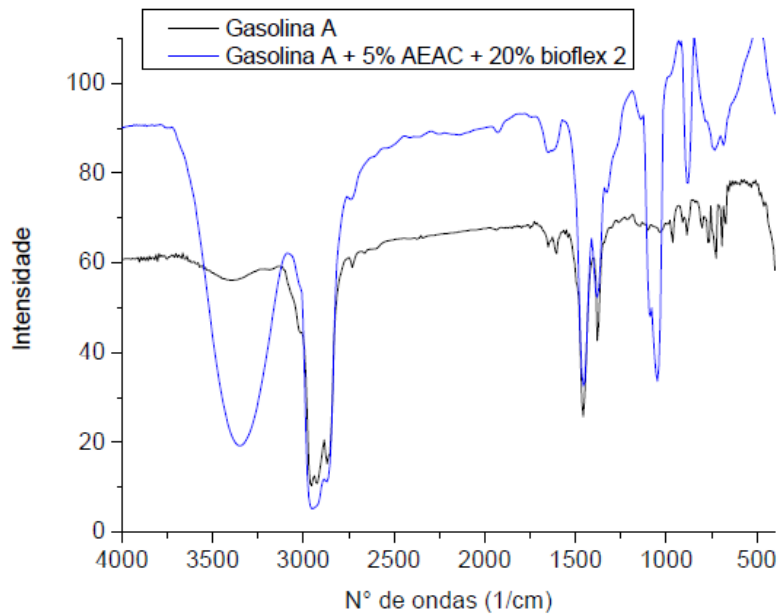
O Bioflex 2 foi misturado a gasolina A nas porcentagens de 1, 2, 5, 10, 15 e 20 % v/v, respectivamente, com adição de AEAC nas porcentagens de 25, 24, 23, 20, 15 e 5 %, com o objetivo de avaliar o desempenho do combustível fóssil aditivado com o Bioflex 2, verificando a possibilidade de substituição do AEAC pelo Bioflex 2, agregando valor ao bio-óleo produzido a partir de resíduos agroindustriais.

4.6 ANÁLISE NO INFRAVERMELHO DA MISTURA DE GASOLINA A COM AEAC E BIOFLEX 2

Nos espectros de infravermelho da gasolina A e da mistura de gasolina A + 5% AEAC + 20% de Bioflex 2 observa-se a sobreposição das bandas na região entre 3000 - 2750 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-H de alifáticos. Na região entre 3500 - 3300 cm^{-1} observa-se apenas no espectro da gasolina A em mistura com o AEAC e Bioflex 2 uma banda larga típica do estiramento da ligação O-H de álcoois e deformação axial da ligação O-H de fenóis, indicando a presença de derivados fenólicos no Bioflex 2. A deformação axial da ligação C-O em 1048 cm^{-1} indica a presença de álcoois e ésteres na gasolina A

quando contém AEAC e Bioflex 2. A presença de ésteres provavelmente decorre de derivados do bio-óleo no Bioflex 2.

Figura 18 – Espectros de absorção no infravermelho da gasolina A e da gasolina A em mistura com 5% de AEAC e 20% de Bioflex 2 (v/v).



Os grupamentos característicos da gasolina A estão listados na Tabela 11 e da mistura gasolina A + AEAC + Bioflex 2 estão listados na Tabela 12.

Tabela 11 – Ligações características na gasolina A por FTIR.

Nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	Nº de onda (cm ⁻¹) biocombustível	Grupo característico	Classe de composto
3050-2800	2980, 2950, 2820	C-H	Alcanos
1500-1400	1480, 1420	C-H	Alcanos
915-650	990, 950, 790, 750, 700	C-H	Aromáticos

*SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000

Tabela 12 – Ligações características do AEAC e/ou Bioflex 2 na gasolina A por FTIR.

Nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	Nº de onda (cm ⁻¹) biocombustível	Grupo característico	Classe de composto
3600-3300	3457	O-H	Ésteres, alcoóis
3050-2800	2970, 2874	C-H	Alcanos
1667-1640	1630	C=C	Aromáticos ou alcenos
~1340	1326	C-H	Alcanos
1300-950	1048, 1011	C-O	Álcoois e ésteres
915-650	800, 706, 625	C-H	Aromáticos

*SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000

4.7 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE GASOLINA ADITIVADA COM A MISTURA DE AEAC E BIOFLEX 2

O teste visual para determinar a cor e o aspecto da gasolina A contendo AEAC e Bioflex 2 não apresentou qualquer alteração. A gasolina A na mistura manteve a cor amarelada com aspecto límpido e isenta de impurezas.

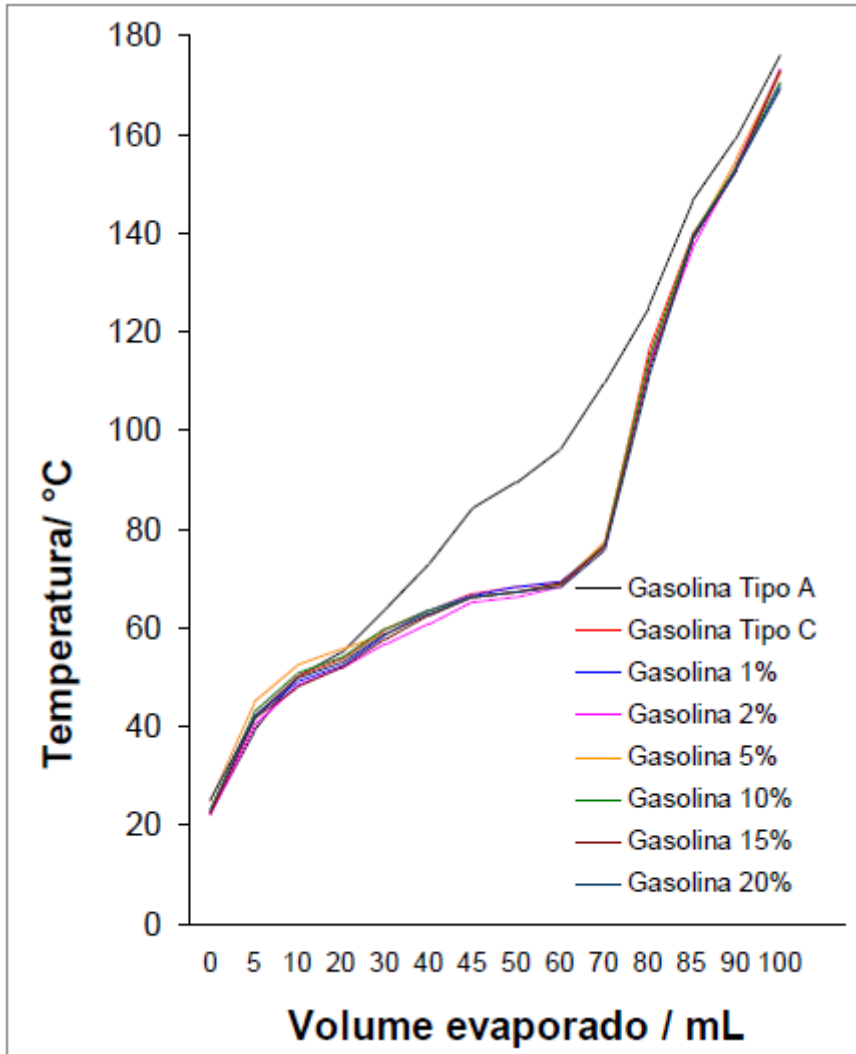
A massa específica determinada na gasolina A em mistura com 25% de AEAC corresponde à gasolina comercial tipo C. A adição de Bioflex 2 associada a redução no teor de AEAC aumentaria a massa específica da gasolina comercializada no Brasil, pois a massa específica do Bioflex 2 é maior que a do AEAC utilizado como aditivo oxigenado para a gasolina

Tabela 13 – Massa específica da gasolina A em mistura com Bioflex 2 e AEAC.

