



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

TALITA PEDROSO QUESSADA

**BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL
NA OBTENÇÃO DE DERIVADOS COMO ADITIVO PARA
COMBUSTÍVEL FÓSSIL E BIOCOMBUSTÍVEL**

Londrina
2017

TALITA PEDROSO QUESSADA

**BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL
NA OBTENÇÃO DE DERIVADOS COMO ADITIVO PARA
COMBUSTÍVEL FÓSSIL E BIOCOMBUSTÍVEL**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Química Orgânica – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Quessada, Talita Pedroso.

Bio-óleo da pirólise de resíduo agroindustrial na obtenção de derivados como aditivo para combustível fóssil e biocombustível / Talita Pedroso Quessada. - Londrina, 2017.
113 f. : il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.
Inclui bibliografia.

1. Biomassa - Tese. 2. Antioxidante - Tese. 3. Biocombustível - Tese. 4. Energia Renovável - Tese. I. Barbosa Guedes, Carmen Luisa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

TALITA PEDROSO QUESSADA

**BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL
NA OBTENÇÃO DE DERIVADOS COMO ADITIVO PARA
COMBUSTÍVEL FÓSSIL E BIOCOMBUSTÍVEL**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Química Orgânica – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutora.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Dra. Carmen Luisa Barbosa
Guedes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dra. Carla Cristina Peres
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Dra. Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro
Universidade Federal do Oeste da Bahia -
UFOB

Dra. Christiane Phlippini Ferreira Borges
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Dra. Marilene Turini Piccinato
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 06 de outubro de 2017

***A Deus, aos meus pais Waldomiro e
Mindóca por todo amor e
companheirismo.***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus

... por me dar força nos momentos difíceis, por me sustentar a cada passo e a confiança de que tudo terminaria bem.

Meus pais Waldomiro e Mindóca

... pelo amor, carinho, cuidado e atenção.

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

... pelos ensinamentos, companheirismo, amizade, pelos sorrisos sinceros, pelas broncas merecidas, pela paciência, por muita paciência, por ser a palavra sincera quando eu estava triste e ser a força que eu tinha perdido, Meu Muito Obrigado!!! Você é uma pessoa incrível! Obrigada também pelo carinho e compreensão ao longo destes anos de grande valor.

Meu namorado Valcemir

... pelo amor dedicado, carinho presente, atenção diária, por ser mais forte que eu nas lutas e mais insistente nos momentos de fraquezas, amo você.

A Bruna

... pela amizade, pelo carinho, respeito e companheirismo, pelas horas de discussões, pelas ajudas mais inusitadas, por aguentar minha chatice, meus dramas e minhas tristeza de raivas sem reclamar, obrigada B!

A Maria Eduarda Zorzetto e Beatriz Devequi

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

A todos os amigos do LAFLURPE

... pelas conversas, companheirismo, ensinamentos, risos (vários risos), pelos cuidados e dedicada amizade por mim.

A BIOWARE Tecnologia

... pelo bio-óleo utilizado no trabalho, pelas horas de aprendizados que tive na empresa e pelos amigos que fiz, em especial ao Juan.

Ao Robson Martins

... por todo auxílio durante minhas diversas idas a BIOWARE, não tenho palavras para expressar minha gratidão. Obrigada!

Ao Professor Dr. Dionísio Borsato

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

Ao Professor Dr. Olivio F. Galão

... meu paizinho científico, pelo carinho, pela amizade, por sempre acreditar em mim, por sempre ter uma ideia para me ajudar, uma solução para corrigir e por me ensinar muito.

Ao Professor Dr. Eduardo Di Mauro

... por sempre ajudar nas discussões mais difíceis para mim, por me ensinar muito.

As Professoras Dra. De minha banca de doutorado

... por ajudar nas discussões no meu trabalho, por me auxiliar, por me questionar e possibilitar que eu explicasse cada dúvida e discussão, obrigada por me ensinar muito.

Aos funcionários da secretária de pós-graduação do CCE..

... em especial a Regina e o Anderson por toda ajuda e disposição para resolver problemas, auxiliar em nunca perder uma data importante, por vezes terem ficado horas e horas ouvindo e me dando conselhos.

Aos professores e funcionários da UEL

... pelos ensinamentos, conversas, por toda ajuda e disposição para auxiliar em qualquer coisa necessária para o bom andamento do trabalho.

Gostaria também de agradecer àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho

... a todos os meus mais sinceros sentimentos de alegria e gratidão.

"Penso 99 vezes e nada descubro. Deixo de pensar, mergulho no silêncio, e a verdade me é revelada."

Albert Einstein (1879 -1955)

QUESSADA, T. P. **Bio-óleo da pirólise de resíduo agroindustrial na obtenção de derivados como aditivo para combustível fóssil e biocombustível.** 2017. 113 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2017.

RESUMO

Os resíduos agroindustriais analisados neste trabalho foram palha de cana de açúcar; bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira de eucalipto, serragem de madeira de peroba rosa; serragem de madeira de *Pinus* e capim *Napie*. Na MEV/EDS foram observadas as paredes celulares das biomassas lignocelulosicas, podendo caracterizá-las como paredes celulares espessas, com estruturas fibrosas, possuindo porosidade. Na RPE, foram encontradas espécies paramagnéticas, referentes ao íon férrico (Fe^{3+}) e a radicais livres orgânicos. Na biomassa seca, sinais referentes ao fator espectroscópico $g \approx 2,1$, sinal típico de óxidos de ferro (III) (Fe_2O_3) em interação com o ambiente e sinais de radicais livres orgânicos em $g \approx 2,003$, sugerindo a presença do radical fenoxi. A mistura de gramíneas (palha e bagaço de cana com capim *Napie*) e a serragem de eucalipto foram submetidas à pirólise rápida para obtenção de bio-óleo. Os bio-óleos apresentaram também, sinal de radical livre orgânico em $g \approx 2,003$ referente ao radical fenoxi. No infravermelho (IV) foi identificada a presença de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos nos bio-óleos. Na fluorescência, os bio-óleos possuem perfil de fluorescência correspondente a estruturas aromáticas e polares, contendo heteroátomos (Oxigênio). O bio-óleo de serragem de eucalipto foi submetido à destilação fracionada e obtido 6 frações em diferentes temperaturas. Os teores de água das frações 1 ao 6 foram (43; 35; 32; 15; 7,2; 2,5 % de água, respectivamente). A cromatografia das frações apresentaram compostos dos grupamentos de ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos, cetonas, fenóis e hidrocarbonetos. Dentre elas, a fração 6 apresentou o maior teor de compostos fenólicos (71,65 %) e, por isso, foi a fração selecionada no estudo de antioxidantes em biodiesel. A fração 6 apresentou $51,96 \pm 0,87 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de compostos fenólicos pelo teste de fenóis totais e $415 \mu\text{g.mol}^{-1}$ de atividade antioxidante. Essa fração foi misturada ao B100 e submetida ao ensaio de estabilidade oxidativa via Rancimat, todas as misturas propostas apresentaram resultado inferior ao recomendado da ANP (6 h), sendo que a mistura contendo 10 % obteve o tempo de 3 h. O bio-óleo da mistura de gramíneas foi submetido à esterificação de Fischer e o éster obtido foi misturado na gasolina tipo C nas proporções de 0; 2; 5; 10 e 15 %. Essas misturas foram submetidas à avaliação de emissões gasosas quando operando em motor de Ciclo OTTO. As emissões dos gases de combustão (CO , HC , NO_x e CO_2) aumentaram com o aumento da carga em todas as misturas. A fração 6 destilada do bio-óleo mostrou-se promissora no uso como antioxidante, sua concentração elevada de fenóis, possibilita seu uso na cadeia produtiva do biodiesel. O éster derivado do bio-óleo apresenta boas características como aditivo na gasolina, seu uso não interferiu na emissão de gases. Com isso, o bio-óleo apresenta um bom potencial para atuar como aditivo em misturas com gasolina e atuar como antioxidante no biodiesel.

Palavras-chaves: Biomassa. Biodiesel. Antioxidante.

QUESSADA, T. P. **Bio-óleo da pirólise de resíduo agroindustrial na obtenção de derivados como aditivo para combustível fóssil e biocombustível.** 2017. 113 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2017.

ABSTRACT

The agroindustrial residues used in this work were sugarcane straw; sugarcane bagasse; eucalyptus sawdust, pink peroba sawdust; Pinus sawdust, Elephant grass. On Scanning electron microscopy (SEM) were observed the cell walls of the lignocellulosic biomasses, being able to characterize them as thick cell walls with fibrous structures, having porosity. Electron paramagnetic resonance (EPR) found paramagnetic species, being these related to the ferric ion (Fe^{3+}) and organic free radicals. The agroindustrial residues presented signals with spectroscopic factor $g \approx 2,1$, typical sign of iron (III) oxides (Fe_2O_3) in interaction with the environment. The agroindustrial residues also showed signs of organic free radicals in $g \approx 2.003$, suggesting the presence of the phenoxy radical. The mixture of grasses (sugarcane straw and bagasse with elephant grass) and eucalyptus sawdust were submitted to rapid pyrolysis to obtain bio-oil. The bio-oils obtained also showed an organic free radical signal at $g \approx 2.003$ referring to the phenoxy radical. A presence of alcohols, phenols or carboxylic acids in the bio-oils has been identified at the infrared spectrum (IR). In the fluorescence, the bio-oils have fluorescence profile corresponding to aromatic and polar structures, containing heteroatoms (Oxygen). The eucalyptus sawdust bio-oil was subjected to fractional distillation and obtained 6 fractions at different temperatures. The water contents of fractions 1 to 6 were (43; 35; 32; 15; 7.2; 2.5% water, respectively). Fractions 1, 4, 5 and 6 showed more than 19.47% of phenolic compounds at each. Among them, fraction 6 presented the highest content of phenolic compounds (71.65%) and, therefore, was the selected fraction at the study of antioxidants in biodiesel. Fraction 6 presented $51.93 \pm 0.87 \mu\text{g.mL}^{-1}$ of phenolic compounds by the total phenol test and $415 \mu\text{g.mol}^{-1}$ of antioxidant activity. This fraction was mixed with B100 and subjected to the Rancimat oxidative stability test, all of the mixtures presented a lower result than that recommended by the ANP (6 h), and the mixture containing 10% of fraction 6 obtained the time of 3 h. The bio-oil of the grasses mixture was subjected to Fischer esterification and the ester obtained was mixed in type C gasoline in the proportions of 0; 2; 5; 10 and 15%. These mixtures were submitted to the evaluation of gaseous emissions operating in an OTTO Cycle engine. The emissions of the combustion gases (CO , HC , NO_x and CO_2) increased with increasing load in all the blends. The fraction 6 distilled of the bio-oil has shown promise to use as an antioxidant, its high concentration of phenols, makes possible its use in the productive chain of biodiesel. The ester derived from bio-oil presents good characteristics as an additive in gasoline, its use did not interfere in the emission of gases. Thereby, the bio-oil has a good potential to act as an additive in blends with gasoline and to act as an antioxidant to biodiesel.

