



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

**DANIELE CRISTINA ADÃO**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO E  
BIOCOMBUSTÍVEL COMO ADITIVO PARA  
COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

---

Londrina  
2006

**DANIELE CRISTINA ADÃO**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO E  
BIOCOMBUSTÍVEL COMO ADITIVO PARA  
COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes  
Co-orientador: Prof. Dr. Dionísio Borsato

Londrina  
2006

**DANIELE CRISTINA ADÃO**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO E  
BIOCOMBUSTÍVEL COMO ADITIVO PARA  
COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes  
Universidade Estadual de Londrina

---

Prof. Dr. Alexandre de Castro Leiras Gomes  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Dr. José Dilcio Rocha  
Universidade Estadual de Campinas

Londrina, 28 de novembro de 2006.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que sempre me ampara me fortalece e nada me deixa faltar.

Aos meus carinhosos pais, Márcia e Claudionor, minhas estimadas irmãs Ligia, Claudia e Kamilla pelo incentivo, amor e paciência. Amo muito vocês.

À minha orientadora professora Carmen por acreditar que eu seria capaz de realizar esse trabalho e não me deixar desistir nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dionísio, meu co-orientador, e ao professor Galão pela atenção, dedicação e auxílio nos momentos de dúvida.

Aos professores Alexandre e Dilcio por aceitar participar deste trabalho avaliando e colaborando para o seu aprimoramento.

Aos professores do programa de mestrado em Química dos Recursos Naturais, assim como aos demais professores do Departamento de Química, pelos ensinamentos e carinhosa atenção.

A REPAR/PETROBRAS por disponibilizar o laboratório e equipamentos para realização dos ensaios necessários.

A Bioware Tecnologia por confiar em nosso trabalho, contribuir com algumas informações e fornecer os materiais necessários.

Aos meus inesquecíveis amigos: Rafael, Roberta, Eduardo, Marcela e Michele e Crystian que fazem parte da minha vida e carinhosamente sempre estarão guardados em minha memória e no meu coração.

Aos meus colegas de mestrado e a toda família LAFLURPE, em especial Luciana, Vanessa, Alex, Renato e Talita. Sentirei saudades.

ADÃO, D. C. **Avaliação físico-química de bio-óleo e biocombustível como aditivo para combustíveis fósseis.** 2006. 66f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

## RESUMO

No último século, combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia no mundo. Considerável esforço vem sendo direcionado no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis líquidos alternativos. O uso da biomassa como fonte potencial de combustíveis automotivos, de produtos químicos e de materiais deu um novo impulso à prática da pirólise nas últimas décadas. O líquido resultante do processo de pirólise da biomassa vem sendo designado como bio-óleo. O bio-óleo uma mistura complexa de álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos entre outros, apresenta como característica a baixa estabilidade, causada pela reatividade dos compostos presentes no óleo. Esse trabalho teve como objetivo monitorar a viscosidade do bio-óleo em 2, 5, 10, 15 e 20% (v/v) de etanol durante período de 15, 30, 45, e 60 dias de estocagem a temperatura ambiente (22°C) e avaliar a possibilidade de uso do biocombustível, obtido através do processo de esterificação (catálise ácida em etanol) da fração mais ácida (pH=2) do bio-óleo, em mistura ou como aditivo aos principais combustíveis fósseis automotivos (diesel e gasolina) comercializados no Brasil. A variação na viscosidade no bio-óleo e no bio-óleo/etanol foi constatada e mostrou-se mais acentuada no bio-óleo com 5% de etanol, que favoreceu as reações de polimerização, oxidação e outras reações químicas e processos físicos, denominados “envelhecimento” do óleo. Observou-se que a concentração melhor para armazenamento do bio-óleo foi em 10 e 15% de etanol, pois o aumento de viscosidade do óleo durante o período e nas condições de monitoramento foi mais discreto. O biocombustível, derivado do bio-óleo, devidamente tratado por destilação foi adicionado nas proporções de 2, 5, 10 e 20 % (v/v) a Gasolina tipo C e ao Diesel comercializados na cidade de Campinas e Londrina. A mistura com a gasolina constituiu emulsões estáveis, porém a adição do biocombustível ao diesel comercial não foi favorável mesmo com a utilização de tensoativos. De acordo com os ensaios físico-químicos realizados com a Gasolina tipo C aditivada ou em mistura com o biocombustível, com exceção do ensaio para verificação do teor de álcool, que a presença do biocombustível mantém o combustível fóssil dentro das especificações da ANP. Apesar de uma pequena alteração no perfil da curva de destilação de algumas amostras, todas as temperaturas e porcentagens de combustível evaporado permaneceram dentro dos limites da legislação brasileira. Verificou-se aumento na octanagem da gasolina em mistura com o biocombustível, sem aumentar a geração de resíduos. Os ensaios para determinação da massa específica, pressão de vapor e teor de enxofre não indicaram variação que pudesse influenciar na qualidade da Gasolina tipo C. Os resultados dos ensaios para verificar a formação de goma, período de indução e corrosividade ao cobre apresentaram-se constantes quanto à adição do biocombustível à gasolina. O teor alcoólico determinado para a Gasolina tipo C em mistura com o biocombustível, indicou uma porcentagem de álcool maior do que aquela previamente adicionada pelas distribuidoras, devido a limitações na determinação do volume de grupos polares presente no biocombustível.

**Palavras-chave:** Energia da biomassa. Bio-óleo – Viscosidade. Combustíveis.

ADÃO, D. C. **Physical-chemical evaluation of bio-oil and bio-fuel as additive for fossil fuel.** 2006. 66f. Dissertation (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

## ABSTRACT

In the last century, crude oil by-product fuels were the main sources of energy in the world. Considerable effort has been directed in the development of processes for production of alternative liquid fuels. The use of the biomass as potential source of automotive fuels, of chemical products and of materials gave a new impulse to the practice of the pyrolysis in the last decades. The liquid resulting from the process of pyrolysis of the biomass has been designated as bio-oil. The bio-oil a complex mixture of alcohols, aldehydes, cetones and carboxyls acids among other, presents as characteristic the low stability, caused by the reactivity of the compounds contained in the oil. The present work had as objective monitors the viscosity of the bio-oil in 2, 5, 10, 15 and 20% (v/v) of ethanol during period of 15, 30, 45, and 60 days of stored at room temperature (22oC). Another objective has been to evaluate the possibility of use of the bio-fuel, obtained through the esterification process (acid catalysis in ethanol) of the most acid fraction (pH=2) of the bio-oil, in mixture or as additive to the main automotive fossil fuels (diesel and gasoline) marketed in Brazil. The variation in the viscosity in the bio-oil and in the bio-oil/ethanol was verified and it showed more accentuated in the bio-oil with 5% of ethanol, which favored the polymerization reactions, oxidation and other chemical reactions and physical processes, denominated aging of the oil. It was observed that the better concentration for storage of the bio-oil was in 10 and 15% of ethanol, because the increase of viscosity of the oil during the period and in the monitoring conditions it was more discreet. The bio-fuel, bio-oil by-product, properly treated by distillation was added in the proportions of 2, 5, 10 and 20% (v/v) to Gasoline Type C and Diesel marketed in Campinas and Londrina cities. The mixture of the bio-fuel with the gasoline constituted stable emulsions; however, the addition of the bio-fuel to the commercial diesel was not favorable even with the use of surfactants. In agreement with the physical-chemical rehearsals accomplished in the Gasoline Type C with addition of the bio-oil, the fossil fuel maintains inside of specifications of the Petroleum National Agency in Brazil, except in the trial for verification of the alcoholic content. In spite of a small alteration in the profile of the distillation curve of some samples, all the temperatures and percentages of evaporated fuel stayed inside of the limits of the Brazilian legislation. It was verified increase in the octane number of the gasoline in mixture with the bio-fuel, without increasing the generation of residues. The trials for determination of the specific mass, steam pressure and tenor of sulfur did not indicate variation to influence in the quality of the Gasoline Type C. The results of the rehearsals to verify the gum formation, induction period and corrosiveness to the copper in the gasoline with addition of the bio-fuel were same those found in the Gasoline Type C. The alcoholic tenor determined for the Gasoline Type C in mixture with the bio-fuel, indicated a greater alcohol percentage than that previously added by the dealers, due to limitations in the determination of the volume of polar groups contained in the bio-fuel.

**Keywords:** Biomass energy. Bio-oil – Viscosity . Fuel.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (DERMIBAS, 2001).....	15
<b>Tabela 2</b> – Propriedades do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de biomassa .....	23
<b>Tabela 3</b> – Variação das concentrações dos tensoativos utilizados para realizar mistura .....	24
<b>Tabela 4</b> – Caracterização de constituintes do bio-óleo liofilizado por FT-IR .....	34
<b>Tabela 5</b> – Variação na viscosidade do bio-óleo/etanol durante armazenagem a temperatura ambiente por 60 dias.....	35
<b>Tabela 6</b> – Caracterização de constituintes do biocombustível por FT-IR .....	37
<b>Tabela 7</b> – Identificação de constituintes do biocombustível por CG-MS*.....	38
<b>Tabela 8</b> – Características físico-químicas do biocombustível e do Álcool Etilico Anidro Combustível (AEAC) .....	39
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros obtidos nos ensaios de destilação da gasolina C em mistura com o biocombustível.....	42
<b>Tabela 10</b> – Teor de álcool na Gasolina C com adição do biocombustível .....	44
<b>Tabela 11</b> – Número de octanas e índice antidetonante determinado para a gasolina C em mistura com o biocombustível.....	47
<b>Tabela 12</b> – Determinação de goma lavada na gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível .....	49
<b>Tabela 13</b> – Período de indução determinado para a gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível .....	51
<b>Tabela 14</b> – Grau de corrosividade ao cobre determinados para a gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível .....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estruturas propostas para (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) monômeros da lignina (adaptado de MOHAN et al., 2006).....	12
<b>Figura 2</b> – Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa (adaptado de HUBER et al., 2006) .....	13
<b>Figura 3</b> – Processos de conversão, produtos e aplicação (BRIDGWATER, 2006) .....	15
<b>Figura 4</b> – Reação de pirólise da lignina (SAINZ-DIAZ, et al., 1997).....	17
<b>Figura 5</b> – Reação de pirólise dos componentes celulósicos (SAINZ-DIAZ, et al., 1997).....	17
<b>Figura 6</b> – Amostra de bio-óleo Bioware.....	22
<b>Figura 7</b> – Adição de bio-óleo em diesel comercial nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% m/v bio-óleo/diesel (da esquerda para direita); (a) sem tensoativo e (b) com 0,01 % de Span 80 e Tween 80.....	24
<b>Figura 8</b> – Rota de obtenção do biocombustível a partir do bio-óleo (RODRIGUEZ, 2006).....	25
<b>Figura 9</b> – (a) Fase aquosa ácida do bio-óleo e (b) biocombustível .....	26
<b>Figura 10</b> – Misturas de biocombustível com diesel comercial nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % v/v (da esquerda para direita); (a) sem tensoativo e (b) com 0,01 % de Span 80 e Tween 80.....	28
<b>Figura 11</b> – Misturas de biocombustível com gasolina nas concentrações de 0, 2, 5, 10 e 20 % v/v .....	29
<b>Figura 12</b> – Espectro de absorção do bio-óleo liofilizado no infravermelho .....	33
<b>Figura 13</b> – Variação na viscosidade do bio-óleo/etanol em função do tempo de Estocagem.....	35
<b>Figura 14</b> – Espectro de absorção do biocombustível no infravermelho .....	37
<b>Figura 15</b> – Curva de destilação do biocombustível e Álcool Etílico Anidro Combustível.....	40
<b>Figura 16</b> – Curvas de destilação da gasolina C comercializada em Campinas (a) e Londrina (b) em mistura com o biocombustível .....	41
<b>Figura 17</b> – Massa específica da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.....	42

<b>Figura 18</b> – Octanagem MON da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível .....	46
<b>Figura 19</b> – Octanagem RON da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.....	46
<b>Figura 20</b> – Pressão de vapor da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.....	48
<b>Figura 21</b> – Teor de enxofre na gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.....	50

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>1 BIOMASSA</b> .....	12
1.1 PIRÓLISE .....	16
1.1.1 Bio-óleo .....	18
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	22
3.1 BIO-ÓLEO BIOWARE .....	22
3.1.1 Análise do Bio-óleo por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho .....	23
3.1.2 Adição de Bio-óleo ao Diesel Comercial .....	23
3.1.3 Preparo das Misturas de Etanol em Bio-óleo .....	24
3.1.3.1 Ensaio de Viscosidade das Misturas Bio-óleo/ Etanol .....	25
3.2 PREPARO DO BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO BIO-ÓLEO .....	25
3.2.1 Determinação do Teor de Água no Biocombustível .....	26
3.2.2 Análise do Biocombustível por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho .....	26
3.2.3 Caracterização do Biocombustível por Cromatografia em Fase Gasosa .....	27
3.2.4 Análises Físico-Químicas do Biocombustível .....	27
3.2.5 Preparo das Misturas de Biocombustível em Diesel Comercial .....	28
3.2.6 Preparo das Misturas de Biocombustível em Gasolina Comercial .....	28
3.2.6.1 Análises Físico-Químicas das Misturas de Biocombustível com a Gasolina Comercial .....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	32
4.2 CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO .....	33
4.2.1 Estabilidade do Bio-óleo .....	34
4.3 BIOCOMBUSTÍVEL .....	36
4.3.1 Características Químicas do Biocombustível .....	36
4.3.2 Análises Físico-Químicas do Biocombustível .....	39
4.4 GASOLINA TIPO C E BIOCOMBUSTÍVEL .....	40

4.4.1 Ensaio de Destilação .....	41
4.4.2 Massa Específica .....	42
4.4.3 Teor de Álcool.....	43
4.4.4 Octanagem MON e IAD.....	44
4.4.5 Pressão de Vapor .....	48
4.4.6 Goma Lavada.....	49
4.4.7 Enxofre Total.....	50
4.4.8 Período de Indução .....	51
4.4.9 Corrosividade ao Cobre .....	51
<b>CONCLUSÃO</b> .....	53
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55
<b>ANEXO</b> .....	61
ANEXO A – Tabela de especificações da gasolina. Portaria ANP nº 309, de 27/12/2001 .....	62

## INTRODUÇÃO

No último século, combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes de energia no mundo (TASHTOUSH et al., 2004). Atualmente, com o aumento na demanda de petróleo emergindo economias, preocupações políticas e ambientais sobre o uso do combustível fóssil, destaca-se a necessidade de desenvolver um processo econômico e energético para produção sustentável de combustível e produtos químicos (HUBER et al., 2006).