	% Bioflex 2	% AEAC	Massa específica a 20°C (kg/m³)
Gasolina tipo A	zero	25	747,2 (Gasolina tipo C)
Gasolina tipo A	1	24	747,0
Gasolina tipo A	2	23	747,6
Gasolina tipo A	5	20	748,0
Gasolina tipo A	10	15	749,4
Gasolina tipo A	15	10	749,7
Gasolina tipo A	20	5	751,7
Gasolina tipo A	zero	zero	739,2
Especificação Gasolina tipo C		NBR 7148	Anotar
Portaria ANP N° 309, de 27/12/2001			

No ensaio de destilação da gasolina A em mistura com o AEAC e o Bioflex 2 foram registradas as curvas de destilação (Figura 14), que auxiliam na previsão do desempenho do combustível no motor e na avaliação das características de volatilidade do combustível. A adição do Bioflex 2 em mistura com o AEAC não altera o perfil da gasolina comercial, isto é, mantém a especificação da ANP para a gasolina tipo C que no Brasil contém $25 \pm 1\%$ de álcool etílico anidro combustível (AEAC).

Figura 19 – Curvas de destilação da gasolina tipo C e da gasolina tipo A contendo a mistura de AEAC com Bioflex 2.



Na tabela 13 encontram-se os parâmetros obtidos através das curvas de destilação da gasolina comercial (gasolina tipo C) e da gasolina tipo A contendo as misturas de AEAC e Bioflex 2.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos nos ensaios de destilação da gasolina comercial e gasolina tipo A contendo AEAC em mistura com Bioflex 2.

		Temperatura/ °C			PFE	Resíduo, % em volume
		10% evaporado	50% evaporado	90% evaporado		
Gasolina tipo A		50,24	89,51	159,03	207,1	1,23
Gasolina tipo C		50,07	68,16	152,93	199,2	1,35
% Bioflex 2	% AEAC					
1	24	49,03	68,17	152,93	195,23	1,50
2	23	48,58	66,39	153,73	195,62	1,80
5	20	52,43	67,19	155,14	182,64	1,65
10	15	50,95	67,21	153,70	191,21	1,45
15	10	48,32	67,20	153,03	194,26	1,55
20	5	49,92	67,14	153,10	203,58	1,35
Especificação Gasolina tipo C		65°C máximo	80°C máximo	Entre 145,0 e 190,0 °C	220,0°C máximo	2 % máximo

As temperaturas correspondentes a 10% do volume evaporado representa partida fácil em qualquer clima, fluxo contínuo do combustível líquido, para evitar o tamponamento pelo vapor (*vapor lock*), evaporação adequada e ausência de frações pesadas, nas temperaturas dos primeiros 10% vai depender da volatilização da gasolina para que o motor veicular na partida a frio funcione instantaneamente, de forma rápida. Os valores de temperatura equivalentes a 50% do volume evaporado refere-se ao consumo do combustível já com o motor quente e em marcha, ocorrendo a evaporação dos hidrocarbonetos intermediários da gasolina com ponto de ebulição entre 70°C a 100°C. Na temperatura de 90% do volume evaporado e na temperatura do ponto final de ebulição assim como a percentagem de resíduo, limitam o teor de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição, em geral estão os componentes do combustível com maior massa molecular, e são esses os principais responsáveis pela geração de resíduos na câmara de combustão (BORSATO *et al.*, 2009).

Todas as amostras de gasolina A em mistura com o AEAC e Bioflex 2 atendem as especificações da ANP, considerando todos os limites de temperatura correspondentes à porcentagem de combustível evaporado, ponto final de ebulição

e resíduo. O aumento na porcentagem de Bioflex 2 parece contribuir para diminuir a formação de resíduos.

Os percentuais de álcool ou porcentagens relativas de compostos polares oxigenados na gasolina comercializada no Brasil ou nas amostras de gasolina A contendo diferentes misturas de AEAC e Bioflex 2 estão descritos na tabela 15.

Tabela 15 – Teor de álcool e componentes polares oxigenados na gasolina contendo mistura de AEAC e Bioflex 2.