Key Words: Biomass. Biodiesel. Antioxidant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Cenário global de energia utilizada no ano de 2015.	19
Figura 2.	Cenário brasileiro de energia utilizada no ano de 2016.	19
Figura 3.	Estrutura celulósica da madeira de eucalipto - Monômero de glicose.	22
Figura 4.	Estrutura celulósica da madeira de eucalipto - Polímeros de glicose.	22
Figura 5.	Monômeros presentes na hemicelulose: a) xilose, b) arabinose, c) Galactose, d) Glicose e e) manose.	23
Figura 6.	Polímeros de polissacarídeos que constituem a hemicelulose.	24
Figura 7.	Estrutura da lignina.	25
Figura 8.	Estrutura dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico.	25
Figura 9.	Planta de Pirólise Rápida a) PPR-200 e b) PPR-10.	35
Figura 10.	Sistema de refluxo.	39
Figura 11.	Demonstração da reação de esterificação de Fischer.	39
Figura 12.	Reação de Karl Fischer.	40
Figura 13.	Equipamento para destilação fracionada do bio-óleo desenvolvido pela Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente LTDA.	42
Figura 14.	Soluções de ácido-gálico para obtenção da curva de calibração.	43
Figura 15.	Reação do ácido gálico com molibdênio, componente do reagente de Folin-Ciocalteu.	45
Figura 16.	Soluções de ácido-gálico (1 a 120 µg/mL) para obtenção da curva de calibração.	46
Figura 17.	Microscopia eletrônica de varredura da palha de cana de açúcar.	48
Figura 18.	Microscopia eletrônica de varredura do bagaço de cana de açúcar.	49
Figura 19.	Microscopia eletrônica de varredura do capim Napier ou capim elefante.	50
Figura 20.	Microscopia eletrônica de varredura da serragem de eucalipto.	51
Figura 21.	Microscopia eletrônica de varredura da serragem de peroba rosa.	51

Figura 22. Espectro de RPE da biomassa palha da cana de açúcar, com a representação das linhas do marcador do campo magnético $MgO:Mn^{2+}$, perfil do sinal do Fe^{3+} e em destaque o sinal do radical livre	53
Figura 23. Espectros de RPE com registros de espécies paramagnéticas detectadas nas biomassas lignocelulósicas.	54
Figura 24. Destaque da sobreposição de sinais de RPE da espécie paramagnética radical livre registrada nos espectros obtidos a partir das biomassas lignocelulósicas.	55
Figura 25. Estrutura do Radical fenoxi (a) e semiquinonas (b).....	56
Figura 26. Espectro de RPE do bio-óleo mistura de biomassas: bagaço e palha da cana de açúcar e capim Napier	58
Figura 27. Espectro de RPE do bio-óleo de serragem da madeira de eucalipto	59
Figura 28. Espectro de transmitância na região do infravermelho do bio-óleo da mistura de gramíneas	60
Figura 29. Espectro de transmitância na região do infravermelho do bio-óleo de serragem de eucalipto	62
Figura 30. Espectros de fluorescência do bio-óleo de gramíneas diluído em álcool etílico (v/v).....	64
Figura 31. Espectros de fluorescência do bio-óleo de serragem de eucalipto diluído em álcool etílico (v/v)	65
Figura 32. Emissão de Monóxido de carbono – CO.....	69
Figura 33. Emissão de Hidrocarbonetos – HC Total	71
Figura 34. Emissão de Oxido de Nitrogênio – NO_x	72
Figura 35. Emissão de Dióxido de Carbono – CO_2	73
Figura 36. Composição da fração 1 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.	77
Figura 37. Composição da fração 4 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.	78
Figura 38. Composição da fração 5 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.	79
Figura 39. Composição da fração 6 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de bio-óleo.	80

Figura 40. Esquema de reação de determinação de fenóis por reagente de Folin-Ciocalteu	82
Figura 41. Curva de calibração do padrão de ácido gálico para determinação de fenóis totais.....	83
Figura 42. Curva de calibração da solução de DPPH	86
Figura 43. Esquema da reação de estabilização do DPPH em meio orgânico.....	86
Figura 44. Reação de secagem de fase orgânica com sulfato de sódio anidro.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição química das biomassas de palha de milho, palha de trigo, madeira de lei, pinus, eucalipto e gramíneas.	21
Tabela 2.	Composição química da madeira de eucalipto.....	27
Tabela 3.	Parâmetros de operação da PPR-200 para obtenção do bio-óleo de gramíneas (palha e bagaço de cana de açúcar e capim Napier) e da PPR-10 para obtenção do bio-óleo de serragem de eucalipto.....	36
Tabela 4.	Volumes adicionados de soluções e reagentes para o preparo da curva de calibração do padrão de ácido gálico em diferentes concentrações.....	44
Tabela 5.	Relação volume adicionado da solução estoque de concentração de 250 $\mu\text{mol/L}$ para obtenção das soluções padrão para preparo da curva de calibração do DPPH em diferentes concentrações.....	46
Tabela 6.	Valores do fator espectroscópico e intensidade relativa do sinal de radical livre orgânico nos espectros de RPE das biomassas lignocelulósicas.	55
Tabela 7.	Grupos funcionais identificados no bio-óleo da mistura de gramíneas.	61
Tabela 8.	Grupos funcionais identificados no bio-óleo de serragem de eucalipto.....	63
Tabela 9.	Parâmetros e características físico-químicas de bio-óleo pirolítico cedido pela Bioware Tecnologia.....	67
Tabela 10.	Faixa de destilação das frações destiladas do bio-óleo.	75
Tabela 11.	Comparação entre volume recolhido, massa referente requerido, e porcentagem das frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.....	75
Tabela 12.	Teor de água determinado nas frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.....	81
Tabela 13.	Valores dos sinais de absorvância média das frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.	83
Tabela 14.	Concentração de fenóis totais em amostras de bio-óleo das frações derivadas da destilação do bio-óleo.	84
Tabela 15.	Médias das estabilidades oxidativa da fração 6 no biodiesel.	88
Tabela 16.	Médias das estabilidades oxidativa da fração 6 no biodiesel.	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1.1	Biomassa E Resíduos Lignocelulósicos	20
1.1.1.1	Palha e bagaço da cana de açúcar e capim Napier	26
1.1.1.2	Madeira e resíduos de eucalipto	26
1.1.2	Processo De Termoconversão	28
1.1.2.1	Bio-óleo pirolítico	29
1.1.2.2	Fenóis e polifenóis no bio-óleo	30
1.1.2.3	Ácidos carboxílicos no bio-óleo	31
1.1.3	Aditivos Oxigenados Na Gasolina	32
1.1.4	Emissão De Gases Combustíveis	32
1.2	OBJETIVO	34
1.2.1	Geral	34
1.2.2	Específico	34
2	METODOLOGIA	35
2.1	MATERIAIS	35
2.2	MÉTODOS	36
2.2.1	Microscopia Eletrônica De Varredura Com Sistema De Energia Dispersiva	36
2.2.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica	37
2.2.3	Espectroscopia De Emissão Por Fluorescência Do Bio-óleo	38
2.2.4	Espectroscopia De Absorção Do Bio-óleo Na Região Do Infravermelho	38
2.2.5	Extração De Ácidos Carboxílicos Do Bio-óleo E Esterificação De Fischer	38
2.2.6	Determinação Do Teor De Água Nos Derivados Do Bio-óleo	39
2.2.7	Motor Ciclo Otto Operando Com Gasolina Comum Em Mistura Com Ésteres Derivados Do Bio-óleo	40
2.2.8	Destilação Fracionada Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	41
2.2.9	Cromatografia Gasosa Das Frações Destiladas Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	42

2.2.10	Determinação De Fenóis Totais Nas Frações Do Bio-óleo De Eucalipto.....	43
2.2.11	Atividade Antioxidante Da Fração 6 Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	45
2.2.12	Estabilidade Oxidativa Da Fração 6 Destilada Do Bio-óleo De Eucalipto.....	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1	CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICAS POR MEV	48
3.2	ESPECTROSCOPIA DE RPE DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	52
3.2.1	Espécie Paramagnética Radical Livre Na Biomassa.....	53
3.2.2	Espécie Paramagnética FE^{3+} Na Biomassa	56
3.3	ESPECTROSCOPIA DE RPE DO BIO-ÓLEO DE MADEIRA E GRAMÍNEAS	57
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO BIO-ÓLEO NO INFRAVERMELHO	60
3.4.1	Grupos Funcionais No Bio-óleo Da Mistura De Gramíneas	60
3.4.2	Grupos Funcionais No Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	62
3.5	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR FLUORESCENTES DO BIO-ÓLEO NO UV-VIS.....	64
3.5.1	Fluorescência De Fenóis No Bio-óleo Da Mistura De Gramíneas.....	64
3.5.2	Fluorescência De Fenóis No Bio-óleo Da Serragem De Eucalipto.....	65
3.6	EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DO BIO-ÓLEO DA MISTURA DE GRAMÍNEAS E ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER.....	67
3.6.1	Motor Ciclo Otto Operando Com Gasolina Comum Em Mistura Com Ésteres Derivados Do Bio-óleo Da Mistura De Gramíneas	68
3.7	DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO.....	74
3.7.1	Cromatografia Gasosa Das Frações Destiladas Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	76
3.7.2	Determinação Do Teor De Água Nas Frações Destiladas Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	81
3.7.3	Determinação De Fenóis Totais Nas Frações Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	82
3.7.4	Atividade Antioxidante Da Fração 6 Do Bio-óleo De Serragem De Eucalipto	85

3.7. 4	Estabilidade Oxidativa Da Fração 6 Destilada Do Bio-óleo De Eucalipto.....	87
4	CONCLUSÃO	91
5	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	93
	ANEXOS	104
	Anexo A – Laudos cromatográficos das frações 1-6 obtidas na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.	105

1 INTRODUÇÃO

O aumento no uso de energia e a conscientização ambiental são os incentivadores para produção de energia proveniente de fonte renovável e com geração de menor percentual de poluentes no ambiente. Esses fatores impulsionaram o número de pesquisas relativas à produção e desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes renováveis, uso em motores estacionários ou automotivos, gerando diversos trabalhos sobre o tema. A motivação para o uso consciente e eficiente de energia; ou amenizar os problemas ambientais decorrentes da queima do combustível fóssil, ajudaram na busca por novas fontes energéticas.