A crise global de combustível em 1970 conscientizou muitos países de sua vulnerabilidade ao embargo e escassez (PÜTÜN et al., 2001; HANSEN et al., 2005), assim considerável esforço vem sendo direcionado no desenvolvimento de processos para produção de combustíveis líquidos, por exemplo, a partir de biomassa lignocelulósica (OASMAA; CZERNIK, 1999; CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

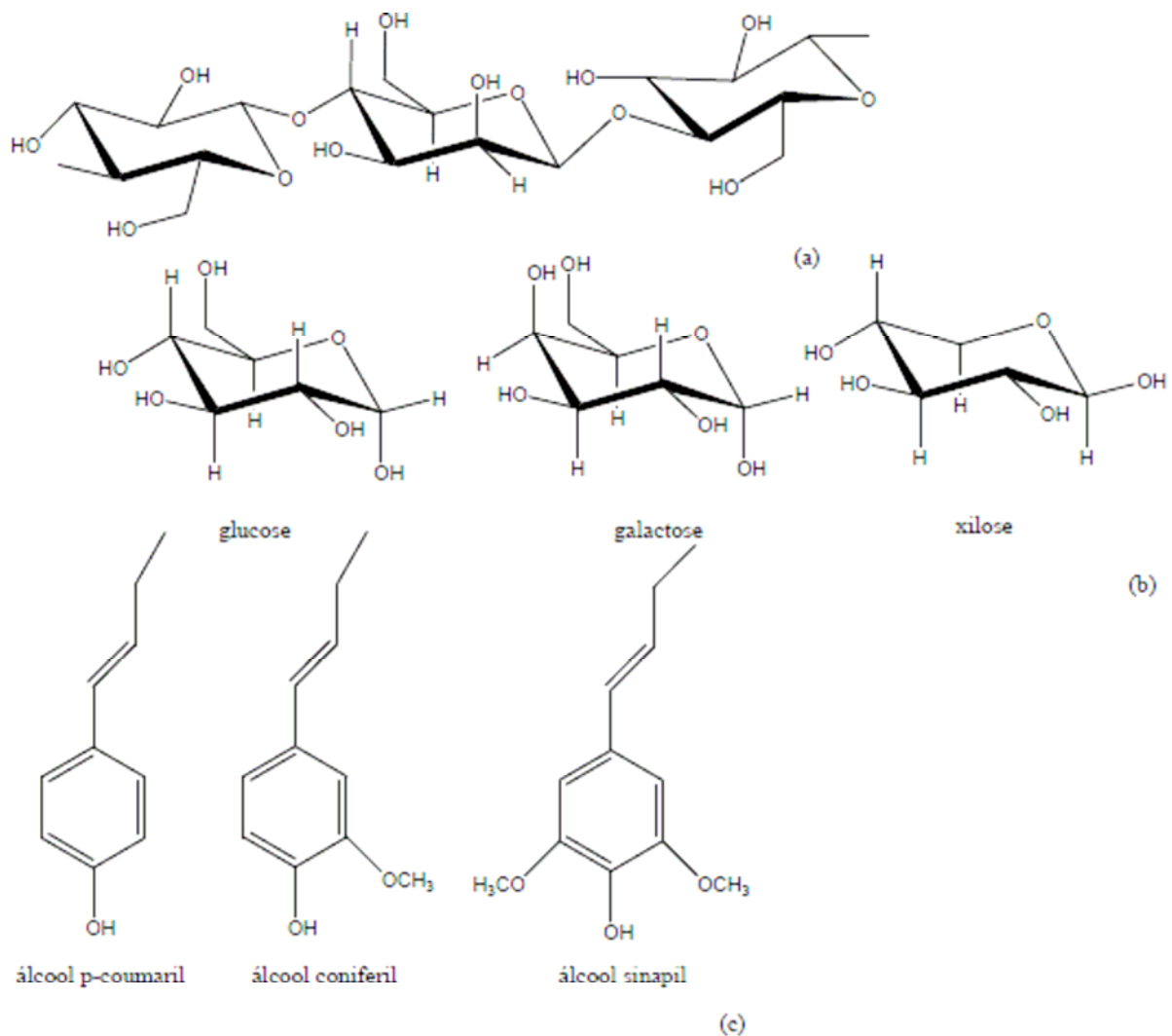
A biomassa é um dos muitos grupos de resíduos sólidos. São geradas principalmente na agricultura, silvicultura, alimentação e fabricação de papel. Os constituintes da biomassa a princípio não são tóxicos, porém, se mal processada pode vir a ser um significativo poluente principalmente em aterros e processos de incineração descontrolados (SAINZ-DIAZ et al., 1997). A biomassa, geralmente e de forma errônea, é tida como um combustível inferior, quando na verdade deveria ser considerada uma fonte equivalente aos combustíveis de origem fóssil.

O uso da biomassa como fonte potencial de combustíveis automotivos, de produtos químicos e de materiais deu um novo impulso à prática da pirólise nas últimas décadas. O controle de alguns parâmetros da pirólise resulta em produtos diferentes, como material líquido e sólido, que podem ter aplicações variadas (FAAIJ et al., 2005).

## 1 BIOMASSA

Biomassa pode ser definida como qualquer fonte de carbono fixo. O termo geralmente usado descreve material de planta tal como lenha, resíduos de madeira, colheitas agrícolas e os seus resíduos (BRIDGWATER et al, 2002).

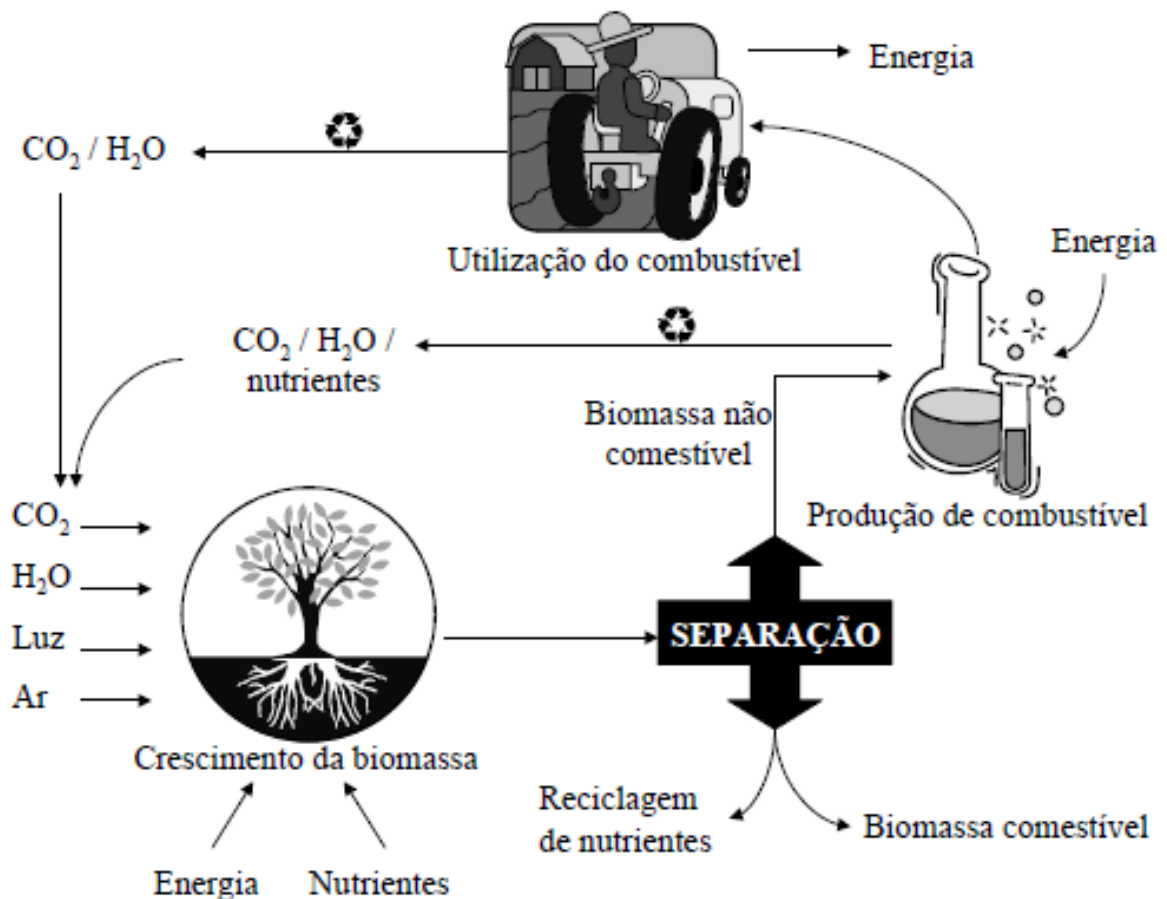
A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como a celulose (polímero cristalino de glucose), a hemicelulose (polímero complexo amorfo, cujo maior componente é uma unidade monomérica de xilose) além da lignina (um composto poliaromático não condensado de cadeia grande) e pequenas quantidades de outras substâncias, como extratos (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; HUBER et al., 2006). As frações de celulose, hemicelulose e lignina são dependentes do tipo de biomassa (LÉDÉ, 1999).



**Figura 1** – Estruturas propostas para (a) celulose, (b) alguns constituintes da hemicelulose e (c) monômeros da lignina (adaptado de MOHAN et al., 2006).

A biomassa é uma importante fonte de energia para muitos países, mas suas formas tradicionais de uso, que envolvem o consumo não-sustentável e de baixa eficiência de conversão, não se manterão por muito tempo. Nesse sentido, as perspectivas futuras para a biomassa estão voltadas para os vetores energéticos modernos: a eletricidade e os combustíveis líquidos e gasosos em substituição ao uso direto de combustíveis sólidos (FAAIJ et al., 2005).

Considerada como a maior fonte renovável de energia (ÖZÇIMEN; KARAOSMANOGLU, 2004; SONG et al., 2004; PÜTÜN et al., 2004) a biomassa pode ser usada de forma ambientalmente sustentável (FAAIJ et al., 2005). A Figura 2 mostra que uma atividade de plantio associada a um esquema de manufatura, onde a água, o dióxido de carbono, a luz, o ar e os nutrientes contribuem para a produção sustentável de biocombustível gerando energia para veículos de transporte, assim como os alimentos são produzidos.

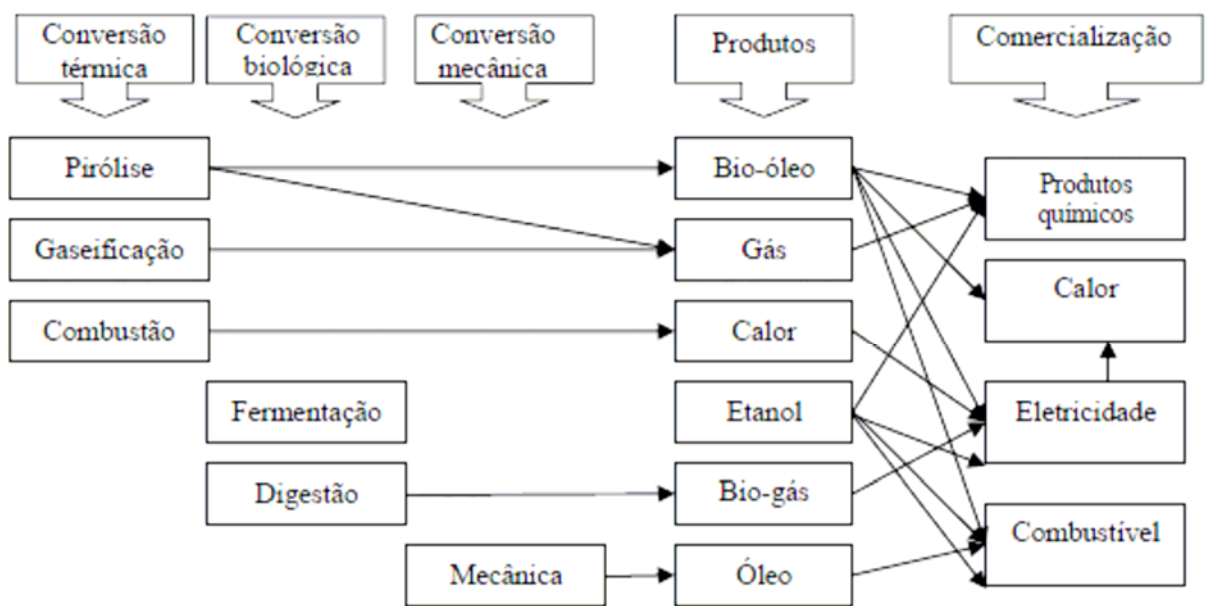


**Figura 2** – Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa (adaptado de HUBER et al., 2006).

Desta forma podemos considerar que a queima de combustível obtido a partir de biomassa não contribui para o aumento de dióxido de carbono na atmosfera (GUSTAVSSON; SVENNINGSSON, 1996; CROOKES et al., 1997; PETERSON; HUSTRULID, 1998; LÉDÉ, 1999; PÜTÜN et al., 2001; DARMSTADT et al., 2004), uma vez que, replantando a biomassa colhida garante-se que o dióxido de carbono emitido pela sua combustão será absorvido e retorna para um novo ciclo de crescimento da planta. O mesmo não se pode dizer quando combustíveis fósseis são utilizados, porque sua queima emite dióxido de carbono que leva milhões de anos para transformar a biomassa em material fóssil novamente, o que contribui para o aumento do efeito estufa (MCKENDRY, 2002a). Com relação aos demais poluentes, a biomassa apresenta um teor desprezível de enxofre e nitrogênio, que gera emissões de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> muito baixas quando comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional (QI et al., 2007). O biocombustível gera significativamente menos emissão de gases de efeito estufa do que os combustíveis de origem fóssil (HUBER et al., 2006), sendo assim, o uso de biomassa como fonte alternativa poderia então trazer benefícios ao ambiente (GOODRUM et al., 2003).

O ideal seria utilizar uma área de cultivo com alto rendimento e que necessitasse de poucos nutrientes, fertilizantes e baixa absorção de energia. Seria desejável também que o processo de conversão fosse capaz de converter toda energia da biomassa em biocombustível e esse pudesse ser facilmente ajustado à infra-estrutura existente, sem favorecer a poluição do ar. Na prática, é impossível converter toda energia presente na biomassa em combustível, assim como, é impossível converter toda energia do petróleo em gasolina e diesel combustível (HUBER et al., 2006).

Existem diversas tecnologias para conversão de biomassa, entre elas os processos termoquímico, bioquímico e mecânico (Figura 3). Entre os processos de conversão termoquímicos estão a gaseificação, liquefação direta e pirólise (ÖZÇIMEN; KARAOSMANOGLU, 2004; SONG et al., 2004). O processo de gaseificação é realizado a temperatura elevada, acima de 800°C, com um longo tempo de residência (BRIDGWATER, 2006) gerando hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água através da combustão parcial (MOHAN et al., 2006). A liquefação e a pirólise são processos termoquímicos diferenciados que ocorrem na ausência de oxigênio (Tabela 1), no entanto, ambos decompõem termicamente os compostos orgânicos da biomassa em produtos líquidos (DERMIBAS, 2000; BRIDGWATER, 2006) denominados bio-óleo.



**Figura 3** – Processos de conversão, produtos e aplicação (BRIDGWATER, 2006).

**Tabela 1** – Comparação entre os processos de liquefação e pirólise (DERMIBAS, 2001)

Processo	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Secagem
Liquefação	525 – 600	5 – 20	desnecessária
Pirólise	650 – 800	0,1 – 0,5	necessária

Nos processos bioquímicos temos a produção de biogás, pelo processo de digestão anaeróbica, e a produção de etanol, pelo processo de fermentação alcoólica (DERMIBAS ; BALAT, 2006).

Um dos métodos mais eficientes para conversão de biomassa em combustível, no entanto, é a pirólise (OASMAA; CZERNIK, 1999; PÜTÜN et al., 2004). A pirólise é um processo atrativo, pois a biomassa e os resíduos sólidos que são difíceis e caros de administrar podem ser prontamente convertidos em produtos líquidos que apresentam muitas vantagens no transporte, armazenamento, manipulação, combustão e flexibilidade na produção e na comercialização (PUTUN et al., 2004; MCKENDRY, 2002b).

## 1.1 PIRÓLISE

O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com maior potencial energético e propriedades de uso melhores que aquelas da biomassa inicial (FAAIJ et al., 2005).

A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações C-C e na formação de ligações C-O. 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, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (DIEBOLD; CZERNIK, 1997; ROCHA et al., 2005a).

A proporção de produtos gasosos, líquidos e sólidos formados depende do controle de alguns parâmetros da pirólise (TSAI et al., 2006). O processo de aquecimento lento em longos períodos de tempo leva a um máximo de sólidos com quantias moderadas de subprodutos de óleo, enquanto podem ser obtidos grandes rendimentos de líquidos com taxas de aquecimento elevadas e tempos de reação curtos. Desta forma, os processos são baseados em dois conceitos diferentes: processos de “pirólise lenta” e “pirólise rápida”; respectivamente. Eles diferem em termos de química, rendimentos globais e qualidade de produtos (ONAY; KOCKAR, 2003; CZERNIK; BRIDGWATER, 2004).