	% Bioflex 2	% AEAC	Teor de álcoois e outros polares (% volume)
Gasolina [#]	zero	25	26 (Gasolina tipo C)
Gasolina	1	24	26
Gasolina	2	23	26
Gasolina	5	20	26
Gasolina	10	15	25
Gasolina	15	10	25
Gasolina	20	5	24
Especificação Gasolina tipo C		NBR 13992	25% ± 1
Portaria ANP nº 309, de 27/12/2001			

[#]Gasolina tipo C

A adição de 1 a 20% de Bioflex 2 em mistura com 24 a 5% de AEAC a gasolina padrão tipo A, respectivamente, não altera o teor de álcool especificado pela ANP (25 ± 1 %) para a gasolina comercializada no Brasil (gasolina tipo C).

Álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos são os principais componentes oxigenados do bio-óleo pirolítico, assim, o Bioflex 2 mantém os derivados fenólicos na sua composição e incorpora os ésteres do processo de esterificação do bio-óleo.

O ensaio de corrosividade ao cobre determina o grau de corrosividade do combustível (Tabela 16) em relação às peças metálicas produzidas com ligas de cobre, as quais se encontram presentes nos veículos e equipamentos movidos a combustível, além das instalações de armazenamento. Foram adicionadas a gasolina tipo A de 1 a 20% de Bioflex 2 em mistura com álcool etílico anidro combustível de 24 a 5%, respectivamente.

Tabela 16 – Determinação da corrosividade da gasolina contendo AEAC e Bioflex 2.

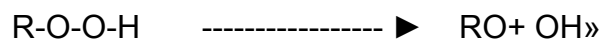
	% Bioflex 2	% AEAC	Corrosividade ao cobre
Gasolina [#]	zero	25	1
Gasolina	1	24	1
Gasolina	2	23	1
Gasolina	5	20	1
Gasolina	10	15	1
Gasolina	15	10	1
Gasolina	20	5	3
Especificação Gasolina tipo C		NBR 14359	Máximo 1

#Gasolina tipo C

A legislação determina o limite máximo de corrosividade ao cobre igual a 1 na temperatura de 50 °C durante 3 h, o valor 1 indica um grau de coloração referente a uma escala tabelada. As amostras de gasolina contendo AEAC em mistura com o Bioflex 2 encontram-se dentro do limite regulamentado, exceto a amostra de gasolina com adição de 20% do Bioflex 2 em mistura com 5% de AEAC, que devido a acidez do Bioflex 2 (pH = 4,5), ficou fora dos parâmetros da ANP.

Um dos parâmetros mais importantes para avaliar o desempenho de motores é a octanagem da gasolina, que faz relação de equivalência à resistência de detonação de uma mistura percentual de isooctano (2,2,4 trimetilpentano) e n-heptano. Por convenção, o isooctano recebeu o valor cem e o n-heptano o valor zero, dado o seu baixo poder antidetonante. Motores mais potentes exigem maiores compressões e, por conseqüência, combustíveis mais resistentes à ignição espontânea (GUEDES *et al*, 2010 *apud* PERDIH e PERDIH, 2006).

A capacidade antidetonante é uma característica importante para a gasolina, uma vez que esse combustível não deve detonar por compressão e sim por centelhamento. Durante a compressão do ar e do combustível no motor, ocorre o aquecimento desta mistura gerando a formação de peróxidos e hidroperóxidos orgânicos, os quais promovem a detonação de acordo com o mecanismo cadeia-radical:



Os radicais RO» e OH» ocasionam uma quebra adicional da cadeia de hidrocarbonetos, que leva a detonação (SAIDAKHMEDOV *et al.*, 2006). A

detonação prematura do combustível reduz a potência do motor (MORRISON e BOYD, 1996), e a adição de compostos oxigenados à gasolina torna o combustível mais resistente às reações de decomposição que originam radicais, atribuindo assim uma resistência maior à detonação do combustível comercial.