Na década de 1970, a crise do petróleo deu início à corrida para geração de combustíveis alternativos. Recentemente, fatores ambientais fortaleceram o desenvolvimento desses novos combustíveis, propondo serem mais eficientes e menos poluentes.

O etanol foi o primeiro biocombustível disponível no Brasil e explorado comercialmente. Este é um combustível que pode ser produzido a partir do processo de fermentação da cana de açúcar. A partir do ano de 2003, o processo químico de transesterificação de óleos vegetais começou a ganhar importância, iniciando-se então a produção de biodiesel. Ambos foram os precursores para uma nova geração de biocombustíveis e, portanto, geração de energia renovável, que surgiu com o desenvolvimento de diferentes processos de conversão e novas biomassas.

Biomassa é todo recurso renovável, oriundo de matéria orgânica, que pode ser utilizada na produção de energia. Pode ser florestal, agrícola ou rejeitos urbanos e industriais, tendo grande potencial em ser gerador de energia e auxiliar na demanda de consumo de energia no país e no mundo. A biomassa lignocelulósica, em geral, é composta de 40 a 50 % de celulose, 25 a 35 % de hemicelulose e de 15 a 20 % de lignina. Contém pequenas quantidades de pectina, proteínas e açúcares não estruturais, contém também compostos nitrogenados, clorofila, ceras e cinzas, variando de acordo com seu tipo e origem. A biomassa pode ser usada para a geração de calor, energia elétrica e como fonte para obtenção de produtos químicos. Este pode ser submetida à conversão termoquímica para melhorar sua eficiência energética, e os processos podem ser: pirólise, gaseificação ou queima direta.

Dessa forma, o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica, que produz o bio-óleo, está inserido na nova geração de biocombustíveis, caracterizando o produto principal e seus derivados como energia de fonte renovável. A eficiência do bio-óleo pode ser comparada a alguns combustíveis de origem fóssil, em função de sua geração de energia, sendo o bio-óleo mais eficiente que a utilização de sua biomassa seca empregada diretamente.

Bio-óleo é um dos produtos de pirólise que possui a maior capacidade de geração de energia. Por ser derivado da pirólise de biomassa lignocelulósica, o bio-óleo apresenta grande complexidade na sua composição, o que permite o uso do bio-óleo como precursor de novos produtos de alto valor agregado e biocombustíveis.

Os derivados fenólicos são um desses produtos constituintes do bio-óleo, que por serem derivados do bio-óleo pirolisado apresentam caráter renovável. Esses compostos fenólicos podem agir como antioxidantes em substituição aos utilizados atualmente, que são em geral derivados do petróleo e apresentam caráter não renovável.

Ácidos carboxílicos de cadeia curta também estão presentes no bio-óleo em grandes quantidades conferindo pH inferior a 3. Esses ácidos podem ser esterificados, gerando um potencial aditivo para a gasolina, com características semelhantes às do álcool etílico.

O presente trabalho aborda algumas das características espectroscópicas da biomassa lignocelulósica convertida na pirólise, o uso da fração de ácidos esterificados do bio-óleo em mistura com a gasolina em motores Ciclo Otto. A fração de compostos fenólicos do bio-óleo como antioxidantes com potencial de uso em biodiesel.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mundo atualmente está enfrentando uma grave crise de energia devido ao aumento da procura energética e do esgotamento gradual dos combustíveis de origem fóssil (LARSEN *et al.*, 2013).

A produção sustentável de energia, de combustíveis e de produtos químicos a partir de fonte renovável, vem se tornando extremamente importante para reduzir a dependência aos produtos e derivados do petróleo (MAITY, 2015a).

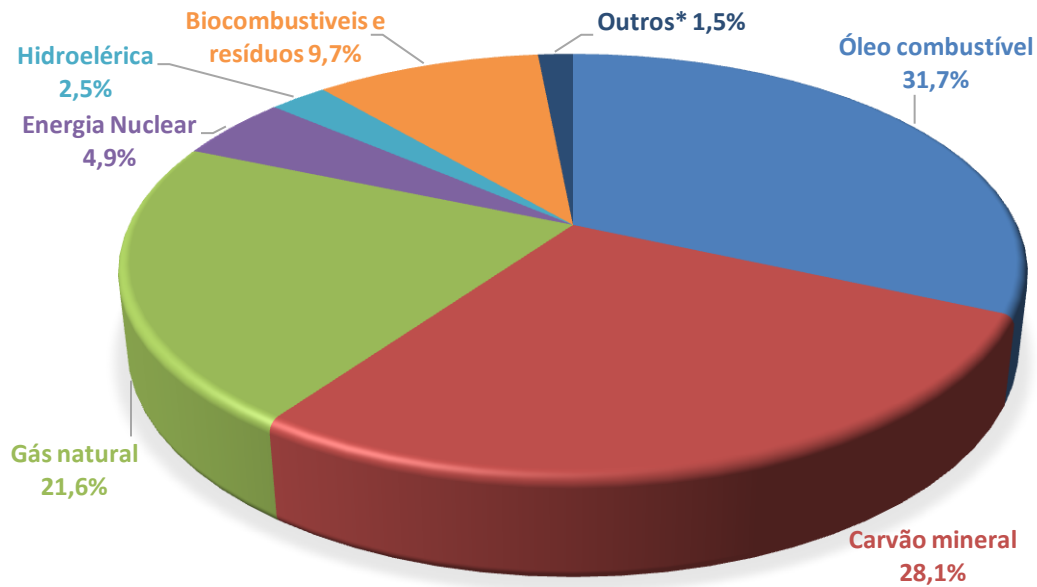
Desde a crise energética da década de 1970, muitos países focaram o interesse na biomassa como fonte de energia renovável a fim de desenvolver novos combustíveis, bem como reduzir os impactos ambientais (BALAT *et al.*, 2009). Reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa, descontaminação de solos e águas devido a extração do petróleo e outros são fatores motivadores para a exploração de fontes renováveis de energia (MAITY, 2015a). De acordo com Chadwick e colaboradores (2014), atualmente muitos países enfrentam dois principais desafios econômicos e energéticos para auxiliar na diminuição dos níveis dos gases que provocam o efeito estufa. Esses desafios são: em primeiro lugar, garantir o fornecimento de energia acessível e confiável; e segundo, ter um combustível de alta eficiência provindo de uma fonte renovável e sustentável.

Nossa sociedade é extremamente dependente dos combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, pois são usados para, além de atender às necessidades básicas de geração de energia, também alguns insumos para produtos químicos e polímeros (LARSEN *et al.*, 2013; MAITY, 2015a).

No ano de 2015, a produção de energia mundial foi de 13.647 Mtep (milhões de tonelada equivalente de petróleo) e cerca de 80 % dessa energia foi derivada de combustíveis fósseis (Figura 1) (IEA, 2017). No Brasil em 2016, a oferta interna de energia foi de 288,3 Mtep, sendo pouco mais de 43 % desse consumo derivado de energia renovável (Figura 2) (BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2017).

A emissão de gases produzidos na combustão de combustíveis fósseis (CO₂, CH₄, N₂O etc.), as partículas da combustão e os gases do efeito estufa gerados são motivos que impulsionam a redução na demanda desses combustíveis e o aumento na utilização de novos recursos renováveis (LARSEN *et al.*, 2013; MAITY, 2015a). A biomassa, recurso renovável, oferece uma oportunidade para atender as necessidades de obtenção de combustíveis e produtos químicos de alta demanda de consumo (LARSEN *et al.*, 2013; MAITY, 2015b). Vassilev e colaboradores (2015) verificaram que algumas barreiras tecnológicas no uso da biomassa geram desvantagens no uso como uma fonte renovável, porém o próprio autor ressalta que os benefícios ambientais, econômicos e sociais compensam seu uso, pois geram diversas vantagens.