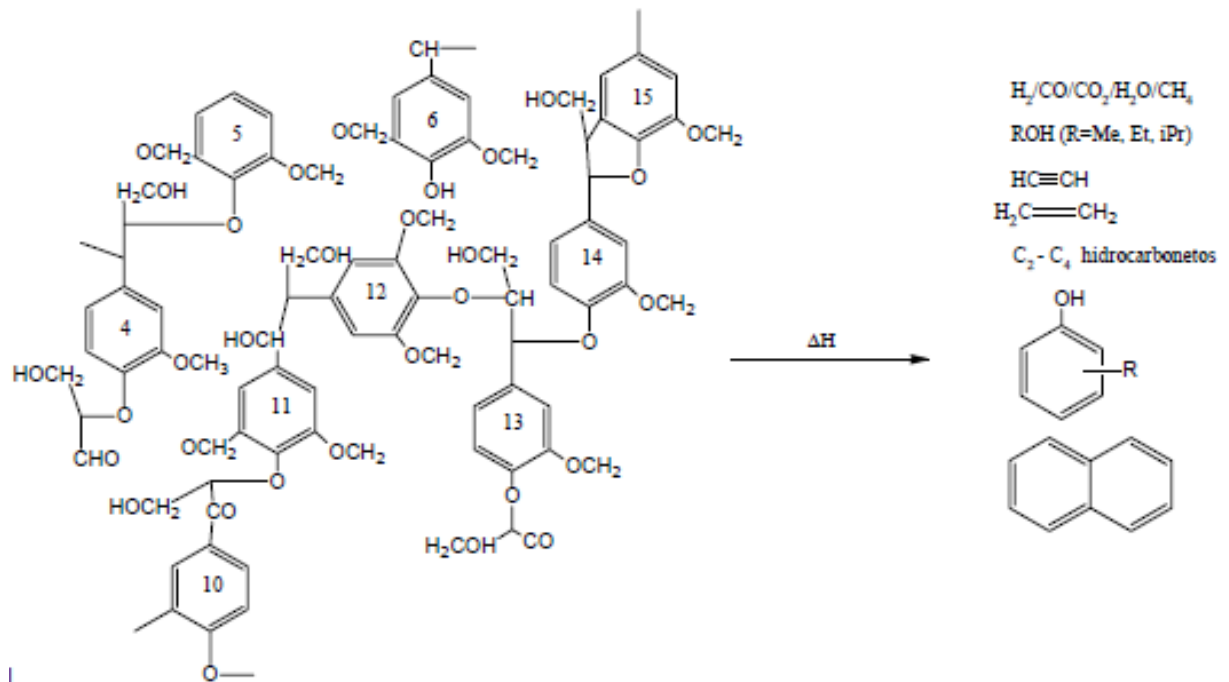
O líquido resultante do processo de pirólise da biomassa é tradicionalmente chamado de alcatrão pirolítico, e recentemente recebeu o nome de biocombustível, bio-óleo bruto ou bio-óleo (FAAIJ et al, 2005). O bio-óleo trata-se de uma mistura complexa de ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres entre outros (DIEBOLD, 2000). As moléculas de tamanhos diferentes são devido às reações de despolimerização e fragmentação dos três constituintes básicos da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina (DIEBOLD; CZERNIK, 1997).

As reações que ocorrem no processo de pirólise são muito complexas e a composição química do produto e os rendimentos do processo não são de todo conhecidos (FAAIJ et al, 2005).

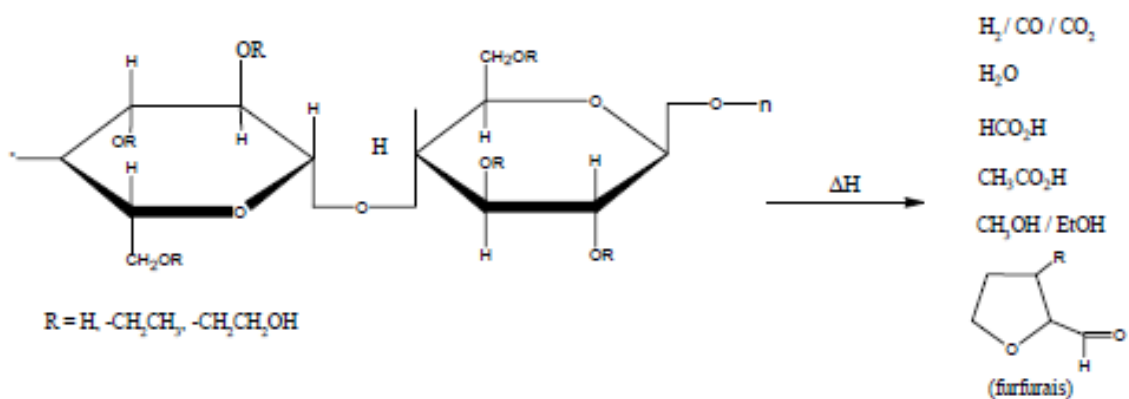
O bio-óleo apresenta elevada quantidade de água, ácidos e sólidos (OASMAA; MEIER, 2005). A formação de água e ácidos é atribuída à presença de componentes celulósicos da biomassa (MOHAN et al., 2006), a pirólise da lignina, no entanto, geralmente leva a formação de produtos voláteis e resíduos sólidos (Figuras 4 e 5). Porém, a distribuição relativa dos produtos é dependente das condições do processo

(SHARMA et al., 2004).

Estudos visando o aperfeiçoamento da pirólise rápida para produção de bio-óleo vêm sendo desenvolvidos apontando diversas metas. O objetivo principal, no entanto, tem sido a extensa produção de hidrocarbonetos combustíveis (ADJAYE; BAKHSHI, 1995).



**Figura 4** – Reação de pirólise da lignina (SAINZ-DIAZ, et al., 1997)



**Figura 5** – Reação de pirólise dos componentes celulósicos (SAINZ-DIAZ, et al., 1997)

### 1.1.1 Bio-óleo

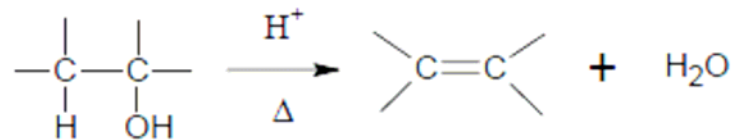
O bio-óleo é um líquido de característica polar, cor marrom avermelhada e odor característico (DIEBOLD, 2000) sendo constituído por uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos derivadas da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina. Conseqüentemente, a composição elementar do bio-óleo é semelhante à biomassa.

A presença de oxigênio em muitos dos componentes do óleo é a primeira razão para as diferenças entre as propriedades e o comportamento observado entre hidrocarbonetos combustíveis e óleos resultantes da pirólise de biomassa.

O bio-óleo apresenta elevado teor de água que varia de 15 a 30 % em massa (OASMAA; CZERNIK, 1999), proveniente da umidade original da biomassa e do produto de desidratação dos constituintes do bio-óleo durante a reação de pirólise e estocagem (QI et al., 2007). O teor de oxigênio no bio-óleo varia de 35 a 40 % em massa, distribuídos em mais que 300 compostos identificados no óleo (CZERNIK ; BRIDGWATER, 2004). Há uma quantidade significativa de ácidos carboxílicos, como ácido acético e fórmico, que resultam em valores de pH entre 2 e 3 (QI et al., 2007). Estas e outras propriedades do bio-óleo podem variar em função do processo de obtenção e da biomassa utilizada.

O bio-óleo também apresenta como característica a baixa estabilidade térmica que é causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes no óleo (GARCIA-PÈREZ et al., 2006) e, que durante a estocagem podem reagir entre si formando moléculas maiores e, conseqüentemente causar mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo, como o aumento da viscosidade. Como esses processos podem ocorrer em função do tempo de estocagem, o conjunto dos mesmos é dito envelhecimento (DIEBOLD; CZERNIK, 1997). Outro fator que favorece as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento do bio-óleo é sua elevada acidez, que faz com que o mesmo seja extremamente instável (OASMAA e CZERNIK, 1999; DIEBOLD, 2000; QI et al., 2007). Diebold (2000) descreve algumas dessas reações que podem ocorrer durante a estocagem do bio-óleo:

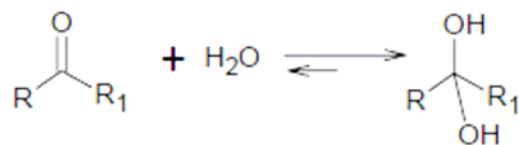
(a) desidratação;



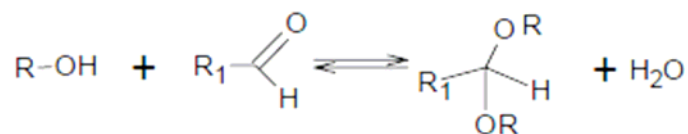
(b) esterificação de ácidos orgânicos;



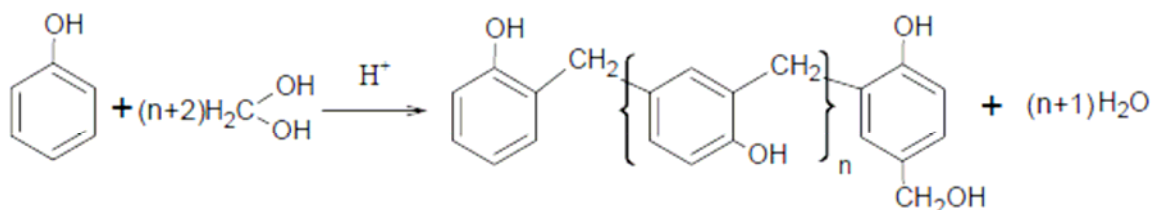
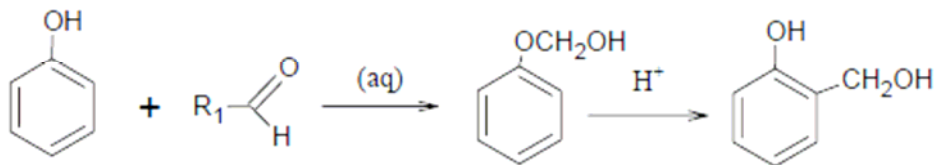
(c) reações entre aldeídos, cetonas, e água para formar hidratos;



(d) formação de acetal a partir de álcoois e aldeídos;

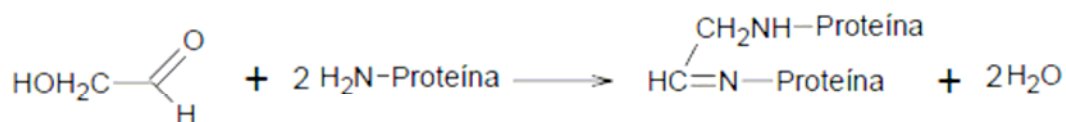


(e) formação de resinas a partir de aldeídos e fenóis;



Resina fenolaldeídica

(f) dimerização de compostos orgânicos nitrogenados; e



(g) oxidação de álcoois e aldeídos formando outros ácidos carboxílicos.



Os problemas mais significativos do uso do bio-óleo como combustível é a baixa volatilidade, alta viscosidade, coqueificação e corrosividade (CZERNICK; BRIDGWATER, 2004). Essas características conferem aplicações limitadas ao bio-óleo. As principais preocupações para a queima de bio-óleo em máquinas a diesel é devido a difícil ignição (devido ao baixo valor de aquecimento e elevado teor de água), corrosividade (devido à presença de ácidos), e coqueificação (devido aos componentes termicamente instáveis).

Mesmo assim o bio-óleo pode ser usado como um substituto do óleo combustível ou diesel em muitas aplicações estáticas incluindo caldeiras, fornos, máquinas e turbinas (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000). No entanto, o bio-óleo deve ser aperfeiçoado ou misturado para ser usado diretamente em máquina a diesel (HUBER et al., 2006). O desenvolvimento e uso de emulsões bio-óleo/diesel representam um modo de explorar em curto prazo os recursos da biomassa potencialmente disponíveis através do processo de pirólise (CHIARAMONTI et al. 2003).

O procedimento mais utilizado tem sido o aproveitamento dos compostos que compõe o bio-óleo pela técnica de separação de frações. O óleo inicial, obtido através do processo de pirólise da biomassa, pode ser separado facilmente em duas frações pela adição de água, obtendo assim, bio-óleo e água ácida (ou ácido pirolenhoso). O bio-óleo é rico em frações orgânicas que contém fenol, outros compostos cíclicos e de elevada massa molecular.

A água ácida contém uma grande quantidade de água, ácido acético, álcoois e outros compostos orgânicos polares de cadeia curta (HERNÁNDEZ; MORLÁ, 2003). A partir dessa separação inicial, outros compostos podem ser extraídos e destinados de diversas maneiras, conforme o produto de interesse.

A metodologia usada para a separação das frações presentes no bio-óleo baseia-se nas propriedades ácido-base dos compostos (OASMAA; MEIER, 2005). O fenol, um importante constituinte do bio-óleo, pode ser extraído do óleo por um tratamento alcalino.

Os “fenolatos” extraídos apresentam características semelhantes aos surfatantes, após serem misturados com compostos orgânicos de cadeia curta, como álcoois, acetato e regulador de pH (HERNÁNDEZ; MORLÁ, 2003).

Mohan e colaboradores (2006) discutem vários procedimentos de fracionamento do bio-óleo que vem sendo estudado por diferentes pesquisadores, no entanto, todos baseados no princípio de solubilidade e acidez.

## 2 OBJETIVOS

Monitorar o processo de estocagem das misturas de bio-óleo com etanol através da análise de viscosidade;

Avaliar a possibilidade de uso da fração mais ácida do bio-óleo após processo de esterificação em mistura ou como aditivo aos combustíveis fósseis.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 BIO-ÓLEO BIOWARE

O bio-óleo utilizado nesse trabalho foi obtido pela Bioware Tecnologia em escala piloto na planta PPR-200 (Planta de Pirólise Rápida com capacidade para processar 200 kg/h de biomassa seca). A tecnologia utilizada é o reator de leito fluidizado em regime de pirólise rápida, o método de obtenção do bio-óleo é descrito por Rocha e Luengo (1998).



**Figura 6** – Amostra de bio-óleo Bioware.

As biomassas utilizadas pela Bioware para a produção do bio-óleo foram: o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de cana-de-açúcar e gramíneas como o capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum*). As características do bio-óleo produzido são descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Propriedades do bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de biomassa.

Parâmetro	Bio-óleo*
Sólidos, %(m/m)	7,2
pH	3,0
Água, %(m/m)	10,8
Viscosidade a 20 °C, cSt	2000
Carbono, %(m/m)	62,6 ± 1,3
Hidrogênio, %(m/m)	7,62 ± 0,09
Nitrogênio, %(m/m)	1,18 ± 0,06
Enxofre, %(m/m)	<L.D.
Densidade aparente a 22 °C (g/cm <sup>3</sup> )	1,129
Poder calórico superior (MJ/Kg)	25,68

\* O bio-óleo foi produzido pela Bioware Tecnologia, empresa graduada da Incubadora de Empresas de Base Tecnológica da Universidade Estadual de Campinas (Incamp). L.D.: Limite de Detecção.

Fonte: Rocha et al. 2005b.

### 3.1.1 Análise do Bio-óleo por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

O bio-óleo liofilizado foi analisado em equipamento *Shimadzu* FTIR-8300.

O espectro de transmitância na região do infravermelho entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> foi obtido a partir de um filme do óleo depositado entre placas de KBr.

### 3.1.2 Adição de Bio-óleo ao Diesel Comercial

Em tubos de ensaio contendo diesel comercial foi adicionado 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % (m/v) de bio-óleo sob agitação manual. As misturas também foram testadas sob agitação magnética a 1250 rpm.

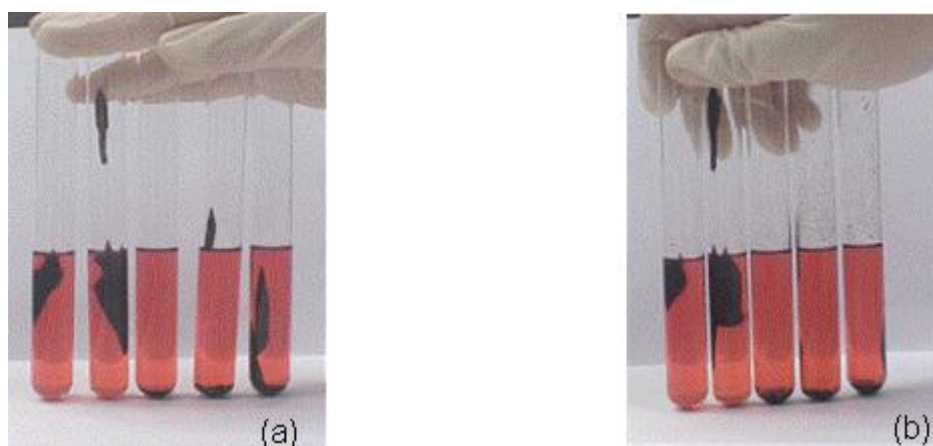
Foram também obtidas misturas de bio-óleo com diesel comercial nos intervalos de 0,1 a 2 % na presença de tensoativo. Os tensoativos utilizados foram o Span 80 (SIGMA) e Tween 80 (ACRÔS ORGANICS), combinados e variando suas proporções ou utilizados separadamente obtendo uma proporção final de 0,01 % (v/v), Tabela 3. O Span 80 foi primeiramente adicionado ao bio-óleo e o Tween 80 ao diesel, em seguida, sob agitação mecânica contínua a 1250 rpm, as duas soluções foram misturadas.