Para determinar a octanagem da gasolina necessita do índice de octano motor MON (*Motor Octane Number*), que avalia a resistência à detonação na situação em que o motor está operando em condições severas, ou seja, está em alta rotação e plena marcha, e pelo índice de isooctano pesquisa RON (*Research Octane Number*), que avalia a resistência do combustível à detonação na situação em que o motor em condições mais suaves, em baixa rotação. Com os índices MON e RON obtemos o IAD. Normalmente a octanagem RON apresenta valor superior à octanagem MON para uma mesma gasolina (BORSATO *et al.* 2009).

O IAD é calculado pela média dos índices MON e RON através da equação:

$$IAD = \frac{(MON+RON)}{2}$$

A Tabela 17 apresenta os dados de octanagem determinados pelos métodos MON e RON, mostrando também o Índice Antidetonante (IAD) para as amostras de gasolina tipo A contendo AEAC em mistura com o Bioflex 2.

Observou-se uma pequena diminuição nos valores de octanagem do combustível fóssil em função do aumento na porcentagem do Bioflex 2 em mistura com o AEAC. O IAD manteve-se com o incremento na porcentagem de Bioflex 2 na gasolina. De forma semelhante ao álcool, o Bioflex 2 pode proporcionar maior potência ao motor Ciclo Otto (motor de 4 tempos com explosão por centelha) com mínimo de consumo do combustível (GUEDES *et al.*, 2010).

Tabela 17 – Número de octanas e índice antidetonante determinado para a gasolina contendo AEAC e Bioflex 2.

	% Bioflex 2	% AEAC	MON	RON	IAD
Gasolina [#]	zero	25	82,2	95,4	88,8
Gasolina	1	24	82,2	95,5	88,8
Gasolina	2	23	82,2	95,5	88,8
Gasolina	5	20	82,0	95,6	88,8
Gasolina	10	15	82,0	95,7	88,8
Gasolina	15	10	81,5	95,7	88,6
Gasolina	20	5	81,4	95,6	88,6
Especificação ANP Portaria 309 de 2001			82,0 mínimo	*	87,0 mínimo

* valor não especificado pela ANP

gasolina tipo C

A octanagem MON e o IAD da mistura gasolina, álcool etílico e Bioflex 2 atendem as especificações da ANP para a gasolina tipo C, comercializada no Brasil.

CONCLUSÃO

O biocombustível derivado do bio-óleo, denominado Bioflex 2, em mistura com o AEAC forma emulsão estável com a gasolina. O Bioflex 2 também forma emulsão estável em qualquer proporção com o álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEAC).

Entre os resultados de octanagem MON realizados com a gasolina contendo AEAC em mistura com Bioflex 2, apenas uma das amostras de gasolina, aquela com 20% de adição do Bioflex 2 com 5% de AEAC não se enquadrou na especificação da ANP para comercialização de gasolina no território brasileiro. Os resultados mostraram que o Bioflex 2 mantém a octanagem da gasolina para as demais proporções.

A curva de destilação para a gasolina tipo C foi coincidente com as curvas de destilação da gasolina contendo a mistura de AEAC e Bioflex 2. Os limites de temperatura correspondentes à porcentagem de combustível evaporado, ponto final de ebulição e resíduo deixado pela gasolina aditivada com AEAC e Bioflex 2 atendem a legislação brasileira.

No ensaio de corrosividade ao cobre, apenas a amostra de gasolina contendo 20% de Bioflex 2 e 5% de AEAC apresentou-se fora das especificações na ANP. As demais amostras de gasolina contendo menores proporções de Bioflex 2 e maiores porcentagens de AEAC atendem as especificações na ANP para a gasolina comercializada no Brasil.

O grupo já iniciou a pesquisa com a segunda fração que obteve-se na destilação do bio-óleo a fim de utilização como combustível líquido ou em mistura com combustíveis fósseis, assim como aperfeiçoar a destilação para obtenção de novas frações derivadas do bio-óleo. A busca de combustíveis renováveis como substitutos dos derivados do petróleo ou como aditivo a serem incorporados aos derivados do petróleo é cada vez mais necessária, principalmente quando se trata de biomassa residual, que além da contribuição tecnológica agrega valores ao desenvolvimento sustentável.