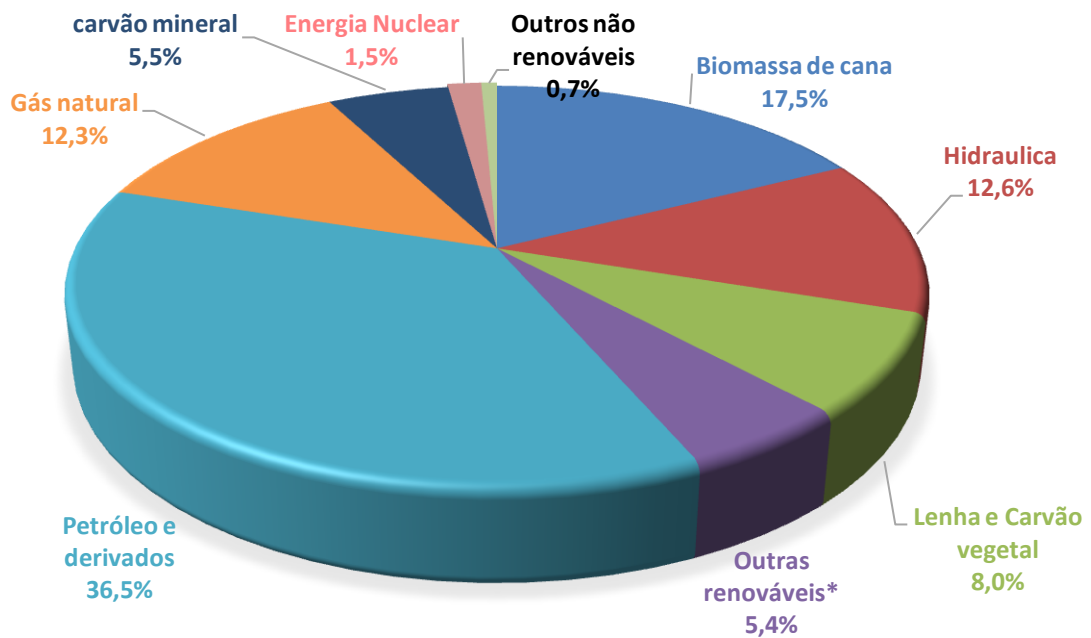
Figura 1. Cenário global de energia utilizada no ano de 2015.



Fonte: adaptado de IEA, 2017

*Outros inclui energia geotermal, solar, eólica, térmica etc.

Figura 2. Cenário brasileiro de energia utilizada no ano de 2016.



Fonte: adaptado de BEN, 2017

*Outras renováveis inclui lixívia, biodiesel, solar, eólica, biogás, outras biomassas etc.

1.1.1 BIOMASSA E RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia (BRASIL. Agencia Nacional de Energia Elétrica, 2005; 2009; DEMIRBAS, 2009; MAITY, 2015a). A produção de biomassa no mundo é de aproximadamente 146 milhões de toneladas por ano, sendo a maior parte originária de cultivos agrícolas e florestais (DEMIRBAS, 2001).

De acordo com a sua origem, pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos, como o lixo). Os derivados obtidos dependem tanto da matéria-prima utilizada, quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (BRASIL. Agencia Nacional de Energia Elétrica, 2009).

Os resíduos lignocelulósicos podem ser usados não só como biomassa seca para fins energéticos, mas vem ganhando espaço em seu aproveitamento como matéria prima para a produção de biocombustíveis (LARSEN *et al.*, 2013).

Os resíduos lignocelulósicos tem grande potencial em ser gerador de energia (MAITY, 2015a), em conjunto com outras matérias denominadas renováveis e assim auxiliar na grande demanda de consumo de energia no país (BRASIL. Ministério de Minas e Energia, 2015). A biomassa contribui com 50 % do consumo de energia renovável no mundo. De todas as fontes renováveis, somente a biomassa tem capacidade para atender a demanda de produção de combustíveis, produtos químicos orgânicos e polímeros, as outras fontes são insuficientes nessa questão (MAITY, 2015a).

A biomassa lignocelulósica foi utilizada como principal fonte de geração de energia por pouco mais de 100 anos, mas com o tempo perdeu seu espaço para um material que gerava uma quantidade maior e mais duradoura de energia, o carvão mineral (PEREIRA *et al.*, 2012) e o aumento no consumo mundial de combustíveis não renováveis levou a humanidade a uma matriz energética insegura e poluidora (PROTÁSIO *et al.*, 2013).

A queima dos combustíveis fósseis é tema de diversas discussões a aproximadamente 40 anos (LARSEN *et al.*, 2013). A necessidade de reduzir as emissões de dióxido de carbono (CO₂) despertou o interesse na utilização de vários tipos de biomassa como fonte de energia alternativa (VIRMOND *et al.*, 2013).

Biswas e colaboradores (2014) relatam que entre os diversos resíduos agrícolas e industriais existentes, o bagaço de cana é um recurso abundante em países tropicais como Brasil, China e Índia. No Brasil a serragem de madeira de eucalipto é uma fonte de biomassa promissora para produção de energia. Atualmente 39,4 % da matriz energética no país são provenientes de fontes renováveis, mantendo-se a mais elevada do mundo, dessa porcentagem, 23,8 % é proveniente de biomassa, 11,5 % é hidráulica e 4,1 % são outras fontes (BRASIL, 2017). A demanda energética no setor agroindustrial do Brasil impulsiona positivamente a produção de fontes de energia renovável e o uso da biomassa lignocelulósica para a produção de energia (PROTÁSIO *et al.*, 2013).

A biomassa lignocelulósica é composta de celulose, hemicelulose e lignina. Contudo pode variar os percentuais de acordo com o tipo e a origem. Na tabela 1 são apresentadas algumas dessas composições.

Tabela 1. Composição química das biomassas de palha de milho, palha de trigo, madeira de lei, pinus, eucalipto e gramíneas.

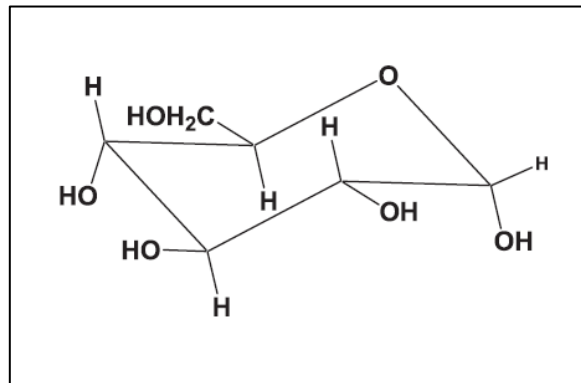
Matéria prima	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Cinzas (%)	Proteína (%)
Palha de milho	36,4	22,6	16,6	7,3	9,7	--
Palha de trigo	38,2	24,7	23,4	13	10,3	--
Madeira de lei	43,3	31,8	24,4	--	0,5	--
Madeira de pinus	40,4	31,1	28	--	0,5	--
Madeira de eucalipto	48,8	24,5	26,7	--	--	--
Gramíneas	44,9	31,4	12	--	4,6	4,5

Fonte: MAITY, 2015a. As porcentagens são baseadas no peso seco da biomassa.

A celulose é um polímero natural, de cadeia linear, alto peso molecular ($10^6 \text{ kg kmol}^{-1}$) constituído de glicose (Figura 3) com alto grau de polimerização com 5000 – 10000 unidades (Figura 4), ligados entre si por ligações glicosídicas β -1,4. A estrutura do polímero de celulose, classificada como homopolissacarídeo, é unida por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, que confere uma alta resistência química e aos ataques biológicos. A celulose é altamente cristalina por natureza, com apenas uma pequena fração amorfa. Essa propriedade cristalina da celulose faz com que ela seja completamente insolúvel em soluções aquosas (MAITY, 2015a; CARDOSO, 2004; 2009; RESENDE, 2003).

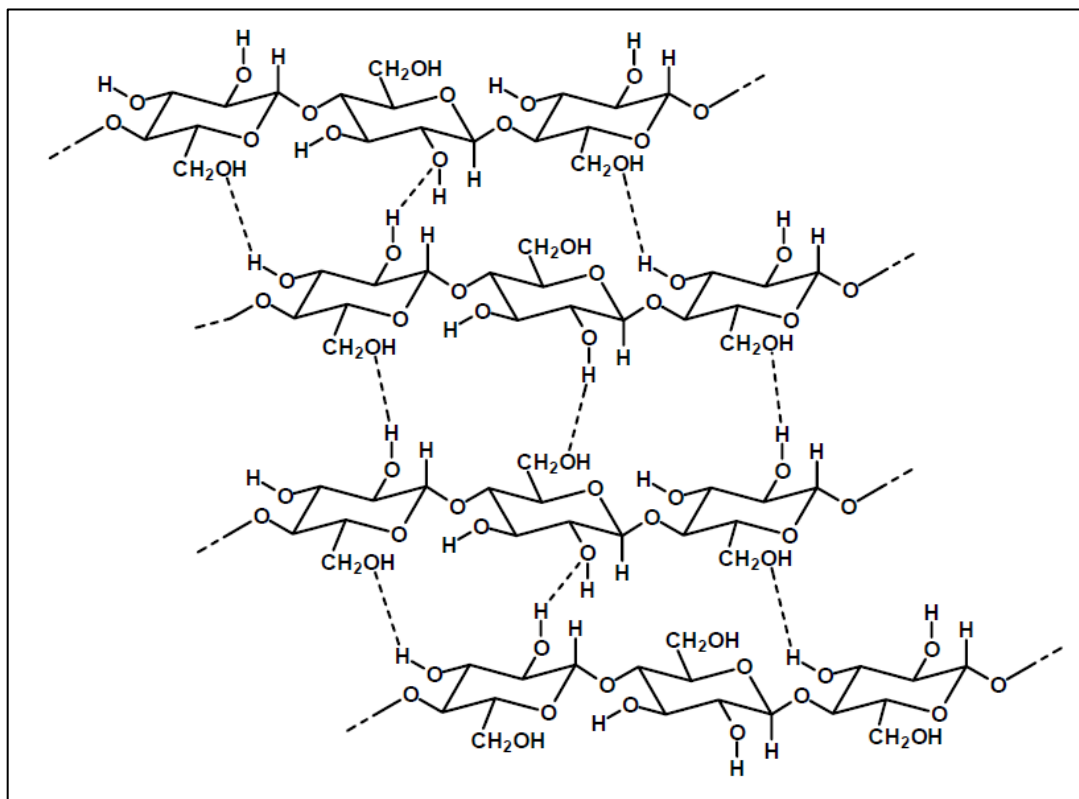
A celulose produz por degradação térmica principalmente levoglucosan, glicolaldeído, 5-hidroximetil furfural, hidroxiacetaldeído, ácido acético, ácido fórmico e carvão, a maioria dos quais solúveis em água (GUEDES *et al.*, 2010).

Figura 3. Estrutura celulósica da madeira de eucalipto - Monômero de glicose.



Fonte Adaptada de MAITY, 2015a e de CARDOSO, 2004.