Foram testadas emulsões utilizando o diesel comercializado em posto BR nas cidades de Campinas e Londrina.

A Figura 7 ilustra o aspecto da mistura do bio-óleo ao diesel comercial, com e sem a presença do tensoativo.

**Tabela 3** – Variação das concentrações dos tensoativos utilizados para realizar a mistura.

<b>Span 80 (% em volume)</b>	-	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010
<b>Tween 80 (% em volume)</b>	0,010	0,008	0,006	0,004	0,002	-



**Figura 7** – Adição de bio-óleo em diesel comercial nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% m/v bio-óleo/diesel (da esquerda para direita); (a) sem tensoativo e (b) com 0,01 % de Span 80 e Tween 80.

### 3.1.3 Preparo das misturas de etanol em bio-óleo

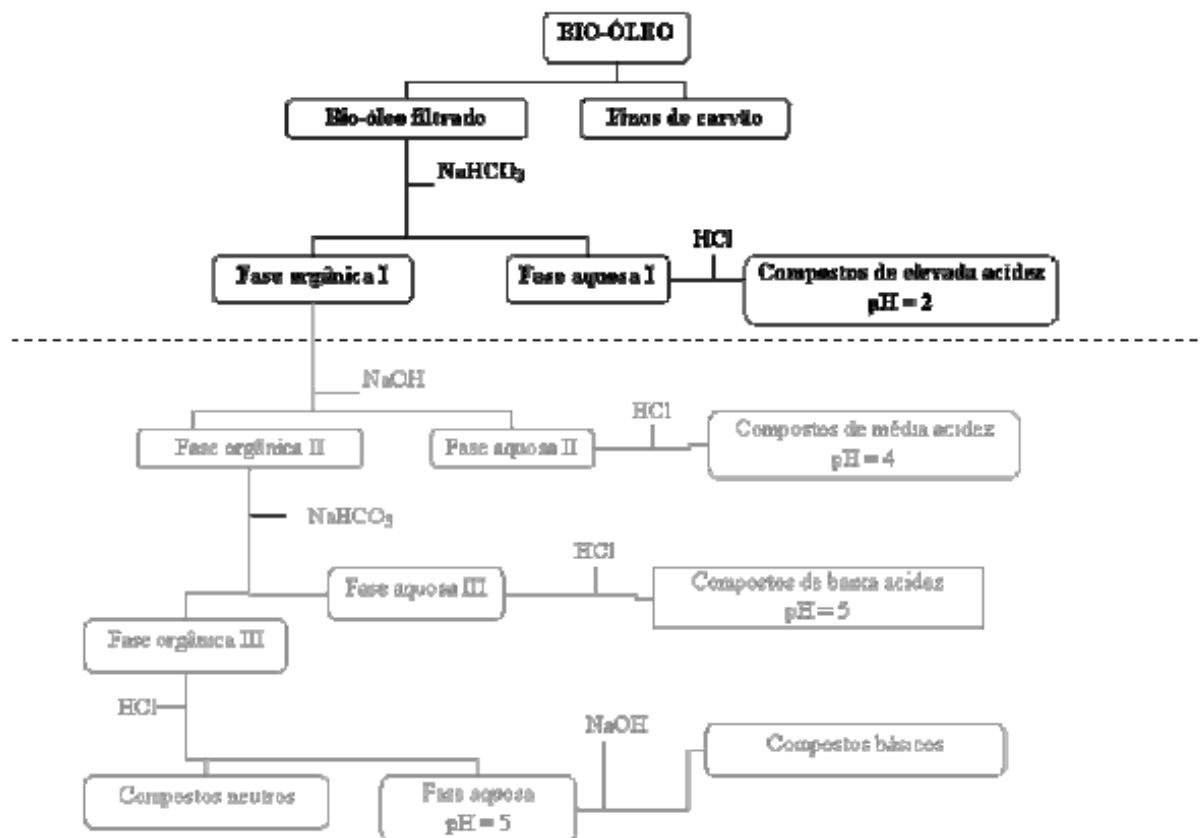
Foram preparadas 6 amostras de bio-óleo com adição de 0, 2, 5, 10, 15 e 20% de etanol absoluto (Nuclear, grau P.A.). Essas amostras foram armazenadas em potes plásticos a temperatura ambiente (22 °C) e ao abrigo da luz.

### 3.1.3.1 Ensaio de Viscosidade das Misturas Bio-óleo/Etanol

As amostras de bio-óleo com etanol foram estocadas por um período de 60 dias. Os ensaios de viscosidade foram realizados com o auxílio de um viscosímetro *Brookfield* DV-I+ com *spindle* nº S2, 0,3 rpm para amostras de bio-óleo/etanol e *spindle* nº S3, 0,3 rpm para amostras de bio-óleo. As análises foram realizadas a temperatura ambiente (22 °C) com duração de 120 segundos para cada amostra.

## 3.2 PREPARO DO BIOCOMBUSTÍVEL A PARTIR DO BIO-ÓLEO

A Figura 8 ilustra a rota de obtenção do biocombustível derivado do bio-óleo. Foi utilizada uma solução de bicarbonato de sódio (MERCK, grau P.A.) para extração e obtenção das fases orgânica e aquosa iniciais do bio-óleo.



**Figura 8** – Rota de obtenção do biocombustível a partir do bio-óleo (RODRIGUEZ, 2006).

A partir da fase aquosa I foi realizada a esterificação dos ácidos carboxílicos com etanol absoluto (Nuclear, grau P.A.) catalisada com ácido clorídrico (Nuclear, grau P.A.). Em seguida foi realizada uma destilação do biocombustível em mistura com etilenoglicol (CAAL, grau P.A.).

A Figura 9 ilustra a aparência da fase aquosa ácida do bio-óleo e o biocombustível obtido pela esterificação em meio ácido.



**Figura 9** – (a) Fase aquosa ácida do bio-óleo e (b) biocombustível.

### 3.2.1 Determinação do Teor de Água no Biocombustível

O teor de água do biocombustível foi analisado pela Cia Cacique de Café Solúvel, Londrina/PR, em titulador *Mettler Toledo* D1 - com eletrodo de platina pelo método *Karl Fischer*.

### 3.2.2 Análise do Biocombustível por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

O biocombustível foi analisado por espectroscopia de absorção no infravermelho em equipamento *Shimadzu FTIR-8300*. O espectro de transmitância foi registrado entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  a partir de um filme do biocombustível depositado entre placas de KBr.

### 3.2.3 Caracterização do Biocombustível por Cromatografia em Fase Gasosa

O biocombustível obtido segundo metodologia descrita por Rodriguez (2006) foi caracterizado pela Bioware Tecnologia utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa com detecção por armadilha de íons. Foi utilizada uma coluna capilar CP-Sil 8CB low bleed/MS (5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano), 30m x 0,25mm x 0,25µm. A temperatura inicial foi de 40 °C (mantida por 4 min) aumentando até 120 °C (a 2°C/min, e mantida nessa temperatura por 10 min); aumentando até 240 °C (a 6 °C/min); aumentando até a temperatura final de 300 °C (a 20 °C/min, e permanecendo nessa temperatura por 2 min). Injetor a 280 °C, modo *split*, volume de injeção 0,8 µL; detector a 300°C; gás de arraste He a 1.0 ml.min<sup>-1</sup>.

Na identificação dos componentes do biocombustível encontrados utilizou-se a base de dados de espectros de massa NIST98 (com 129.136 espectros de massas) e o programa AMDIS (*Automated Mass Spectral Deconvolution Mass & Identification System*). Foi utilizado um padrão com mistura de hidrocarbonetos da série n-alcenos entre C10 e C25.

### 3.2.4 Análises físico-químicas do biocombustível

As análises físico-químicas do biocombustível foram realizadas no Laboratório de Combustíveis no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina utilizando Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

O ensaio de condutividade foi realizado em um condutivímetro Digimed DM-31 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*).

Para o ensaio de massa específica, foi utilizado um densímetro Incoterm imerso em 1000 ml do biocombustível a temperatura de 21 °C. Após a obtenção dos resultados encontrados no densímetro, esse valor foi comparado com valores tabelados especificados para determinação do °INPM correspondente. O teste foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 5995 (Determinação da massa específica e do teor alcoólico do álcool etílico e suas misturas).

### 3.2.5 Preparo das Misturas de Biocombustível em Diesel Comercial

O biocombustível foi adicionado ao diesel comercial na proporção de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % (v/v). Foram testadas também misturas do biocombustível ao diesel comercial na presença dos tensoativos Span 80 e Tween 80 em diferentes concentrações (Tabela 3 item 3.1.2) em mistura com o diesel comercial a 0,01 % v/v.

O diesel de petróleo utilizado no experimento foi adquirido em posto BR nas cidades de Campinas e Londrina.

A Figura 10 ilustra o aspecto da mistura do biocombustível ao diesel comercial, com e sem a presença do tensoativo.



**Figura 10** – Misturas de biocombustível com diesel comercial nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % v/v (da esquerda para direita); (a) sem tensoativo e (b) com 0,01 % de Span 80 e Tween 80.

### 3.2.6 Preparo das Misturas de Biocombustível em Gasolina Comercial

O biocombustível foi adicionado a gasolina comercial nas concentrações de 0, 2, 5, 10 e 20 % (v/v). A Figura 11 ilustra o aspecto dessas misturas.

Foram testadas as gasolinas C comercializadas em postos BR nas cidades de Campinas e Londrina.



**Figura 11** – Misturas de biocombustível com gasolina nas concentrações de 0, 2, 5, 10 e 20% v/v.

### **3.2.6.1 Análises Físico-Químicas das Misturas de Biocombustível com a Gasolina Comercial**

As análises físico-químicas das amostras de biocombustível em mistura com a gasolina comercializada em Campinas e Londrina foram realizadas no Laboratório de Qualidade de Combustíveis da Refinaria Presidente Getulio Vargas (REPAR/ PETROBRAS), em Araucária, PR e no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Os ensaios foram realizados mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

Os ensaios para verificar a cor e o aspecto da gasolina são métodos visuais e foram realizados em proveta de vidro conforme aquela utilizada no método ABNT NBR 7148 (Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa °API–Método do densímetro) ou ASTM D1298 (*Density, Relative Density – Specific Density, of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*).

Os ensaios de destilação foram realizados com 100 ml da amostra (gasolina/biocombustível) em balão de vidro especial e submetido a aquecimento controlado em destilador de solventes Q286. O ensaio foi realizado seguindo as normas ABNT NBR-9619 (Produtos de Petróleo – Determinação da Faixa de Destilação) ou ASTM D86 (*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products*).

O ensaio de massa específica foi realizado em densímetro digital Mettler DA310 a temperatura ambiente (20 °C) de acordo com as normas ABNT NBR-14065

(Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital) ou ASTM D-4052 (*Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter*).

O teor de álcool foi realizado segundo o método da proveta, que consiste em adicionar 50 ml da amostra (gasolina/biocombustível) em uma proveta de 100 ml, completando o volume com solução saturada de cloreto de sódio (10 % m/v) e realizando-se 10 inversões sucessivas da proveta. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR-13992 (Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível).

Os ensaios de octanagem MON e RON, assim como o Índice Antidetonante (IAD), foram realizados em um motor Walkesha CFR (*Cooperative Fuel Research*), que consiste em monocilindros de razão de compressão variável, de acordo com as normas ABNT MB-457 (Combustível – Determinação das características antidetonantes – Índice de octano – Método Motor), ASTM D-2700 (*Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method*) e ASTM D-2699 (*Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method*).

O ensaio de pressão de vapor foi realizado em equipamento Grabner CCA VPSH. O equipamento avalia a pressão de vapor total exercida no vácuo por compostos voláteis presentes no combustível. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR-14156 (Produtos de Petróleo – Determinação de Pressão de Vapor – Minimétodo) ou ASTM D-5191 (*Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)*).

O ensaio de goma atual lavada foi realizado em equipamento Normalab Analisis P303. O teste consiste em evaporar 100 ml da amostra de gasolina com o biocombustível, o resíduo obtido é lavado com n-heptano. Após a lavagem o resíduo é secado e pesado. O ensaio foi realizado de acordo com as normas ABNT NBR-14525 (Combustíveis–Determinação de goma por evaporação) ou ASTM D-381 (*Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation*).

O ensaio para determinar a quantidade de enxofre total foi realizado em equipamento Horiba SLFA2100. O teste consiste em incidir raios X em uma célula contendo a amostra de gasolina com biocombustível, os átomos de enxofre presentes absorvem energia em um comprimento de onda específico, numa quantidade proporcional à concentração de enxofre. O teste foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR-14533 (Produtos de Petróleo – Determinação do Enxofre por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X – Energia Dispersiva) ou ASTM D-4294 (*Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive*

*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*).

O ensaio de período de indução foi realizado em equipamento Scavini 2404/2408. O teste consiste em submeter a amostra (gasolina/biocombustível) a 100 °C de acordo com as normas ABNT NBR-14478 (Gasolina – Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução) e ASTM D-525 (*Oxidation Stability of Gasoline – Induction Period Method*).

O ensaio de corrosividade ao cobre consiste em avaliar alterações em uma lâmina de cobre imersa na amostra de gasolina com biocombustível a 50 °C durante 3 horas.

O teste foi realizado de acordo com as normas ABNT NBR-14359 (Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre) e ASTM D-130 (*Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Cooper Strip Varnish Test*).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Inicialmente foi avaliada a possibilidade de uso do bio-óleo em mistura com o diesel comercial automotivo. Porém, mesmo quando o bio-óleo foi utilizado em baixas concentrações (0,1 % v/v) não foi possível obter emulsão. O uso de tensoativos, Span 80 e Tween 80, utilizados pelo fato de serem os mais propícios na formação de emulsões do tipo óleo em água (O/A), também não contribuíram para uma mistura homogênea.

A fim de avaliar a estabilidade físico-química do bio-óleo produzido pela Bioware Tecnologia foi realizado medidas de viscosidade em função do tempo de estocagem ou armazenamento.

Os testes físico-químicos realizados para o biocombustível obtido a partir do bio-óleo seguem a Portaria 2 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) de 16 de janeiro de 2002, que estabelece as especificações para comercialização de álcool etílico anidro utilizado como combustível no Brasil. A razão de realizar os testes com o biocombustível segundo esta norma, é devido sua semelhança com o álcool, no que diz respeito à combustão.