BIBLIOGRAFIA

- ADAO, Daniele Cristina. **AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEL COMO ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química dos Recursos Naturais, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil) / Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3ª ed. - Brasília: ANEEL, cap 4, 2008.
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J.; WILLNER, T. Fast Pyrolysis of African and European Lignocellulosic Biomasses Using Py-GC/MS and Fluidized Bed Reactor. **Energy & Fuels**, Washington-EUA, v. 24, n. 3, p.2078-2085, 18 mar. 2010.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L.. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p.2035-2041, 2008.
- BORSATO, Dionísio; GALAO, Olívio Fernandes; MOREIRA, Ivanira. **Combustíveis fósseis carvão e petróleo**. Londrina: EDUEL, 2009. 166 p.
- BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C.. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.
- CARDOSO, André de Lima. **Biorrefinaria: investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto**. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
- CARDOSO, André de Lima. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bioóleo e carvão**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Mariana, 2004.
- CARIOCA, J. O. B.; LA ARORA, H.. **Biomassa: fundamentos e aplicações tecnológicas**. Fortaleza: UFC, 1984. 644 p.
- CRITTENDEN, John C.; WHITE, Henry S.. Harnessing Energy for a Sustainable World. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 13, p.4503-4505, 2010.
- COUTO, Gabriela Martucci do. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009
- CZERNIK, S; BRIDGWATER, A V. Applications of biomass fast pyrolysis oil. In: BRIDGWATER, Av (Org.). **Fast pyrolysis of biomass: a handbook**. Condado de Berks: Colpress, 2005. p. 105-120.
- DENG, C. J.; LIU, R. H.; CAI, J. M.. State of art of biomass fast pyrolysis for bio-oil in China: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 81, n. 4, p. 211-217, dez. 2008.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p.108-117. 2009.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p.1357-1378. 2001.

DOBELE, G.; URBANOVICH, I.; VOLPERT, A.; KAMPARS, V.; SAMULIS, E. Fast pyrolysis - effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil. **Bioresources**, Carolina do Norte -EUA, v. 2, n. 4, p.699-706, 2007.

FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUVEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MAREIRA, J. R.; CRAIG, K. R.; OVENREND, R. P.; BAIN, R.L. Novas tecnologias para vetores modernos de energia de biomassa. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. (Org.). **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Unicamp, 2005. Cap. 9, p. 339-411.

FORRESTER, D. I.; COLLOPY, J. J.; MORRIS, J. D.. Transpiration along an age series of Eucalyptus globulus plantations in southeastern Australia. **Forest Ecology and Management**, v. 259, n. 9, p.1754-1760, 15 abr. 2010.

GIANNAKOPOULOU, K.; LUKAS, M.; VASILIEV, A.; BRUNNER, C.; SCHNITZER, H.. Low pressure catalytic co-conversion of biogenic waste (rapeseed cake) and vegetable oil. **Bioresource Technology**, Carolina do Norte -EUA, v. 101, n. 9, p.3209-3219, maio 2010.

GÍRIO, F.M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L.C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R.. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, Carolina do Norte - EUA, v. 101, n. 13, p.4775-4800, jul. 2010.

GOH, C. S.; TAN, K. T.; LEE, K. T.; BHATIA, S.. Bio-ethanol from lignocellulose: Status, perspectives and challenges in Malaysia. **Bioresource Technology**, Carolina do Norte - EUA, v. 101, n. 13, p.4834-4841, jul. 2010.

GOLDEMBERG, J.. Biomassa e energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.582-587, 2009.

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

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis. **Renewable Energy**, v.35, n 1, p. 288- 292, 2010

HIGO, M.; DOWAKI, K.. A Life Cycle Analysis on a Bio-DME production system considering the species of biomass feedstock in Japan and Papua New Guinea. **Applied Energy**, v. 87, n. 1, p.58-67, jan. 2010.

MAHINPEY, N.; MURUGAN, P.; MANI, T.; RAINA, R.. Analysis of Bio-Oil, Biogas, and Biochar from Pressurized Pyrolysis of Wheat Straw Using a Tubular Reactor. **Energy & Fuels**, Washington-EUA, v. 23, n. 5, p. 2736-2742. 2009.