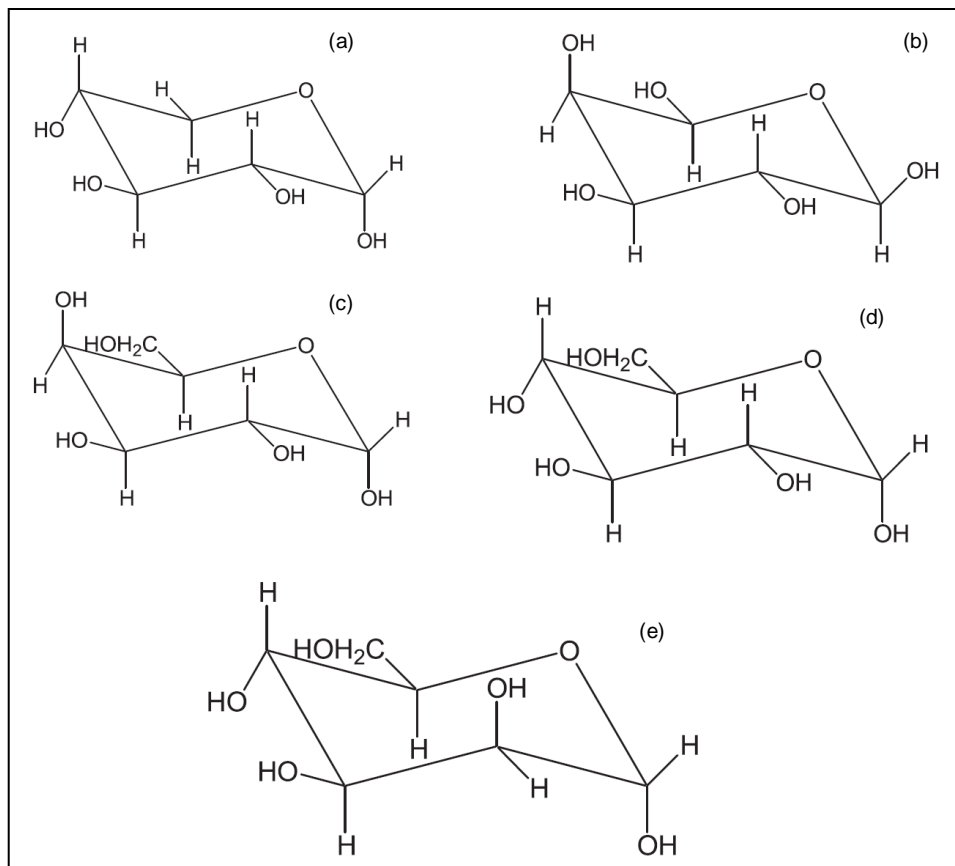
Figura 4. Estrutura celulósica da madeira de eucalipto - Polímeros de glicose.



Fonte: Adaptada de MAITY, 2015a e de CARDOSO, 2004.

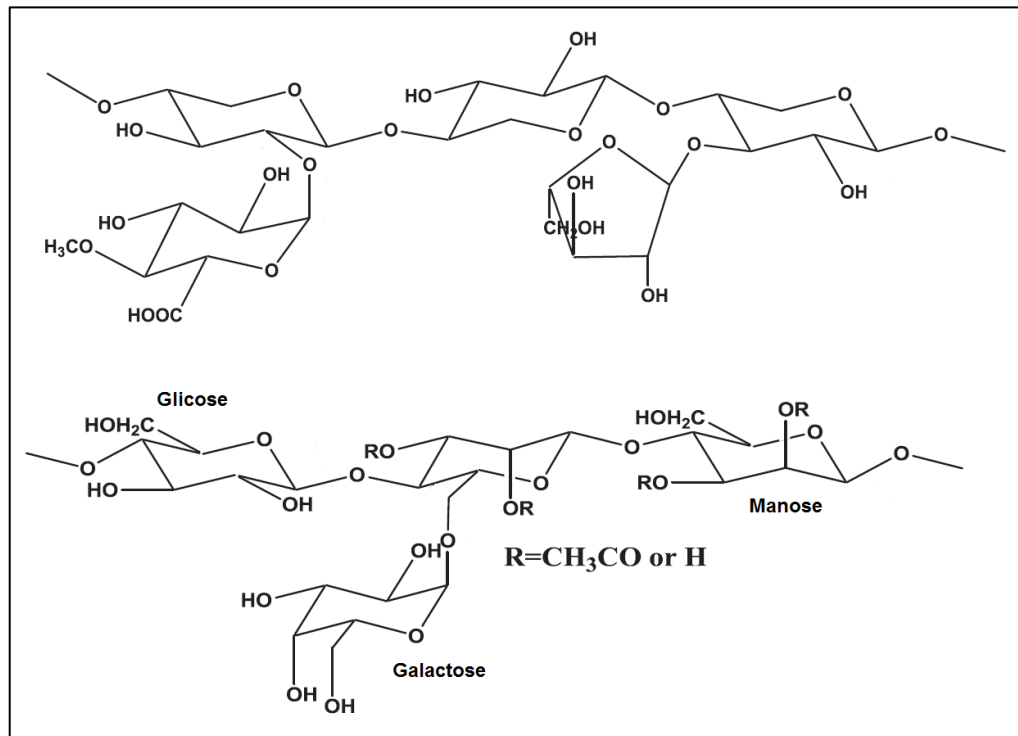
A hemicelulose é um polímero amorfo, ramificado e constituído de açúcares com cinco átomos de carbono - xilose e arabinose; e seis átomos de carbono - galactose, glicose e manose (Figura 5). Os monossacarídeos são ligados entre si por ligações glicosídicas β -1,4 ou β -1,3. A hemicelulose é também classificada como homopolímero, pois pode apresentar repetições de monossacarídeos de aproximadamente 150 unidades ou ainda em um heteropolímero de ramificações curtas (Figura 6). A hemicelulose possui baixos graus de polimerização de 50 – 300 unidades e é classificada como um heteropolissacarídeo (CARDOSO, 2004; 2009; MAITY, 2015a; RESENDE, 2003). A hemicelulose; baseada em hexose, pentose e ácido glicurônico, é menos resistente termicamente e sua degradação origina os ácidos carboxílicos, que são a base para a obtenção de um dos bio-óleos utilizado neste trabalho (GUEDES *et al.*, 2010).

Figura 5. Monômeros presentes na hemicelulose: a) xilose, b) arabinose, c) Galactose, d) Glicose e e) manose.



Fonte: Adaptada de MAITY, 2015a.

Figura 6. Polímeros de polissacarídeos que constituem a hemicelulose.

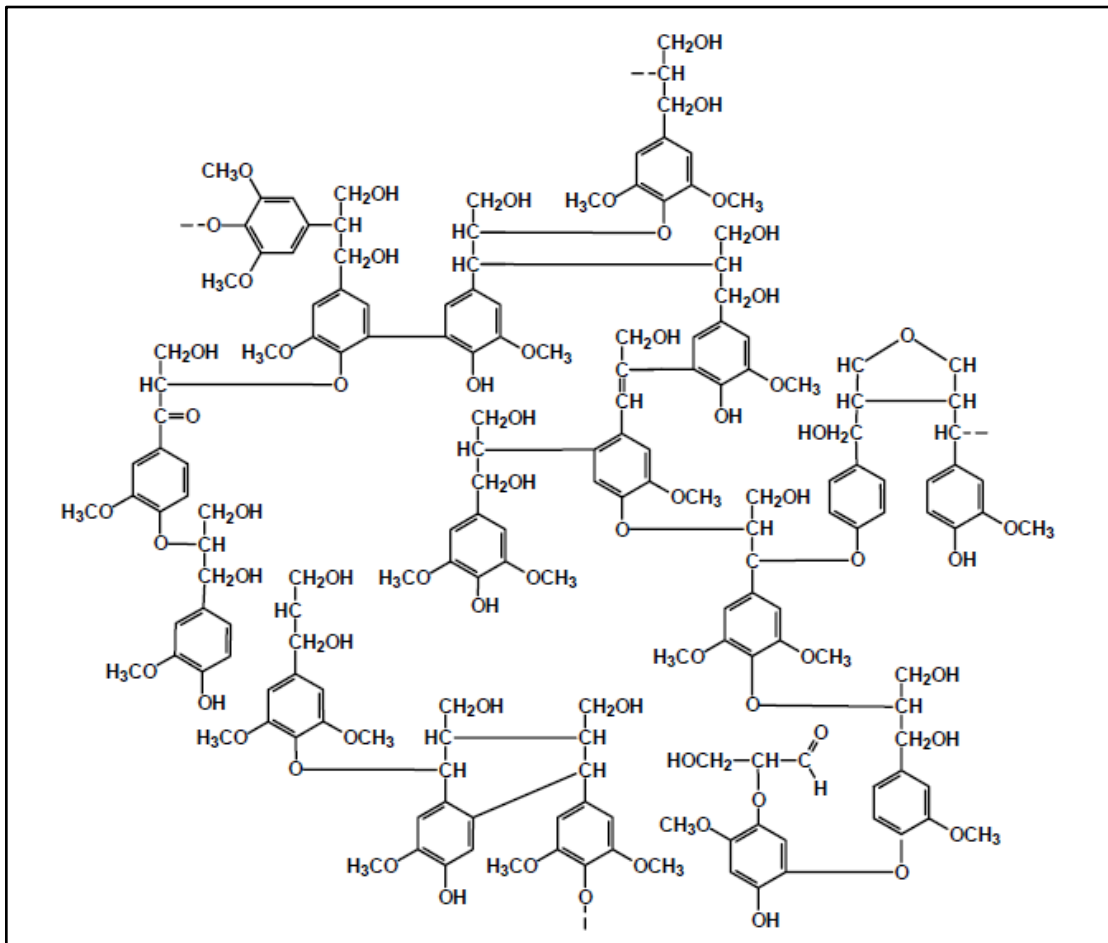


Fonte: MAITY, 2015a.