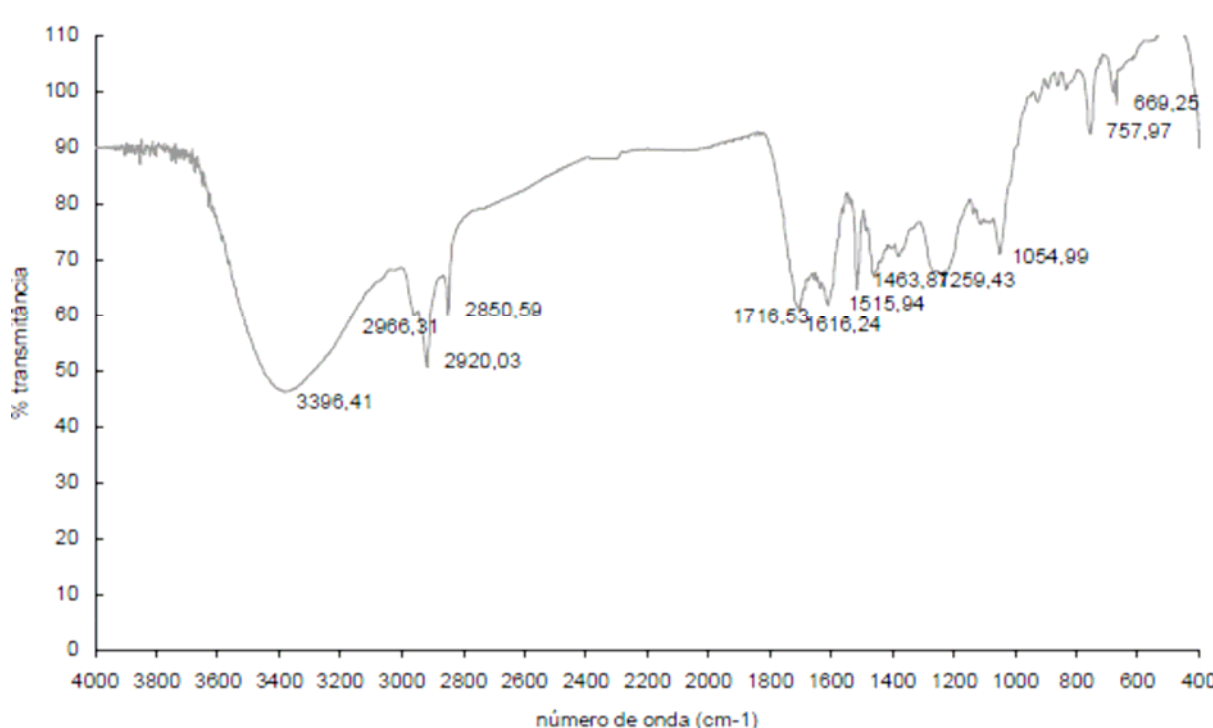
O biocombustível produzido com tecnologia Bioware contendo 25,48 % de água foi devidamente tratado no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina e teve esse valor reduzido para 2,65 %. Isso possibilitou a formação de emulsão com a Gasolina C comercializada na cidade de Campinas e Londrina.

A adição do biocombustível ao diesel comercial não formou emulsão, mesmo com a adição de tensoativos, os mesmos utilizados na tentativa de misturar o bio-óleo ao diesel comercial.

Os testes físico-químicos utilizados para avaliar a qualidade da gasolina no Brasil, de acordo com a Portaria 309 da ANP de 27 de dezembro de 2001, estabelecendo as especificações para a comercialização da gasolina em território nacional, foram realizados nas misturas do biocombustível com a Gasolina C comercializada em Campinas e Londrina.

## 4.2 CARACTERÍSTICAS DO BIO-ÓLEO

Como o bio-óleo é produto da pirólise de biomassa, consiste em diversos e numerosos componentes, tornando muito difícil a tarefa de qualificar e quantificar sua composição. Foi utilizada a espectroscopia de absorção no infravermelho para identificar a natureza química dos constituintes do bio-óleo (Figura 12).



**Figura 12** – Espectro de absorção do bio-óleo liofilizado no infravermelho.

Na Tabela 4 estão representados os grupos funcionais identificados no bio-óleo. A presença de álcoois, fenóis ou ácidos carboxílicos são indicados pela banda correspondente ao estiramento de O-H entre 3600-3300 cm<sup>-1</sup>. A presença de alcanos é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000 e 2800 cm<sup>-1</sup>, e pela deformação C-H em 1515 cm<sup>-1</sup> e 1463 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1716 cm<sup>-1</sup> representa o estiramento C=O indicando a presença de cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e outros. A 1616 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda característica do estiramento C=C de alcenos. As bandas entre 1300 cm<sup>-1</sup> e 950 cm<sup>-1</sup> são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos, fenóis, esteres e éteres. A deformação C-H em aromático mono-substituído é verificada na bandas em 669 cm<sup>-1</sup> e 757cm<sup>-1</sup>.

**Tabela 4** – Caracterização de constituintes do bio-óleo liofilizado por FT-IR.

n° de onda (cm <sup>-1</sup> ) (literatura)*	n° de ondas (cm <sup>-1</sup> ) Bio-óleo	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3396	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3000-2840	2966, 2920, 2850	C-H	Alcanos
1750-1650	1716	C=O	Cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos
1640-1600	1616	C=C	Alcenos
1500-1400	1515, 1463	C-H	Alcanos
1300-950	1259, 1054	C-O	Ácidos carboxílicos
915-650	757, 669	C-H	Aromático mono-substituído

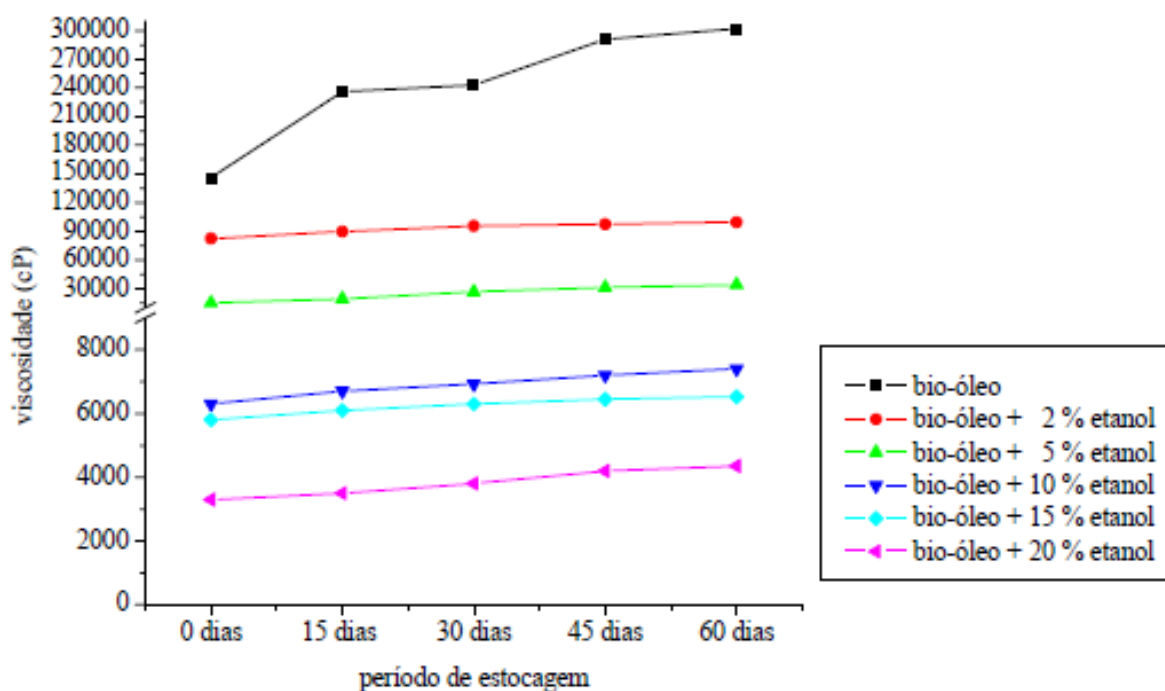
\*(SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

#### 4.2.1 Estabilidade do Bio-óleo

O bio-óleo possui alguns constituintes que, durante o armazenamento ou manipulação, podem reagir entre si dando origem a moléculas mais complexas. Oasmaa e Czernik (1999) descreveram que as principais reações observadas são de polimerização dos componentes com ligações duplas, assim como eterificação e esterificação que ocorrem entre grupamentos hidroxila, carbonila e carboxila, onde água é formada como subproduto. Essas reações resultam em alterações nas propriedades físico-químicas do bio-óleo, por exemplo, aumento na viscosidade.

A fim de conter ou retardar o processo de envelhecimento do bio-óleo, foi adicionado 2, 5, 10, 15 e 20 % de etanol absoluto e essas amostras foram avaliadas durante um período de 60 dias a temperatura ambiente (22 °C), através do ensaio de viscosidade.

As linhas observadas na Figura 13 indicam aumento na viscosidade do bio-óleo/etanol em função do tempo de estocagem.



**Figura 13** – Variação na viscosidade do bio-óleo/etanol em função do tempo de estocagem.

A viscosidade do bio-óleo verificada logo após sua produção, correspondeu a 2,25.103 cP. Aproximadamente 13 meses após a produção do bio-óleo, na ocasião da realização desses experimentos, o valor de viscosidade foi de 146.103 cP.

A variação na viscosidade do bio-óleo em mistura com o etanol, durante o período de 60 dias, pode ser observada na Tabela 5.

**Tabela 5** – Variação na viscosidade do bio-óleo/etanol durante armazenagem a temperatura ambiente por 60 dias.

	Viscosidade (cP), a 22 °C					
	Bio-óleo	Bio-óleo + 2% etanol	bio-óleo + 5% etanol	bio-óleo + 10% etanol	bio-óleo + 15% etanol	bio-óleo + 20% etanol
<b>0 dias</b>	146000	82200	15000	6300	5800	3300
<b>15 dias</b>	236000	89800	19300	6700	6100	3500
<b>30 dias</b>	243000	95500	26700	6920	6300	3800
<b>45 dias</b>	291000	97200	31000	7200	6450	4200
<b>60 dias</b>	302000	99600	34000	7400	6530	4350
<b>Razão</b>	2,07	1,21	2,26	1,17	1,15	1,31

A adição de etanol ao bio-óleo pode ocasionar alteração na viscosidade do mesmo através de três mecanismos propostos por Oasma e colaboradores (2004). O primeiro trata-se da diluição física sem afetar a velocidade de reações químicas, o segundo, da diminuição da velocidade de reações pela diluição ou mudança na microestrutura, e o último, das reações químicas entre o solvente e os componentes do bio-óleo que previnem uma possível polimerização.

Considerando todas as diluições do bio-óleo em etanol, esperava-se que a mistura contendo 2 % do álcool fosse a condição menos desfavorável para o armazenamento.

No entanto, o bio-óleo com 5 % de etanol apresentou o valor mais elevado de viscosidade, que ao longo de 60 dias chegou ao dobro daquele determinado inicialmente. Provavelmente esta foi a melhor condição para ocorrer polimerização, oxidação e outras reações ou processos físicos que contribuíram para o envelhecimento do bio-óleo durante a estocagem.

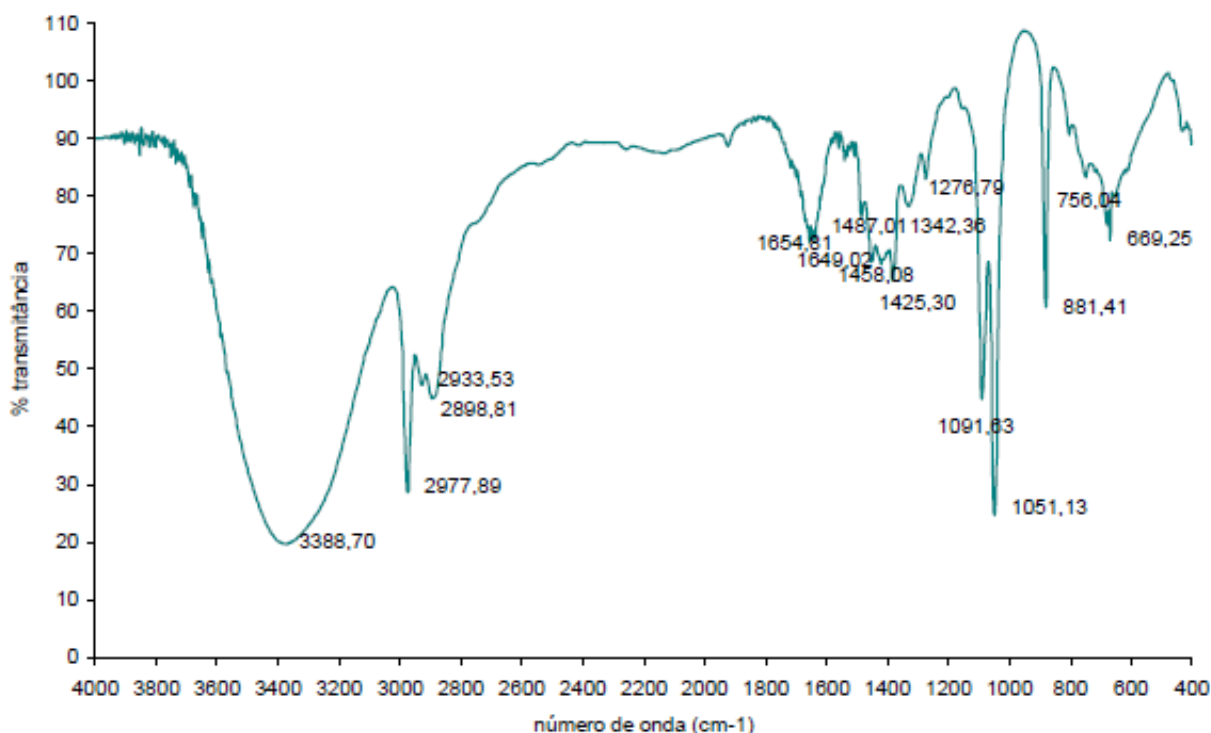
Outro fator importante para o envelhecimento do bio-óleo é o teor elevado de sólidos (7,2 % m/m). A elevada área superficial específica desses sólidos deve apresentar propriedades catalíticas que favoreçam as reações de oxidação e polimerização.

A adição de 10 % e 15 % de etanol ao bio-óleo foram as condições mais favoráveis à estocagem.

## **4.3 BIOCOMBUSTÍVEL**

### **4.3.1 Características Químicas do Biocombustível**

Os biocombustível analisado por espectroscopia de absorção no infravermelho tem seu espectro ilustrado na Figura 14. Os grupamentos característicos do biocombustível estão listados na Tabela 6.



**Figura 14** – Espectro de absorção do biocombustível no infravermelho.

A banda observada a  $3388\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento O-H associado ao grupo funcional de álcoois e ácidos carboxílicos. A presença de alcanos entre os constituintes do biocombustível foi indicada pela banda de C-H entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , e deformação C-H em  $1386\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda a  $1649\text{ cm}^{-1}$  sugere o estiramento C=C correspondente a aromáticos ou alcenos. O estiramento C-O na região próxima a  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada a presença de éster e álcoois. As bandas que surgem entre  $900$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  possivelmente decorrem da presença de componentes aromáticos substituídos.

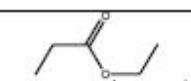
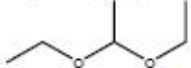
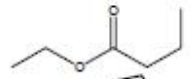
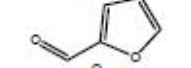
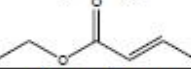
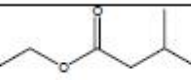
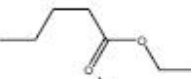
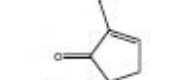
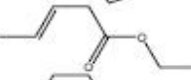

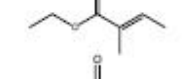
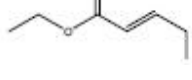
**Tabela 6** – Caracterização de constituintes do biocombustível por FT-IR.

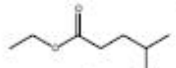
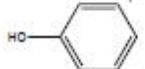
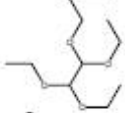
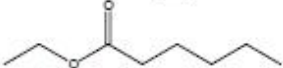
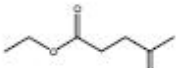

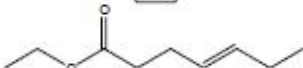

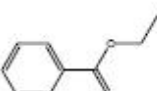

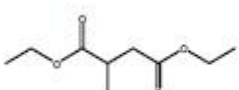
n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (literatura)*	n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) biocombustível	Grupo característico	Classe do composto
3600-3300	3388	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3050-2800	2977, 2933, 2898	C-H	Alcanos
1667-1640	1654, 1649	C=C	Aromático ou alcenos
1500-1400	1487, 1458, 1425	C-H	Alcanos
1300-950	1091, 1051	C-O	álcoois, ésteres
915-650	881, 756, 669	C-H	Aromáticos

\*(SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Na Tabela 7 estão relacionados os constituintes do biocombustível identificados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Pode-se observar dois picos predominantes com tempos de retenção próximos a 4 minutos (picos 1 e 2). Foram identificados 16 ésteres agrupados numa série homóloga de ésteres etílicos lineares de C3 a C8 e aromáticos (pico 22). Foram também detectados os seguintes compostos: furfural, cetonas cíclicas e fenol (picos 5, 9 e 15).