MALICO I., BAPTISTA F.. Fontes de energias renováveis no Alentejo. Energia da biomassa, in: ROSA, R. N.; BLAZQUEZ, F. C. (Ed.), **As energias renováveis em ambos os lados da fronteira**, IDAE, Madrid, 2009. p. 92-98.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L.. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 4, p. 873-878, 2007.

MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L.A., BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L.E.. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 4, p.32-36, maio 2003.

MOENS, L.; BLACK, S. K.; MYERS, M. D.; CZERNIK, S.. Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil. **Energy & Fuels**, Washington-EUA, v. 23, n. 5, p.2695-2699, 30 mar. 2009.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian, 13ª Edição. 1996. Lisboa. 1510 p.

NOLA, G.; JONG, W.; SPLIETHOFF, H.. TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen. **Fuel Processing Technology**, Carolina do Norte -EUA, v. 91, n. 1, p.103-115, jan. 2010.

NUNES, C. A.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; COLODETTE, J. L.; FIDÊNCIO, P. H.. Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por PI-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte. **Química Nova**. São Paulo, v. 34, n. 2, p. 279-283, 2011.

OLIVEIRA, Flavia C. C.; SUAREZ, Paulo A. Z.; SANTOS, Wildson L. P.. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 28, p.3-8, Maio 2008.

PELAEZ-SAMANIEGO, Manuel Raúl. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto**. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade De Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2007.

PERDIH, A.; PERDIH, F. Chemical interpretation of octane number. **Acta Chimica Slovenica**. 2006, 53, p.306-315.

PILO-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.. Isolamento e análises estrutural de lignina. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 5, p.435-448, 1993.

RAMOS, Luis Perreira. **APROVEITAMENTO INTEGRAL DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E AGROINDUSTRIAL**. Disponível em: <http://blog.cca.ufscar.br/lamam/files/2010/07/artigo_pretratamento.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2010.

RESENDE, Fernando Luís Pacheco de. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. 2003. 159 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas. 2003.

RODRIGUEZ, Roberto Alfonso Viltre. **Uso da Biomassa como Energia Limpa e Matéria Prima Renovável**. Campinas [relatório técnico], 2006.

RUOPPOLO, G.; MICCIO, F.; CHIRONE, R.. Fluidized Bed Cogasification of Wood and Coal Adopting Primary Catalytic Method for Tar Abatement. **Energy & Fuels**, Washington-EUA, v. 24, n. 3, p.2034-2041, 18 mar. 2010.

ROCHA J.D.; MESA PÉREZ J.M.; CORTEZ L.A.B.. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. In: **Curso "Energia na Indústria de Açúcar e Alcool"**. UNIFEI, Itajubá, julho de 2004.

SAIDAKHMEDOV, S. I.; KAPUSTIN, V. M.; SAIDAKHMEDOV, A. I. Octane-increasing composite additive based on ethanol. **Chemistry and Technology of Fuel and Oils**, v. 42, n. 2, p.120-123, 2006.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D.. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n.5, pp. 917-928 2001.

SAXENA, R.C.; SEAL, D.; KUMAR, S.; GOYAL, H.B.. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 7, p.1909-1927, set. 2008.

SIQUEIRA, R. E. ; ANDRADE, M. M.; VALEZI, D. F.; CARNEIRO C. E. A.; PINESE J.P.P.; COSTA, A. C. S. ; ZAIA, D. A. M.; RALISCH, R.; PONTUSCHKA, W. M.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E . EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**, 2011 .[no prelo]

TOKLU, E.; GÜNEY, M.S.; ISIK, M.; COMAKLI, O.; KAYGUSUZ, K.. Energy production, consumption, policies and recent developments in Turkey. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p.1172-1186, maio 2010.

XIONG, W.; ZHU, M.; DENG, L.; FU, Y.; GUO Q.. Esterification of Organic Acid in Bio-Oil using Acidic Ionic Liquid Catalysts. **Energy & Fuels**, Washington-EUA, v. 23, n. 4, p.2278-2283, 2009.