A lignina é um polímero natural de alto peso molecular ($6 \times 10^5 - 15 \times 10^6 \text{ kg kmol}^{-1}$). É um composto fenólico, amorfo e formado por diferentes ligações intercruzadas (Figura 7). É um polímero tridimensional, composta por três diferentes unidades de metóxi-fenilpropano (álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico) (Figura 8). Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química quando comparada a celulose e hemicelulose. A lignina em coníferas (pinus e eucalipto) é constituída principalmente de álcool coniferílico (coniferol) com pequenas quantidades de álcool cumarílico (MAITY, 2015a; CARDOSO, 2004; 2009; RESENDE, 2003).

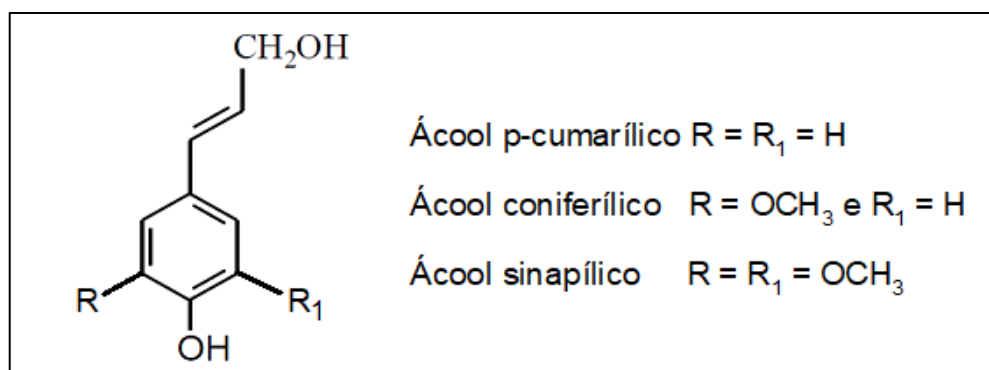
A lignina, polímero aromático constituído de guaiacila, siringila e p-hidroxifenila, dá origem aos fenóis no bio-óleo e no carvão da pirólise (GUEDES *et al.*, 2010).

Figura 7. Estrutura da lignina.



Fonte: Adaptada de CARDOSO, 2009.

Figura 8. Estrutura dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico.



Fonte: Adaptado de CARDOSO, 2009.

A biomassa pode ser usada para a geração de calor, energia elétrica e como fonte para obtenção de produtos químicos. A biomassa pode ser submetida à conversão termoquímica para melhorar sua eficiência energética, e os processos podem ser: pirólise, gaseificação ou queima direta (PEREIRA *et al.*, 2012).

1.1.1.1 Palha e bagaço da cana de açúcar e capim Napier

A composição média do bagaço e da palha de cana-de-açúcar compreendem aproximadamente 40% de celulose; 23% e 32% de hemicelulose; 18% e 23% de lignina, respectivamente. O elevado teor de hemicelulose principalmente na palha de cana de açúcar é o principal responsável pelo alto rendimento de ácidos carboxílicos no bio-óleo e, conseqüentemente, pela alta porcentagem de ésteres no produto da esterificação de Fischer. O capim *Napier* ou capim elefante possui em média 30% de celulose e também de hemicelulose, e menos que 10% de lignina, contribuindo de forma significativa para o rendimento do bio-óleo (GUEDES *et al.*, 2010). A composição e as características da biomassa lignocelulósica que originou o bio-óleo a partir da mistura de biomassas: palha e bagaço da cana de açúcar e capim elefante ou capim *Napier* utilizado neste trabalho foi avaliada quanto ao processo de termoconversão.

1.1.1.2 Madeira e resíduos de eucalipto

O eucalipto é uma espécie abundante no Brasil e sua biomassa é utilizada em muitas aplicações industriais, incluindo a queima direta para a geração de energia (AMORIM *et al.*, 2013). No Brasil, existe cerca de 6,5 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo que 4,26 milhões de hectares são plantados com eucalipto (COUTO, 2009). A madeira de eucalipto é fonte dominante de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Brasil e no mundo (BARBOSA *et al.*, 2008). O gênero *Eucalyptus* se apresenta como um dos mais importantes para produção de madeira em árvores de rápido crescimento (COUTO, 2009).

Os resíduos da indústria florestal são usados em sua quase totalidade como energéticos. A produção de madeira serrada no Brasil consome em torno de 33,5 milhões de metros cúbicos em toras, gerando aproximadamente metade desse volume em resíduos, que são descartados ou reciclados apenas parcialmente (CARDOSO, 2004).

A área mundial de plantio de eucalipto tem aumentado rapidamente nas últimas duas décadas para cerca de 19 milhões de hectares. A maioria dessas plantações é cultivada em ciclos curtos de 15 anos ou menos, para produzir toras

para produtos de papel e celulose (FORRESTER *et al.*, 2010). O eucalipto é classificado como planta de madeira dura, angiosperma (NUNES *et al.*, 2011).

A madeira de eucalipto apresenta 40% de celulose, 20% de hemicelulose e 30% de lignina, considerando base seca livre de cinzas. Apresenta poder calorífico aproximado de 4.340 kcal kg⁻¹ e uma quantidade de carbono e oxigênio elevada em sua composição (CARDOSO, 2004; 2009; NUNES *et al.*, 2011).

No Brasil, a serragem é descartada a céu aberto, provocando danos ao meio ambiente, principalmente a cursos d'água e mananciais. A utilização da serragem de madeira como energético requer soluções criativas que devem levar em conta não somente os aspectos econômicos, mas também os ambientais. A serragem, pouco adequada à geração de energia, dado seu alto teor de umidade que dificulta a sua utilização na produção de calor e/ou vapor de processo, possui também o problema da diferença no tamanho e forma (CARDOSO, 2004; MARTINS *et al.*, 2007).

A tabela 2 apresenta a composição química da madeira de eucalipto.

Tabela 2. Composição química da madeira de eucalipto

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

Fonte: CARDOSO, 2009

A biomassa oferece uma oportunidade para atender as necessidades de obtenção de combustíveis e produtos químicos, porém deve ser convertida em outras formas de energia para agir como uma alternativa ao carvão e ao petróleo. A viabilidade econômica e ambiental da produção de biocombustíveis por processos de termoconversão pode ser otimizada, agregando valor aos resíduos agroindustriais e florestais. A elevada disponibilidade de biomassa lignocelulósica

residual no Brasil tem papel importante na produção de energia utilizando fontes renováveis (FAAIJ *et al.*, 2005; MAITY, 2015b).

1.1.2 PROCESSO DE TERMOCONVERSÃO

Os processos de tratamento térmico, como a combustão, gaseificação e pirólise são hoje amplamente aplicadas à escala industrial. Entre esses, o processo de pirólise é o mais comumente utilizado (BRIDGWATER, 2012; BRIDGWATER *et al.*, 1999).

A pirólise é empregada para converter a biomassa em frações sólida, líquida e gasosa por aquecimento na ausência de oxigênio (MURA *et al.*, 2013; FAAIJ *et al.*, 2005). A pirólise é o principal processo de conversão termoquímica que tem sido usualmente utilizado para converter a biomassa em bio-óleo, biocarvão e/ou gases (AQSHA *et al.*, 2011).

Dos processos de termoconversão, o processo de pirólise é o mais eficiente no controle das emissões de poluentes, além de produzir um combustível de maior valor agregado (AGARWAL *et al.*, 2013). O principal objetivo da pirólise é a obtenção de produtos com maior eficiência energética (MAHINPEY *et al.*, 2009; FAAIJ *et al.*, 2005).

Durante a pirólise, a biomassa é submetida a uma sequência complexa de reações que envolvem a formação de radicais livres. O primeiro estágio é identificado como processo de perda de umidade, o segundo como degradação térmica dos componentes da celulose e das hemiceluloses e o terceiro por degradação térmica parcial dos componentes da lignina (AQSHA *et al.*, 2011).

A temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento são dadas por meio de transferência de calor dos gases quentes liberados durante a combustão parcial para a partícula de biomassa, e também por meio de transferência de calor no interior da própria partícula de biomassa (BURHENNE *et al.*, 2013).

No processo de pirólise, inicialmente a umidade é removida a uma temperatura abaixo de 110 °C. Acima de 110 °C, as ligações químicas quebram para liberar os compostos mais voláteis, sendo que a hemicelulose degrada rapidamente quando comparada com a celulose e a lignina. Acima de 200 °C, as ligações da celulose e da lignina começam a quebrar e liberar os voláteis até 400 °C. Acima de

400 °C, a taxa de degradação é lenta, correspondendo à degradação dos componentes da lignina (KIM *et al.*, 2010; AQSHA *et al.*, 2011).

A pirólise de biomassa é uma tecnologia promissora que fornece um meio competitivo para a produção de energia proveniente de fontes renováveis de energia (GAO *et al.*, 2012). O óleo resultante da pirólise de biomassa lignocelulósica, denominado bio-óleo, além de ser um combustível líquido renovável, sendo esta sua principal vantagem sobre derivados do petróleo e embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como um petróleo de origem vegetal, e com isso apresenta grande capacidade de ser usado para a produção de inúmeras substâncias químicas (GUEDES *et al.*, 2010; BERTERO *et al.*, 2013).

Dos três produtos provenientes da pirólise da biomassa lignocelulósica, o bio-óleo é considerado o mais difícil de caracterizar, uma vez que é constituído por numerosos compostos orgânicos (MURA *et al.*, 2013).

1.1.2.1 Bio-óleo pirolítico

O bio-óleo produzido pelo processo de pirólise rápida de biomassa lignocelulósica é constituído em maior proporção por compostos orgânicos de natureza essencialmente aromática, ou seja, derivados da decomposição parcial da lignina (SEYE e CORTEZ, 2000). Alguns autores classificaram os principais compostos do bio-óleo como sendo: alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos carboxílicos e amidas de cadeias alifáticas longas (BELOTTI *et al.*, 2014; HWANG *et al.*, 2014; MURA *et al.*, 2013; BERTERO *et al.*, 2013; KHAN, 1988).