**Tabela 7** – Identificação de constituintes do biocombustível por CG-MS\*.

Pico	Tempo Retenção (min)	Compostos detectados	Estrutura Química	Qtidade relativa (%)	Íon (m/z)
1	4,000	Ácido propiônico, etil éster		12,111	45, 57, 74, 83, 102
2	4,392	1,1-dietoxi-etano		14,740	15, 29, 45, 61, 73, 89
3	6,538	Não determinado (n.d)		2,885	41, 55, 69, 84, 99, 114
4	6,866	Ácido butanóico, etil ester		8,727	29, 43, 60, 71, 88, 101
5	8,296	Furfural		2,956	42, 53, 66, 82, 95, 105
6	8,945	2-ácido butenóico, etil éster		6,180	41, 55, 69, 86, 99, 115
Pico	Tempo Retenção (min)	Compostos detectados	Estrutura Química	Qtidade relativa (%)	Íon (m/z)
7	9,403	Ácido butanóico, 3-metil-etil ester		3,186	41, 57, 70, 85, 103, 115
8	12,108	Ácido pentanóico, etil ester		2,470	41, 57, 73, 85, 101, 115
9	12,229	2-metil-2-ciclopenteno-1-ona		2,778	41, 53, 67, 81, 96
10	13,097	3-ácido pentenóico, etil ester		3,252	43, 55, 69, 83, 100, 128
11	13,359	4-ácido pentenóico, etil ester		2,432	43, 55, 69, 83, 100, 113
12	14,516	Etil tiglato		2,829	43, 55, 69, 83, 100, 128
13	15,240	Etil-trans-2-pentenoato		2,963	29, 39, 55, 70, 8, 399, 113

14	16,370	Ácido pentanóico, 4-metil-etil ester		2,817	43,60,73,81,8 8101,115
15	17,525	Fenol		2,954	31,39,55,66,7 494
16	17,943	1,1,2,2-tetraetóxi-etano		2,687	47,59,75,87, 103,116,133
17	18,716	Ácido hexanóico, etil éster		2,804	43,60,73,88,9 9115,129,144
18	23,232	4-oxo-ácido pentanóico, etil ester		3,384	15,29,43,55,7 499,129,144
19	24,779	4-metóxi-fenol		3,648	39,53,65,81,9 5109,124
20	25,183	4-ácido heptenóico, etil ester, (E)		2,386	41,55,68,88,9 9110,127,141
21	25,825	Ácido heptanóico, etil ester		2,285	43,60,73,88,1 01,113,129,15 8
22	30,888	Ácido benzóico, etil ester		4,948	27,37,51,63,7 791,105,122, 132
23	32,907	Ácido octanóico, etil ester		2,157	29,41,57,73,8 8101,115,127
24	33,560	Dietil-metilsuccinato		2,423	29,43,55,73,8 7101,115,129
<b>Total</b>				<b>100</b>	

\* Dados fornecidos pela Bioware Tecnologia.

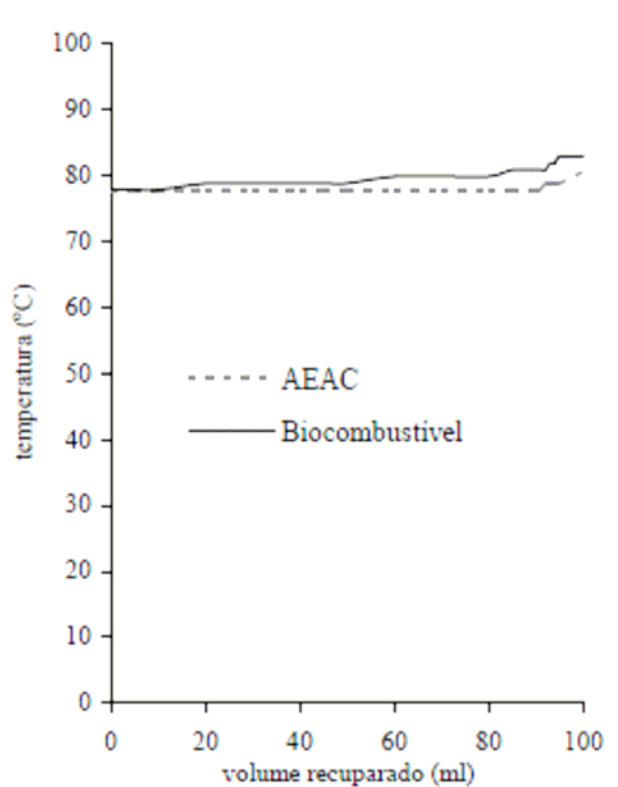
#### 4.3.2 Análises Físico-Químicas do Biocombustível

O biocombustível foi avaliado segundo suas características físico-químicas, de acordo com as especificações da ANP (Portaria 2, de 16 de janeiro de 2002) para controle de qualidade do álcool etílico usado como combustível no Brasil (Tabela 8).

**Tabela 8** – Características físico-químicas do biocombustível e do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC).

Ensaio	AEAC	Biocombustível	Unidade
Massa específica a 20 °C	788	808,3	kg/m <sup>3</sup>
Condutividade elétrica	262	136,6	μS/m
Teor alcoólico	99,4	93,6	°INPM

A faixa de variação da curva de destilação para o biocombustível e o Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) são muito próximas (Figura 15).



**Figura 15** – Curva de destilação do biocombustível e Álcool Etílico Anidro Combustível

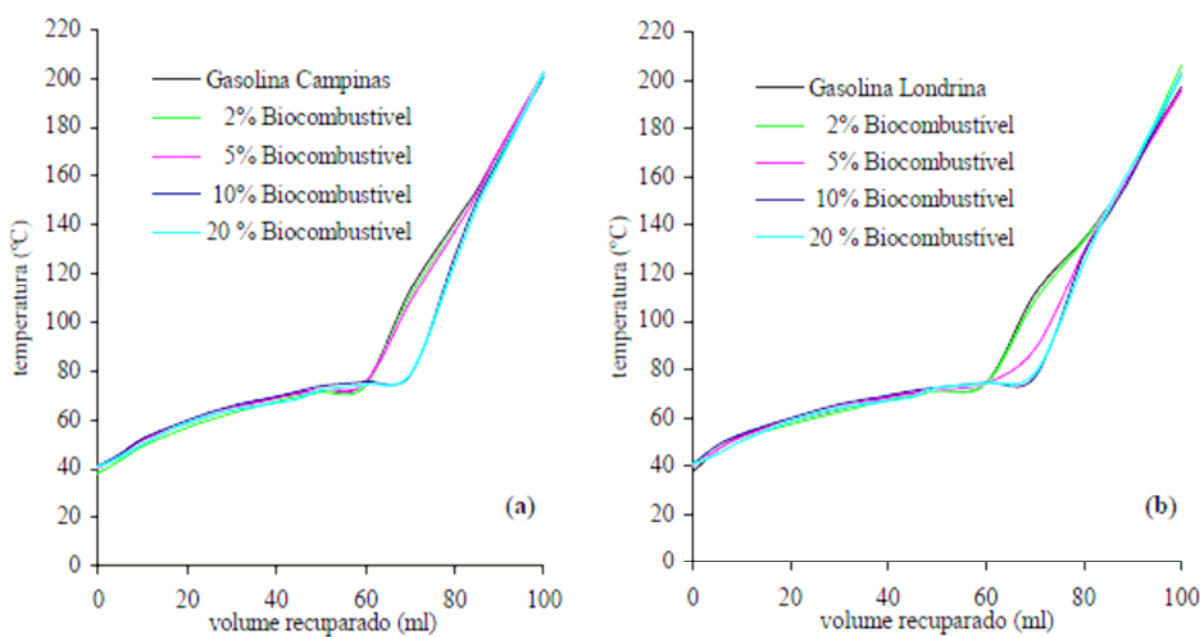
#### 4.4 GASOLINA TIPO C E BIOCOMBUSTÍVEL

O biocombustível foi adicionado à gasolina C comercializada em Campinas e Londrina nas seguintes porcentagens: 2, 5, 10 e 20 % (v/v). As análises físico-químicas foram realizadas segundo as especificações da ANP (Portaria 309 de 27 de dezembro de 2001) para este tipo de gasolina comercializada no Brasil.

O teste visual, exigido para determinar as características de cor e aspecto da gasolina C, foi realizado e a coloração observada, variando de incolor a amarelada com aspecto límpido e isento de impurezas foi verificada para todas as amostras gasolina/biocombustível.

#### 4.4.1 Ensaios de Destilação

A curva de destilação auxilia na previsão do desempenho do combustível. A adição do biocombustível à gasolina C comercializada na cidade de Campinas e Londrina altera muito pouco o perfil da curva de destilação do combustível fóssil (Figura 16).



**Figura 16** – Curvas de destilação da gasolina C comercializada em Campinas (a) e Londrina (b) em mistura com o biocombustível.

Mesmo a adição de 20 % do biocombustível à gasolina não foi suficiente para deixá-la fora das especificações da ANP, no que se refere aos limites de temperatura correspondente a porcentagem de combustível evaporado, ao ponto final de ebulição e resíduo. Não foram testadas nesse trabalho porcentagens mais elevadas do biocombustível em mistura com a gasolina.

Os parâmetros obtidos a partir da curva de destilação das misturas de biocombustível a gasolina C estão apresentados na Tabela 9. Os valores foram obtidos pela média aritmética de duas determinações.

**Tabela 9** – Parâmetros obtidos nos ensaios de destilação da gasolina C em mistura com o biocombustível.

Amostra	% Biocombustível	Temperatura (°C)			PFE	Resíduo, % volume
		10 % evaporada	50 % evaporada	90 % evaporada		
GASOLINA CAMPINAS	0	51,9	72,1	170,7	202,7	1,15
	2	49,2	71,3	167,8	202,3	1,13
	5	51,8	72,5	170,1	201,8	1,18
	10	52,3	73,7	166,9	200,7	1,13
	20	53,6	71,9	170,1	203,8	1,10

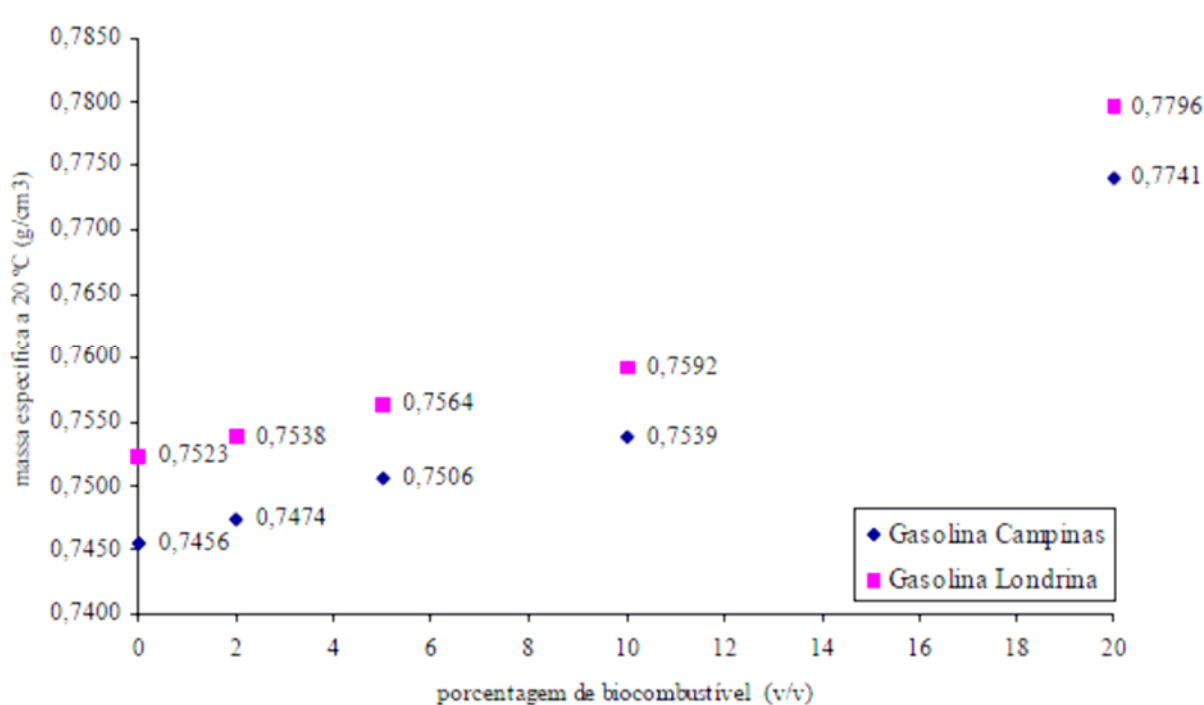
Amostra	% Biocombustível	Temperatura (°C)			PFE	Resíduo, % volume
		10 % evaporada	50 % evaporada	90 % evaporada		
GASOLINA LONDRINA	0	52,7	71,4	163,7	197,5	1,23
	2	51,4	70,9	163,4	206,3	1,08
	5	52,1	71,8	162,7	195,9	1,23
	10	53,3	72,5	161,5	202,9	1,25
	20	54,5	72,2	168,6	204,1	1,13

ESPECIFICAÇÃO ANP PORTARIA 309 DE 2001	65 °C máximo	80 °C máximo	145 °C mínimo – 190 °C máximo	220 °C máximo	2 %, máximo
---	--------------	--------------	----------------------------------	------------------	-------------

#### 4.4.2 Massa Específica

Os valores de massa específica para Gasolina tipo C determinados a 20 °C estão na faixa de 0,7200 e 0,7600 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 17** – Massa específica da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

Observou-se que a adição do biocombustível à gasolina provoca um pequeno aumento da sua massa específica, isso ocorre devido a elevada densidade do biocombustível (0,8083 g/ml) em relação à Gasolina C comercializada em Campinas (0,7523g/ml) e Londrina (0,7456 g/ml). Com base nos dados mostrados na Figura 17 pode-se afirmar que os valores de massa específica determinados na gasolina comercializada em mistura com o biocombustível, estão de acordo com os valores observados para a gasolina C comercializada no Brasil.

#### 4.4.3 Teor de Álcool

A recomendação da ANP para adição de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) à Gasolina C comercializada em Campinas e Londrina, na ocasião de realização dos ensaios, era de 20% em volume com desvio de  $\pm 1$  %. No entanto, as distribuidoras podem variar esse percentual de acordo com o Ministério da Agricultura e Abastecimento.

Os teores de álcool determinados experimentalmente na Gasolina C com adição do biocombustível representam não apenas a percentagem de AEAC presente no combustível comercial, mas também os constituintes polares que são extraídos do biocombustível durante a realização do ensaio. Sendo assim, nesse trabalho, o ensaio denominado “teor de álcool” na gasolina, representa na verdade a “porcentagem de constituintes polares” no combustível fóssil (Tabela 10).

A determinação da “porcentagem de constituintes polares” nas amostras de Gasolina C contendo o biocombustível foi realizado conforme a seguinte equação:

$$V'' = 2 \times (V' - 50ml) + 1$$

Onde:

$V''$  = corresponde a quantidade de grupamentos polares presente em 50 ml da amostra de combustível;

$V'$  = volume de fase aquosa após extração (solução saturada de NaCl mais fração polar do combustível);

50 ml = volume da amostra de combustível utilizado no ensaio (Gasolina C

com adição de 2, 5, 10 ou 20 % de biocombustível).

Assim, a “porcentagem de constituintes polares” no combustível fóssil foi determinada através da seguinte relação:

$$\% \text{ de constituintes polares no combustível} = \frac{100\% \times V''}{50 \text{ ml}} \quad (2)$$

**Tabela 10** – Porcentagem de constituintes polares na Gasolina C em mistura com o biocombustível (v/v).

<b>% Biocombustível</b>	<b>Gasolina Campinas</b>	<b>Gasolina Londrina</b>
<b>0</b>	20 %	20 %
<b>2</b>	20 %	20 %
<b>5</b>	22 %	22 %
<b>10</b>	24 %	24 %
<b>20</b>	28 %	28 %

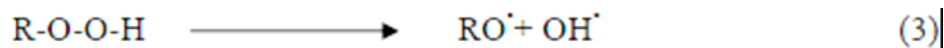
A adição de 5, 10 e 20 % de biocombustível à Gasolina C comercializada em Campinas e Londrina elevou a porcentagem de constituintes polares no combustível fóssil, devido ao acréscimo no volume de fração solúvel em água observado durante o ensaio, decorrente da extração de constituintes polares do biocombustível. Assim, estes valores apresentaram-se acima do limite regulamentado (20 % ± 1) para o “teor de álcool” na Gasolina C.

#### **4.4.4 Octanagem MON e IAD**

A octanagem, ou poder antidetonante, indica a resistência da gasolina à detonação prematura quando exposta a temperatura e pressão na câmara de combustão do motor (PERDIH; 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:



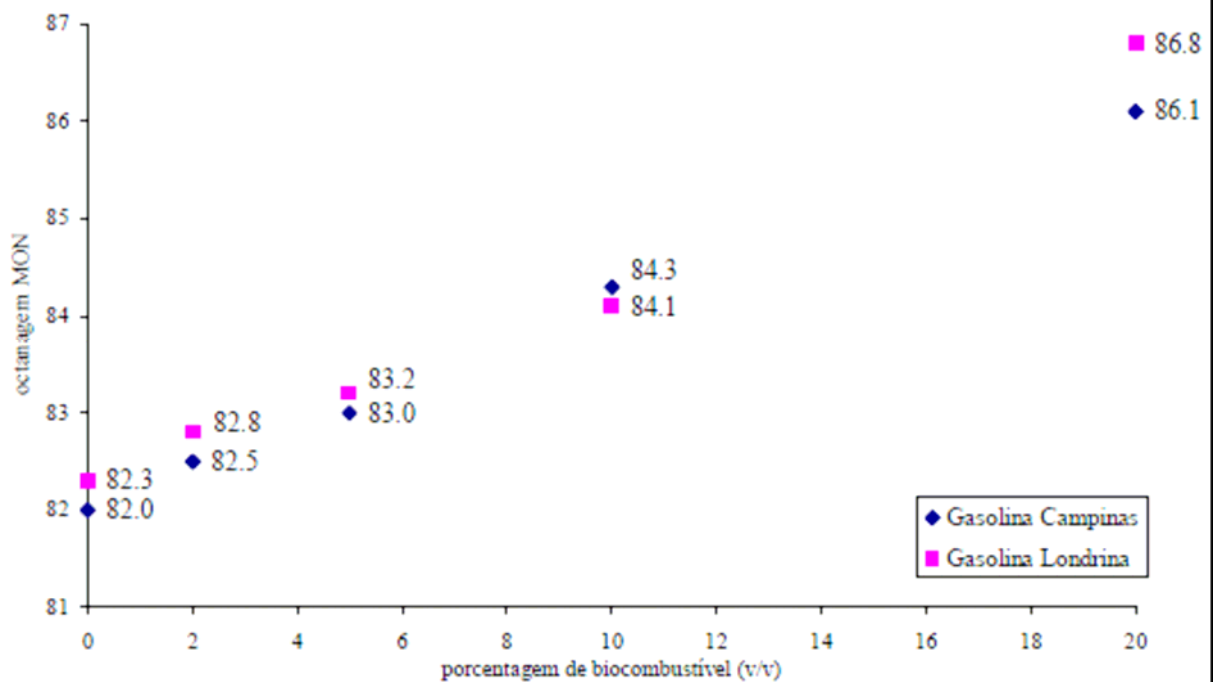
Os radicais  $\text{RO}^\bullet$  e  $\text{OH}^\bullet$  ocasionam uma quebra adicional da cadeia de hidrocarbonetos, que levam a detonação (SAIDAKHMEDOV et al.,2006).

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

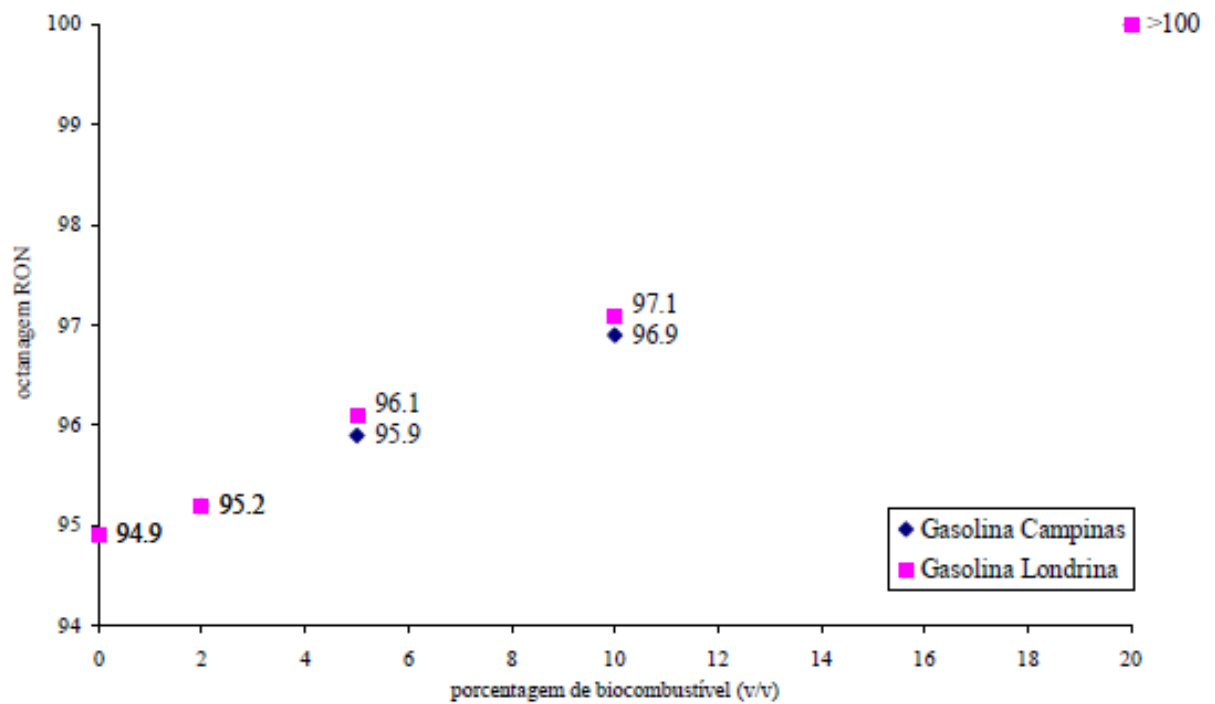
Para avaliar a octanagem da gasolina automotiva utiliza-se o método MON (*Motor Octane Number*), que avalia a resistência à detonação da gasolina na situação em que o motor está em alta rotação, e o método RON (*Research Octane Number*), que avalia a resistência da gasolina à detonação na situação em que o motor está em baixa rotação.

O número de octano é um indicativo do poder antidetonante da gasolina e pode ser medido em comparação a uma mistura de iso-octano à gasolina, a qual é atribuído um número de octano igual a 100, e uma mistura de n-heptano, número de octano igual a zero (MORRISON; BOYD, 1996). A octanagem mínima da gasolina brasileira é especificada em 82 quanto ao MON, que corresponde a mesma resistência de uma mistura que contém 82 % em volume de iso-octano e 18 % em volume de n-heptano.

As Figuras 18 e 19 ilustram os resultados dos testes de octanagem MON e RON, respectivamente, da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível. Apesar da octanagem RON não fazer parte da especificação brasileira para a gasolina automotiva, os parâmetros são exibidos para efeito de comparação.



**Figura 18** – Octanagem MON da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.



**Figura 19** – Octanagem RON da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

Normalmente a octanagem RON apresenta valor superior a octanagem MON para uma mesma gasolina. O aumento gradativo nos valores de octanagem ocorreu em função do aumento na porcentagem do biocombustível em mistura com a gasolina comercializada em Campinas e Londrina.

A Tabela 11 apresenta os dados de octanagem determinados pelos métodos MON e RON, mostrando também o Índice Antidetonante (IAD) para as misturas de biocombustível com a gasolina. O IAD é calculado da seguinte maneira:

$$IAD = \frac{(MON + RON)}{2} \quad (4)$$

Como podemos observar o IAD também aumenta com o aumento na porcentagem do biocombustível. Isto ocorre devido ao acréscimo de compostos oxigenados presentes no biocombustível, os quais devem estabilizar os radicais OH<sup>•</sup> gerados no aquecimento da mistura ar-combustível no motor, diminuindo a probabilidade de transferência de energia por hidrocarbonetos menos estáveis presentes no combustível, contribuindo para a condição antidetonante do combustível fóssil.

A octanagem MON e o IAD, determinadas a partir das misturas do biocombustível com a Gasolina C, atendem as especificações da ANP para este tipo de gasolina comercializada no Brasil.

**Tabela 11** – Número de octanas e índice antidetonante determinado para a gasolina C em mistura com o biocombustível.

Amostra	% Biocombustível	Octanagem		
		MON	RON	IAD
	0	82,0	94,9	88,5
	2	82,5	95,2	88,9
<b>GASOLINA</b>	5	83,0	95,9	89,5
<b>CAMPINAS</b>	10	84,3	96,9	90,6
	20	86,1	> 100	n.d.

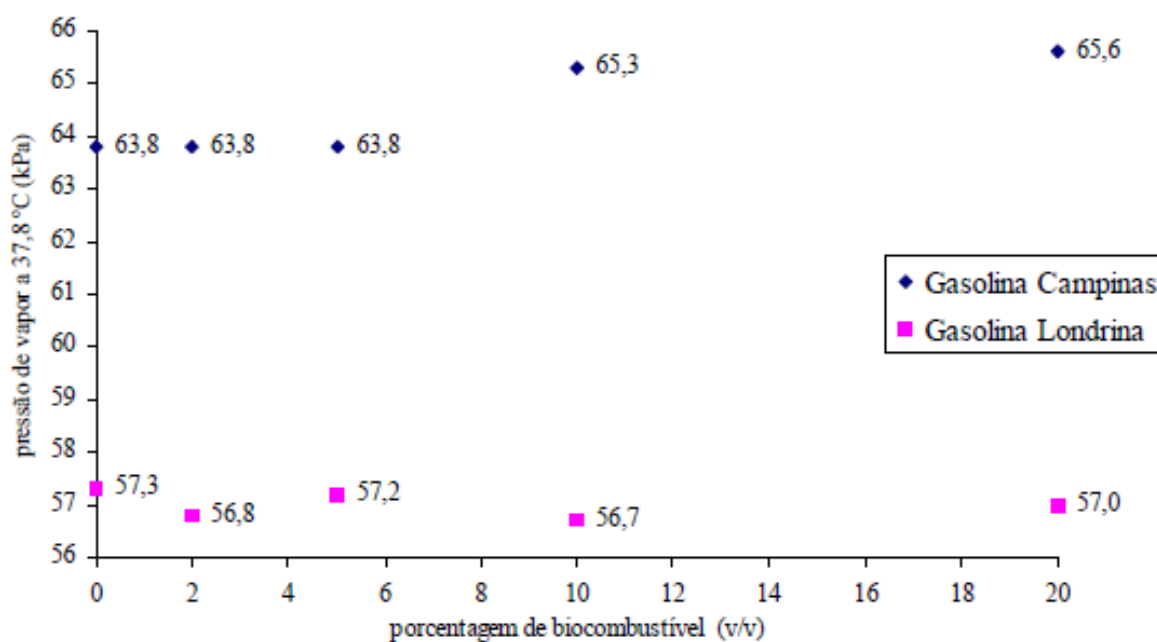
Amostra	% Biocombustível	Octangem		
		MON	RON	IAD
	0	82,3	94,9	88,6
	2	82,8	95,2	89,0
<b>GASOLINA</b>	5	83,2	96,1	89,7
<b>LONDRINA</b>	10	84,1	97,1	90,6
	20	86,8	> 100	n.d.
<b>ESPECIFICAÇÃO ANP</b>		82,0 mínimo	*	87,0 mínimo
<b>PORTARIA 309 DE 2001</b>				

\* valor não especificado pela legislação brasileira n.d.: não determinado

#### 4.4.5 Pressão de vapor

A pressão de vapor é uma das propriedades físicas mais importantes da gasolina. Esta propriedade define a volatilidade da gasolina, sendo um fator determinante para o bom desempenho do motor (CRUZ et al., 2003).

As porcentagens do biocombustível adicionado à gasolina comercializada em Campinas e Londrina não alterou a pressão de vapor do combustível fóssil, que permaneceu em torno de 64 kPa e 57 kPa, respectivamente (Figura 20).



**Figura 20** – Pressão de vapor da gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

A pequena variação nos valores determinados para a pressão de vapor das misturas do biocombustível com a Gasolina C pode ser atribuída ao fato de que o combustível de origem fóssil, sendo muito volátil, a simples manipulação das amostras para a realização do ensaio pode provocar perdas por evaporação.

A legislação brasileira estabelece um valor máximo para a pressão de vapor (69,0 kPa) como critério para controle de qualidade da gasolina C, e neste caso, a mistura de biocombustível à gasolina não alterou a sua pressão de vapor.

#### 4.4.6 Goma Lavada

Os hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina podem reagir com o oxigênio do ar e com a ajuda do calor fazer com que os componentes do combustível sofram reações de oxidação e polimerização, originando “goma”. A goma pode apresentar-se como material resinoso sólido ou semi-sólido que, pelo aquecimento, pode se converter em uma espécie de verniz. A presença desse material resinoso acarreta sérios problemas que diminuem o rendimento do motor (SANTOS et al., 2003).

O método para determinação de goma lavada descreve procedimento para verificar a existência de formação de goma na gasolina em função do tempo no motor.

A especificação da ANP para a formação de goma é de no máximo 5 mg de resíduo por 100 ml de combustível. Pode-se verificar na Tabela 12 que todas as misturas do biocombustível com a gasolina C não favorecem a formação de resíduo, não atuando como catalisador ou inibidor das reações de oxidação que ocorrem nas olefinas presentes no combustível.

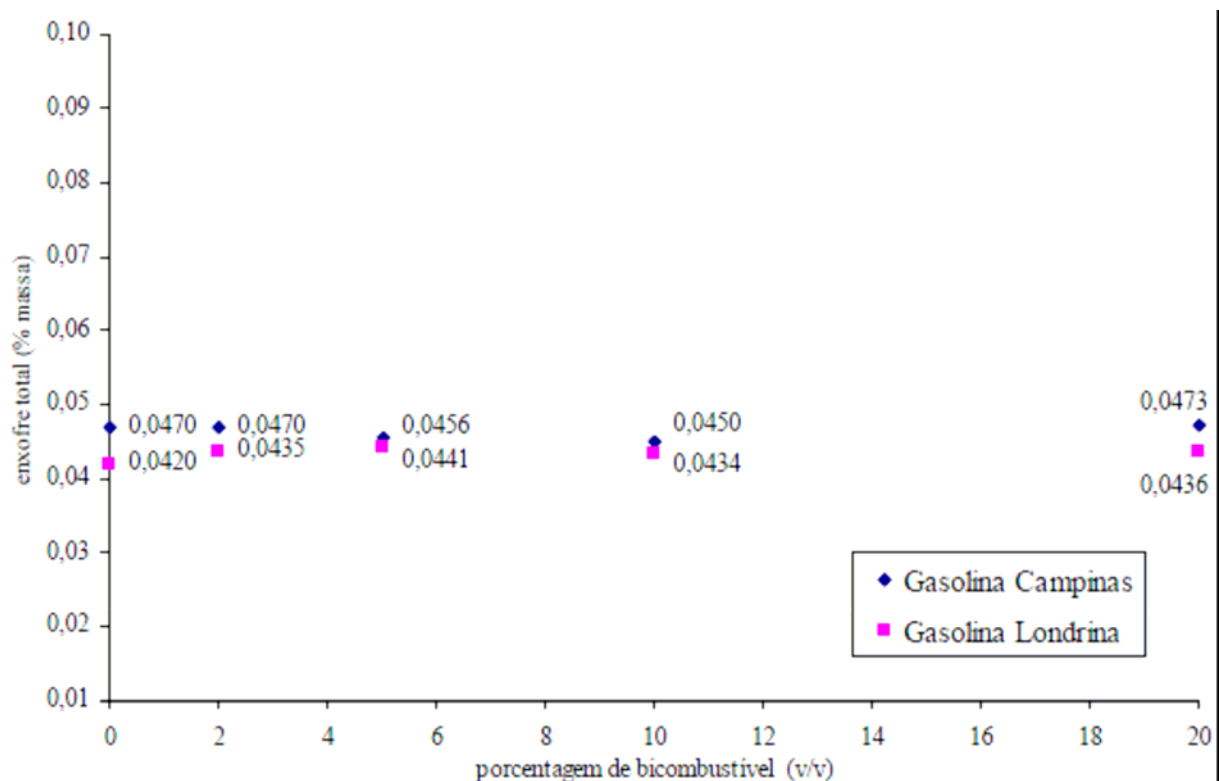
**Tabela 12** – Determinação de goma lavada na gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

	<b>Goma atual lavada (mg de resíduo/100 ml de amostra)</b>				
	<b>Gasolina C</b>	<b>% biocombustível (v/v)</b>			
		<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>Gasolina Campinas</b>	1	1	1	1	1
<b>Gasolina Londrina</b>	1	1	1	1	1

#### 4.4.7 Enxofre Total

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), que ocorrem durante a combustão do produto (GARCIA, 2002).