Bio-óleo pode ser um substituto para o óleo combustível ou diesel em muitas aplicações, incluindo principalmente, caldeiras, fornos, motores e turbinas para geração de energia elétrica (REN *et al.*, 2014). É uma mistura multicomponente com composto de muitas espécies químicas derivadas das reações de despolimerização e fragmentação dos compostos presentes na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). Quando ocorrem estas reações, o elevado teor de oxigênio da biomassa envolve a formação de água oxigenada, alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos (BELOTTI *et al.*, 2014).

Bio-óleos de diferentes origens contêm principalmente fenóis, furanos, ácidos, ésteres, alcoóis, aldeídos e cetonas, apresentando de 35 a 40 % de oxigênio, 55 a

60 % de carbono, 15 a 60 % de água, possuindo acidez elevada e densidade próxima de $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (BERTERO *et al.*, 2013).

1.1.2.2 Fenóis e polifenóis no bio-óleo

Os compostos fenólicos têm sido muito estudados devido à sua influência na qualidade dos alimentos (SOARES, 2002). Quimicamente, os fenóis são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupamentos funcionais. Possuem estrutura variável e com isso, são multifuncionais (ANGELO e JORGE, 2007).

Entre os compostos encontrados na natureza temos os fenóis simples, como, pirocatecol, hidroquinona e resorcinol. Pertencentes também a família dos fenóis simples estão os aldeídos derivados dos ácidos benzoicos que são constituintes dos óleos essenciais. Já os fenóis condensados, os polímeros de fenóis, aqueles que se apresentam na forma livre nos tecidos vegetais estão presentes nos taninos e nas ligninas (ANGELO e JORGE, 2007).

Os compostos fenólicos se apresentam como substâncias variadas, entre elas os ácidos fenólicos, que devido sua constituição química possuem propriedades antioxidantes. Os antioxidantes podem ser classificados em primários e secundários. Os antioxidantes primários atuam interrompendo a cadeia da reação através da doação de elétrons ou hidrogênio aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis e/ou reagindo com os radicais livres, formando o complexo lipídio-antioxidante que pode reagir com outro radical livre. Os antioxidantes secundários atuam retardando a etapa de iniciação da auto-oxidação por diferentes mecanismos que incluem a formação de complexos metálicos; sequestro de oxigênio; decomposição de hidroperóxidos para formar espécies não radicalares; absorção da radiação ultravioleta ou desativação de oxigênio singleto (ADEGOKE *et al.*, 1998).

Os compostos fenólicos são usados como antioxidante, pois pode agir efetivamente contra o processo oxidativo (DEGÁSPARI e WASZCZYNSKYJ, 2004) sabendo que a estabilidade oxidativa afeta significativamente a qualidade dos combustíveis (KARAVALAKIS *et al.*, 2010), processo este que ocorrer naturalmente por reações de oxidação (KIVEVELE *et al.*, 2011).

Em decorrência do alto teor de derivados fenólicos no bio-óleo e devido às suas propriedades como antioxidantes, já estudadas e testadas nos alimentos, faz com que seu estudo como antioxidante em biocombustíveis, como exemplo no biodiesel, seja uma nova aplicação para esses compostos provenientes da biomassa ou resíduo agroindustrial.

1.1.2.3 Ácidos carboxílicos no bio-óleo

Os ácidos carboxílicos destacam-se dentre os vários compostos orgânicos contendo oxigênio presentes no bio-óleo, pois é a principal origem de sua corrosividade. A alta acidez é especialmente problemática para o armazenamento e transporte de bio-óleo, que tem um pH típico de 2-3. Os componentes ácidos também podem causar instabilidade ao gerar prótons que podem promover reações de condensação e polimerização. Sendo importante, portanto, estudos no sentido de reduzir a acidez do bio-óleo (PARK *et al.*, 2017).

A esterificação é eficaz para a transformação dos ácidos carboxílicos em ésteres neutros. Sob as condições de esterificação, não só os ácidos carboxílicos, mas outros componentes, como aldeídos, açúcares, furanos e alguns fenóis, são convertidos a éster através de rotas de reação distintas. Essas reações juntas modificam drasticamente a composição do bio-óleo, melhorando sua estabilidade (HU *et al.*, 2017).

Devido ao processo de pirólise os ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo possuem cadeias curtas, conseqüentemente, levando à síntese de ésteres de cadeias curtas que possuem propriedades físico-químicas semelhantes às do álcool etílico combustível (HU *et al.*, 2017).

O uso de ésteres derivados do bio-óleo como aditivo para a gasolina em veículos de transporte é tecnicamente possível e pesquisas de otimização vem sendo realizadas, mas existe ainda a necessidade de pesquisas e investimentos para verificar a possibilidade de uso de outras frações do bio-óleo como aditivo para combustíveis fósseis (GUEDES *et al.*, 2010; QUESSADA, 2011).

1.1.3 ADITIVOS OXIGENADOS NA GASOLINA

Um aditivo de combustível é uma substância química que leva a um melhor desempenho do motor, melhorando suas propriedades, reduzindo o consumo e/ou diminuindo as emissões de gases de efeito estufa. Alguns compostos oxigenados são utilizados como aditivos para melhorar certas propriedades dos combustíveis (diesel e gasolina). Os compostos mais utilizados são os álcoois, como etanol ou metanol, ou éteres, como éter metil-*terc*-butílico (MTBE) e éter etil-*terc*-butílico (ETBE), entre outras substâncias químicas (DABBAGH *et al.*, 2013, CORNEJO *et al.*; 2017).

O etanol geralmente é adicionado à gasolina devido as suas propriedades químicas com o objetivo de melhorar a eficiência térmica do motor aumentando seu número de octano. Outros compostos oxigenados de diferentes fontes como os éteres derivados do bio-óleo, têm sido estudados como alternativas renováveis e ecológicas aos aditivos utilizados (GUEDES *et al.*, 2010; SCHIFTER *et al.*, 2016; CORNEJO *et al.*; 2017)

A gasolina é uma mistura complexa que contém vários compostos hidrofóbicos necessários para melhorar suas propriedades físico-químicas e desempenho. A qualidade da gasolina depende de aditivos hidrofílicos, tais como vários álcoois e teralquil éteres que são usados em pequenas quantidades. Esses compostos oxigenados não fornecem energia, mas sua estrutura melhora as características antidetonantes do combustível, aumentando a octanagem e reduzindo a poluição atmosférica dos gases de escape (DABBAGH *et al.*, 2013).

1.1.4 EMISSÃO DE GASES COMBUSTÍVEIS

A deterioração da qualidade do ar, principalmente nos centros urbanos, tem suscitado pesquisas no sentido de avaliar soluções e medidas para mitigar os efeitos dessa situação. As emissões de gases provenientes de fontes móveis (tráfego urbano) são atualmente a principal fonte de poluentes em ambientes urbanos (SCHIRMER *et al.*, 2017).

De acordo com a literatura, as emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos totais (HC) são reduzidas quando a concentração de oxigênio no combustível aumenta (GRAVALOS *et al.*, 2013; THANGAVEL *et al.*, 2016), enquanto

as emissões de NOx (óxidos de nitrogênio) parecem depender da relação ar/combustível e como o motor é operado (SILVA; MENEZES; CATALUÑA, 2008).

Pesquisas envolvendo separação e transformação de componentes de bio-óleo em ésteres vêm sendo realizadas, a fim de verificar a estabilidade do produto durante a estocagem e avaliar o seu desempenho no uso em mistura com o combustível fóssil (GUEDES *et al.*, 2010; QUESSADA, 2011).

Os compostos oxigenados do bio-óleo, obtidos a partir da pirólise de biomassa, têm potencial para ser utilizados em veículos de transporte em misturas com os combustíveis fósseis. As características físicas e químicas das frações do bio-óleo são semelhantes às do álcool combustível comercializado no Brasil, indicando a possibilidade de uso destes em mistura com a gasolina tipo A ou tipo C, substituindo parcial ou totalmente o álcool etílico anidro combustível. Esses compostos oxigenados provenientes de grupamentos aromáticos existente no bio-óleo tem grande capacidade em atuar como antioxidante de biocombustível na cadeia produtiva de combustíveis renováveis.

1.2 OBJETIVO

1.2.1 GERAL

Obter derivados de bio-óleo da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica com potencial para atuar como aditivo para a gasolina comercializada no Brasil e como antioxidantes para o biodiesel B100.

1.2.2 ESPECÍFICO

Caracterizar por MEV e RPE as biomassas lignocelulósicas com potencial de produção de bio-óleo pelo processo de pirólise rápida;

Otimizar as condições de separação, tratamento e esterificação dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo da mistura de gramíneas como palha e bagaço da cana de açúcar e capim *Napier*;

Verificar a estabilidade de emulsões líquidas e demais propriedades dos ésteres derivados do bio-óleo produzido a partir da mistura de gramíneas;

Detectar e caracterizar as emissões gasosas geradas por motor ciclo Otto operando com adição de ésteres do bio-óleo mistura de gramíneas e gasolina comercializada no Brasil;

Realizar a destilação fracionada do bio-óleo de serragem de eucalipto para separar, analisar e quantificar fenóis e polifenóis;

Avaliar a ação antioxidante de compostos fenólicos do bio-óleo de serragem de eucalipto com potencial uso como estabilizantes industriais;

Testar a estabilidade oxidativa do biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos e comerciais derivados de petróleo e compostos fenólicos derivados do bio-óleo de serragem de eucalipto.

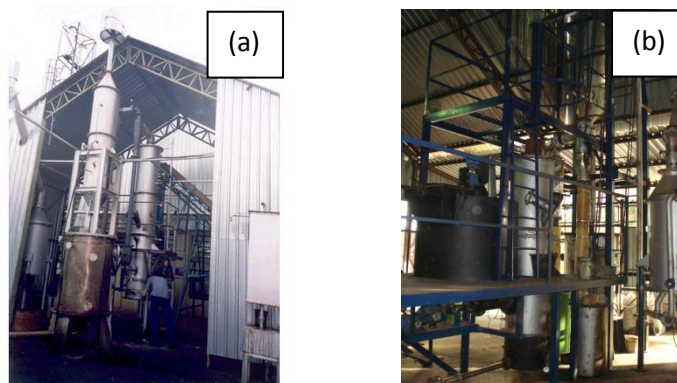
2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

As biomassas lignocelulósicas foram cedidas pela empresa BLOWARE - Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente LTDA, localizada em Campinas, SP. As amostras foram palha de cana de açúcar, bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira de eucalipto, serragem de peroba rosa (madeira de demolição), serragem de pinus e capim *Napier*. Esses resíduos agroindustriais foram secos ao ar e embalados em sacos plásticos para transporte e posterior uso (ROCHA; COUTINHO; LUENGO, 2012).