O teor de enxofre indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na gasolina. Os teores de enxofre determinados para a gasolina comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível, não apresentou variação expressivas quando comparados aos valores determinados para a Gasolina C comercializada em cada região. É interessante destacar também que todos os valores determinados estão abaixo do valor máximo permitido pela legislação no que se refere ao teor de enxofre (0,10 % em massa) neste tipo de combustível.



**Figura 21** – Teor de enxofre na gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

#### 4.4.8 Período de Indução

Esse método descreve o procedimento para determinar a estabilidade da gasolina sob condições aceleradas de oxidação. O período de indução pode ser usado como indicação da tendência da gasolina para formar goma durante o armazenamento (PEREIRA; PASA, 2006).

A legislação brasileira determina um tempo mínimo de 360 minutos à temperatura de 100 °C para o período de indução da Gasolina C. Os valores determinados para a gasolina comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível foram superiores a 720 minutos. Isto significa que a adição do biocombustível à gasolina comercial não influencia na estabilidade da mesma no que diz respeito a formação de goma durante o armazenamento.

**Tabela 13** – Período de indução determinado para a gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

		<b>Período de indução (minutos), a 100 °C</b>			
		<b>% biocombustível (v/v)</b>			
	<b>Gasolina C</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>Gasolina Campinas</b>	>720	>720	>720	>720	>720
<b>Gasolina Londrina</b>	>720	>720	>720	>720	>720

#### 4.4.9 Corrosividade ao Cobre

Esse ensaio indica o grau de corrosividade do combustível 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.

Sabendo-se que a corrosividade ao cobre é causada pela presença de enxofre no combustível, sendo assim, o biocombustível não contribuiu para o aumento do teor de enxofre no combustível de origem fóssil.

**Tabela 14** – Grau de corrosividade ao cobre determinados para a gasolina C comercializada em Campinas e Londrina em mistura com o biocombustível.

<b>Corrosividade ao cobre a 50 °C durante 3 horas</b>					
		<b>% biocombustível (v/v)</b>			
<b>Gasolina C</b>		<b>2</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>Gasolina Campinas</b>	1	1	1	1	1
<b>Gasolina Londrina</b>	1	1	1	1	1

A legislação determina um limite máximo de corrosividade ao cobre (“1” a temperatura de 50 °C durante 3 h), entretanto, como podem ser observadas na Tabela 14, todas as amostras de gasolina em mistura com o biocombustível estão dentro do limite regulamentado.

## CONCLUSÃO

A instabilidade físico-química do bio-óleo, mesmo diluído em etanol, impossibilita a sua utilização direta como combustível, através do aumento na sua viscosidade durante estocagem, indicando reações de polimerização, oxidação e outras responsáveis pelo “envelhecimento” do óleo a temperatura ambiente.

O biocombustível, produto da esterificação da fração mais ácida do bio-óleo, onde predominam os ácidos carboxílicos, forma emulsões estáveis com a Gasolina tipo C comercializada na cidade de Campinas e Londrina. Entretanto, o diesel automotivo comercializado nestas regiões, não se mistura com o biocombustível, mesmo quando emulsificantes foram utilizados.

De acordo com os resultados dos ensaios físico-químicos realizados para a Gasolina tipo C em mistura com o biocombustível, com exceção do ensaio para verificação do teor de álcool, a presença do mesmo não acusou valores fora dos especificados pela ANP. Apesar de uma pequena alteração no perfil da curva de destilação de algumas amostras, os limites de temperatura correspondente à porcentagem de combustível evaporado e ao ponto final de ebulição continuam dentro dos limites da legislação brasileira. Verificou-se um aumento na octanagem da gasolina em mistura com o biocombustível, entretanto sem aumentar a geração de resíduos. Os ensaios para determinação da massa específica, pressão de vapor e teor de enxofre não indicaram variação que pudesse influenciar na qualidade do combustível. Os resultados dos ensaios para verificar a formação de goma, período de indução e corrosividade ao cobre apresentaram-se constantes quanto à adição do biocombustível a gasolina. O teor alcoólico determinado para a Gasolina tipo C em mistura com 5, 10 e 20% do biocombustível, indicou uma porcentagem de álcool maior do que aquela previamente adicionada pela distribuidora do combustível fóssil, devido à presença de constituintes polares no biocombustível.

Como pode ser verificado na revisão bibliográfica, assim como no presente trabalho, as alterações sofridas no bio-óleo decorrentes da estocagem são diversas, e sendo assim, propõe-se avaliar entre outras propriedades, o poder calórico e a quantidade de água em função do tempo de armazenamento. Assim como, remover os sólidos no bio-óleo e avaliar as alterações em suas propriedades físico-químicas.

A partir das análises físico-químicas realizadas, principalmente o ensaio de formação de goma, verificou-se que a interação do biocombustível ocorre com o etanol e não

com a gasolina. Propõe-se dar continuidade ao trabalho e avaliar a mistura biocombustível/etanol em mistura com a Gasolina A.

Para avaliar o potencial uso do biocombustível também necessário que se avalie o balanço energético, desde a produção do bio-óleo até a obtenção do biocombustível.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-5995: densímetro para álcool e suas misturas com água. Rio de Janeiro, 1983. 7p.

\_\_\_\_\_. NBR-9619: produtos de petróleo – destilação à pressão atmosférica. Rio de Janeiro, 2005. p.39.

\_\_\_\_\_. NBR-10547: álcool etílico – determinação da condutividade elétrica. Rio de Janeiro, 1988. p.3.

\_\_\_\_\_. NBR-13992: gasolina automotiva – determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC). Rio de Janeiro, 1997. p.2.

\_\_\_\_\_. NBR-14065: destilados de petróleo e óleos viscosos – determinação da massa específica e da densidade relativa e pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 1998. p.6.

\_\_\_\_\_. NBR-14156: produtos de petróleo – determinação de pressão de vapor – minimétodo. Rio de Janeiro, 2006. p.8.

\_\_\_\_\_. NBR-14359: produtos de petróleo – determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre. Rio de Janeiro, 2005. p.12.

\_\_\_\_\_. NBR-14525: combustíveis – determinação de goma por evaporação. Rio de Janeiro, 2006. p.9.

\_\_\_\_\_. NBR-14478: gasolina – determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução. Rio de Janeiro, 2000. p.7.

\_\_\_\_\_. NBR-14533: produtos de petróleo – determinação do enxofre por espectroscopia de fluorescência de raios X – energia dispersiva. Rio de Janeiro, 2000. p.7.

\_\_\_\_\_. MB-457: combustíveis – determinação das características antidetonantes – índice de octano – método motor. Rio de Janeiro, 1972. p.67.

ADJAYE, J. D., BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparitive catalyst performance and reaction pathways. Fuel Processing technology, 1995, 45, p.185-202.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D-86: standard test method for distillation of petroleum products. Philadelphia, 2000. p.23.

\_\_\_\_\_. D-130: detection of copper corrosion from petroleum products by the copper strip vanish test. Philadelphia, 2004. p.9.

\_\_\_\_\_. D-381: existent gum in fuel by jet evaporation. Philadelphia, 2004. p.6.

\_\_\_\_\_. D-525: oxidation stability of gasoline – induction period method. Philadelphia, 2005. p.6.

\_\_\_\_\_. D-1125: electrical conductivity and resistivity of water. Philadelphia, 1995. p.7.

\_\_\_\_\_. D-2700: knock characteristics of motor and aviation fuels by the motor method. Philadelphia, 2004. p.64.

\_\_\_\_\_. D-2699: knock characteristics of motor and aviation fuels by the research method. Philadelphia, 2004. p.52.

\_\_\_\_\_. D-4052: density and relative density of liquids by digital density meter. Philadelphia, 1996. p.5.

\_\_\_\_\_.-4294: sulfur in petroleum products by energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy. Philadelphia, 2003. p.5.

\_\_\_\_\_. D-5191: vapor pressure of petroleum products – mini method. Philadelphia, 2001. p.5.

BRIDGWATER, A. V., PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis process for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, 4, p.1-7.

BRIDGWATER, A. V., TOFT, A. J., BRAMMER, J. G. A Techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6, p.181-248.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy, Journal of Science of Food and Agriculture, 2006, 86, p.1755-1768.

CHIARAMONTI, D., et al.. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 1: emulsion production. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, p.85-99.

CROOKES, R. J., KIANNEJAD, F., NAZHA, M. A. A. Systematic assessment of combustion characteristics of biofuels and emulsions with water for use as diesel engine fuel. *Energi Convers. Mgmt*, 1997, 38 (15-17), p.1785-1795.

CRUZ, M. J. F., CARVALHO, F. R., STRAGEVITCH, L. Efeito de aditivos oxigenados na pressão de vapor de gasolinas. In: *Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 2, 2003, Rio de Janeiro. Anais.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 2004, 18, p. 590-598.

DARMSTADT, H., et al. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. An X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy study. *Energy & Fuel*, 2004, 18, p.1291-1301.

DIEBOLD, J. P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. *National Renewable Energy Laboratory*. 2000. p.51.

DIEBOLD, J. P., CZERNIK, S. Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy and Fuels*, 1997, 11, p.1081-1091.

DERMIBAS, A. Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41, p.633-646.

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

DERMIBAS, M. F., BALAT, M. Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47, p.2371-2381.

FAAIJ, A., et al. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: *ROSILLE-CALLE, F., BAJAY, S. V., ROTHMAN, H. Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2005. p.339-411.

GARCIA, R. *Combustíveis e combustão industrial*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. p.182.

GARCIA-PEREZ, M. et al. Evaluation of the influence of stainless steel and cooper on the aging process of bio- oil. *Energy and Fuels*, 2006, 20, p.786-795.

GOODRUM, J. W., GELLER, D. P., ADAMS, T. T. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24, p.249-256.

GUSTAVSSON, F., SVENNINGSSON, P. Substituting fossil fuels with biomass. *Energy Convers. Mgmt*, 1996, 37 (6-8), p.1211-1216.

HANSEN, A. C., ZHANG, Q., LYNE, P. W. L. Ethanol-diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technology*, 2005, 96, p.277-285.

HERNÁNDEZ, J. F., MORLÁ, J. C. Fuel emulsions using biomass pyrolysis products as an emulsifier agent. *Energy and Fuels*, 2003, 17, p.302-307.

HUBER, G. W., IBORRA, S., COMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering. *Chemical Reviews*, 2006, 106, p.4044-4098.

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. *Solar Energy*, 1999, 65 (1), p.3-13.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 2002a, 83, p.37-46.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 2002b, 83, p.37-46.

MOHAN, D., PITTMAN, C. U., Jr.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy and Fuels*, 2006, 20, p.848-889.

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

OASMAA, A., CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils – state of the art for the end users. *Energy & Fuel*, 1999, 13, p.914-921.

OASMAA, A, et al. Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition. *Energy and Fuels*, 2004, 18, p.1578-1583.

OASMAA, A., MEIER, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids 1. Round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 73, p.323-334.

ONAY, O., KOÇKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, 2003, 28, p.2417-2433.

ÖZÇİMEN, D., KARAOSMANOĞLU, F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapessed cake. *Renewable Energy*, 2004, 29, p.779-787.

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

PEREIRA, R. C. C., PASA, V. M. D. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. *Fuel*, 2006, 85, p.1860-1865.

PETERSON, C. L., HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14, 2, p.91-101.

PÜTÜN, A. E., APAYDM, E., PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, 2004, 29, p.2171-2180.

PÜTÜN, A. E., ÖZCAN, A., GERÇEL, H. F., PÜTÜN, E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. *Fuel*, 2001, 80, p.1371-1378.

QI, Z., JIE, C., TIEJUN, W., YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy conversion and Management*, 2007, 48, p. 87-92.

ROCHA, J. D., LUENGO, C. A. Bio-óleo para emprego como fonte de insumos para a indústria química e métodos para sua obtenção. *Brazilian Patent n° PI9804166-5*, 1998.

ROCHA, J. D., PÉREZ, J. M. M., CORTEZ, L. A. B. O processo de pirólise rápida de resíduos agro-industriais para produção de bio-óleo combustível. In: *Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, 2, 2005a, Varginha. CD - Anais.

ROCHA, J. D., PÉREZ, J. M. M., GÓMEZ, E. R., CORTEZ, L. A. B. Tecnologia transforma resíduos em novos negócios: Bio-óleo obtido por pirólise rápida de palha e bagaço como fonte de combustível e produtos químicos. *ALCOOLbrás*. 2005b, 95, p.88-91.

RODRIGUEZ, R. A. V. Uso de biomassa como energia limpa e matéria-prima renovável. Campinas: Bioware, 2006. Relatório científico.

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

SAINZ-DIAZ, C. I., KELLY, D. R., AVENELL, C. S., GRIFFITHS, A. G. Pyrolysis of furniture and tire waste in a flaming pyrolyser minimizes discharges to the environment. *Energy & Fuel*, 1997, 11, p.1061-1072.

SANTOS, D. P., TEIXEIRA, L. S. G., ALMEIDA, S. Q., PONTES, L. A. M., SOBRINHO, E. V., GUIMARÃES, P. R. B., VIANNA, R. F. Influência da adição de solventes na formação de goma em gasolinas automotivas. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2, 2003, Rio de Janeiro. Anais.

SHARMA, R. K., WOOTEN, J. B., BALIGA, V. L., LIN, X., CHAN, W. G., HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 2004, 83, p.1469-1482.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SONG, C., HU, H., ZHU, S., WANG, G., CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water. *Energy and Fuels*, 2004, 18, p.90-96.

TASHTOUSH, G. M., AL-WIDYAN, M. I., AL-JARRAH, M. M. Experimental study on evolution and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45, p. 2697- 2711.

TSAI, W. T., LEE, M. K. CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 2006, 76, p.230-237.

**ANEXO**

**ANEXO A****Tabela de Especificações da Gasolina.****Portaria ANP nº 309, de 27/12/2001.**

## ANEXO A – Tabela de especificações da gasolina. Portaria ANP nº 309, de 27/12/2001.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	---	(1)	(2)	(1)	(2)	Visual (3)	
Aspecto	---	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)	% vol.	1 máx. (5)	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	---
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148	D 1298
						NBR 14065	D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10 % evaporados, máx.	°C	65	65	65	65		
50 % evaporados, máx.	°C	120	80	120	80		
90 % evaporados, máx. (7)	°C	190	190	190	190		
PFE, máx.	°C	220	220,0	220	220		
Resíduo, máx.	% vol.	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor – MON, min.	---	(8) (9)	82,0 (9)	---	---	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante-IAD, min. (10)	---	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699
							D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	59,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149	D 4953
						NBR 14156	D 5190
							D 5191
							D 5482

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Goma Atual Lavada, max.	mg/100ml	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de indução a 100 °C, min.	min	(12) (13)	360	(12) (13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao cobre a 50 °C, 3h, max.	---	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
							D 1266
							D 2622
Enxofre, max. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563	D 3120
						NBR 14533	D 4294
							D 5453
							D 3606
Benzeno, max. (14)	% vol.	1,2	1,0	1,9	1,5	---	D 5443
							D 6277
Chumbo, max. (5)	g/l	0,005	0,005	0,005	0,005	---	D 3237
Aditivos (15)	---	---	---	---	---	---	---
Hidrocarbonetos: (14) (16)	% vol.					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)	---	57	45	57	45		
Oleifínicos, max. (17)	---	38	30	38	30		

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 500 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura a 90 % de produto evaporado não poderá ser inferior a 155°C para a gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados dos Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admiti-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo e 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a pressão de vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio de Período de Indução só deve ser interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20 % das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de 22 %  $\pm$  1 % de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.