Os bio-óleos da mistura de gramíneas (palha e bagaço da cana de açúcar e capim *Napier*), processo pirolítico A; e o bio-óleo da serragem de eucalipto, processo pirolítico B; foram produzidos e cedidos pela BLOWARE. O processo de produção foi conduzido em reator de leito fluidizado com areia em regime de pirólise rápida (ROCHA & LUENGO, 1998). No processo pirolítico A, o bio-óleo foi produzido na Planta de Pirólise Rápida PPR-200 (Figura 9a), com capacidade de processar 200 kg por hora de biomassa cujos parâmetros estão descritos na Tabela 3. No processo pirolítico B, foi utilizada a Planta de Pirólise Rápida PPR-10 (Figura 9b) com capacidade para processar 10 kg por hora de biomassa cujos parâmetros de operação estão descritos na Tabela 3.

Figura 9. Planta de Pirólise Rápida a) PPR-200 e b) PPR-10.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Tabela 3 Parâmetros de operação da PPR-200 para obtenção do bio-óleo de gramíneas (palha e bagaço de cana de açúcar e capim *Napier*) e da PPR-10 para obtenção do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Parâmetros	PPR-200	PPR-10
Pressão no reator	7,5658 mmHg	7,3556 mmHg
Temperatura média do reator	529°C	521°C
Tempo de obtenção de gotícula no reator	10 a 25 μ s	10 a 25 μ s
Fluxo de ar no soprador	75 m ³ por hora	10 m ³ por hora

Fonte: PÉREZ, 2012; PÉREZ, 2006.

A gasolina utilizada neste trabalho, para o preparo das misturas para uso no motor de ciclo Otto foi a gasolina comum tipo C (comercializada em Londrina) cedida pela Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga – Londrina, PR.

Os reagentes e solventes utilizados no trabalho foram álcool etílico (Anidrol, grau analítico P. A.), acetona (Anidrol, grau analítico P. A.), álcool metílico (Anidrol, grau analítico P. A.), bicarbonato de sódio (Vetec, grau analítico P. A.), ácido clorídrico (Nuclear, grau analítico P. A.), etilenoglicol (Synth, grau P.A.), sílica azul, reagente de Folin-Ciocalteu (Vetec, grau analítico P. A.) reagente para determinação de água – AQUAMETRIC Composite 5 RV (Panreac, grau P. A.), ácido gálico (Vetec, grau analítico P. A.), carbonato de sódio (Vetec, grau analítico P. A.), sulfato de sódio (Vetec, grau analítico P. A.), 2,2-difenil-1-picril-hidrazil – DPPH (Synth, grau analítico P. A.), BHA (Synth, grau analítico P. A.) e BHT (Synth, grau analítico P. A.).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM SISTEMA DE ENERGIA DISPERSIVA

As imagens e as porcentagens relativas dos elementos químicos presentes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com sistema de energia dispersiva FEI Quanta 200 da *Oxford Instruments*, do Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina.

As amostras sólidas de biomassa lignocelulósicas foram recobertas com uma camada de ouro no dispersor de íons da Bal-Tec SCD 050 *Sputter Caster* por 200 segundos para obtenção das imagens (MEV) utilizando feixe de 20 kV, as amostras foram ampliadas 150 e 2400 vezes. (LUDOVICO *et al.*, 2016; ANDRADE *et al.*, 2012)

2.2.2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidos em equipamento da marca JEOL, modelo JES-PE-3X, no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina.

As análises de RPE foram realizadas com o espectrômetro operando em banda-X (9 GHz), em temperatura ambiente utilizando com uma potência da fonte de micro-onda de 8 mW e amplitude de modulação do campo magnético de 20 Gauss a uma frequência de 100 kHz (PICCINATO *et al.*, 2009).

As amostras de biomassa trituradas e secas foram pesadas aproximadamente 0,5 mg inserida nos tubos de quartzo com 3 mm de diâmetro interno e submetidas à análise por RPE (VALEZI *et al.*, 2016).

O bio-óleo liofilizado foi acondicionado em um suporte de teflon. O suporte foi acoplado ao tubo de quartzo com 4 mm de diâmetro interno, selado e submetido à análise por RPE (VALEZI *et al.*, 2016).

Para as medidas de RPE utilizou-se o MgO:Mn²⁺ como marcador de campo magnético (VALEZI *et al.*, 2016; PICCINATO *et al.*, 2009).

Para o cálculo do fator espectroscópico foi utilizada a equação 4:

$$g_2 = \frac{g_1 H_1}{H_2} \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo,

g_1 = fator espectroscópico correspondente a 3ª linha do Mn, sendo igual à 1,981;

H_1 = Campo Magnético em que é observado a 3ª linha do Mn;

H_2 = Campo Magnético que é observado o sinal correspondente à amostra.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR FLUORESCÊNCIA DO BIO-ÓLEO

As análises por emissão de fluorescência foram realizadas no espectrômetro de Fluorescência da *Shimadzu* (RF5301PC) do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica no modo sincronizado de excitação e emissão.

Os espectros foram obtidos com $\Delta\lambda = 20$ nm e varredura entre 250 e 750 nm, abertura de fenda de 1,5 nm e velocidade rápida de varredura.

Foi preparada uma solução estoque contendo 1,0 g de bio-óleo diluído ao volume de 10 mL com etanol 1:10 (m/v). A partir da solução estoque foram preparadas soluções nas concentrações de 1:10, 1:100 e 1:1000 (v/v) bio-óleo/solvente (WANG *et al.*, 2012; GUEDES *et al.*, 2005).

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO BIO-ÓLEO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises por absorção no infravermelho dos bio-óleos foram realizadas em equipamento *Shimadzu* FTIR-8300 do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho, entre 400 e 4000 cm^{-1} , foram obtidos a partir de um filme do óleo depositado entre placas de NaCl.

2.2.5 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DO BIO-ÓLEO E ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER

O bio-óleo obtido da mistura de gramíneas (palha e bagaço de cana de açúcar e capim *Napier*) foi diluído 1:1 m/v em etanol e submetido à filtração a vácuo (RODRIGUEZ, 2006). Ao bio-óleo filtrado (1 kg) foi adicionado 1 L de solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5 % com auxílio de um agitador mecânico da marca Fisatom modelo 713D. Usou-se como critérios de dissolução da fase solúvel do bio-óleo a diminuição do volume da fase líquida e à mudança do seu pH para valor maior que 7. A fase líquida foi separada por decantação e foi adicionado ácido clorídrico até pH igual a 2, observou-se a mudança de cor da solução, passando da cor preta para a cor amarela (GUEDES *et al.*, 2010).

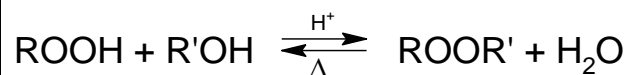
Essa fração ácida do bio-óleo com pH igual a 2, foi misturada ao álcool etílico na proporção 1:1 (v/v) e submetida ao refluxo por 2h (Figura 10), para esterificação de Fischer (figura 11).

Figura 10. Sistema de refluxo.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Figura 11. Demonstração da reação de esterificação de Fischer.



Fonte: CAREY, 2000

Após refluxo, foi destilada a solução refluxada para obtenção dos ésteres do bio-óleo.

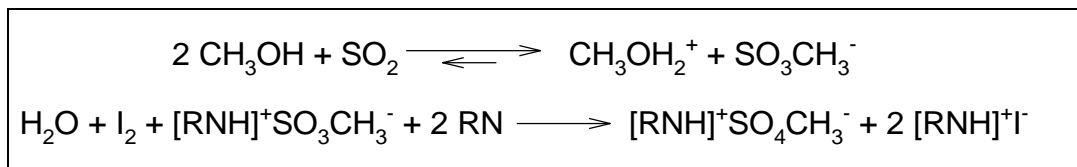
2.2.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NOS DERIVADOS DO BIO-ÓLEO

O teor de água foi determinado pela norma descrita pela NBR 5758 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010) – Determinação do teor de água — Método geral por reagente Karl Fischer, utilizando equipamento da

marca *SI Analytics*, modelo *TitroLine*[®] 7500 KF com eletrodo padrão de Platina da marca *SI Analytics*, e modelo KF1100.

O método baseia-se na reação de oxidação do dióxido de enxofre por iodo, na presença de água. Nesta reação emprega-se uma base para promover o deslocamento da reação e o reagente de Karl Fischer, que consiste em uma mistura de iodo e dióxido de enxofre. A reação da titulação (figura 12), proposta por Karl Fischer é mostrada a seguir (BRUTTEL; SCHLINK, 2003).

Figura 12. Reação de Karl Fischer.



Fonte: BRUTTEL; SCHLINK, 2003.

Foi pesado 1,000 g de ésteres derivados do bio-óleo e com o auxílio de uma seringa foi adicionado a amostra na cuba de titulação contendo 60 mL de metanol. O reagente utilizado para a titulação foi reagente para determinação de água – AQUAMETRIC Composite 5 RV (reagente de Karl Fischer livre de piridina).

2.2.7 MOTOR CICLO OTTO OPERANDO COM GASOLINA COMUM EM MISTURA COM ÉSTERES DERIVADOS DO BIO-ÓLEO

Foram preparadas misturas de gasolina comum tipo C (contendo 20% de EAC - etanol anidro combustível) em mistura com os ésteres derivados de bio-óleo nas proporções de zero; 2; 5; 10 e 15% v/v (GUEDES *et al.*, 2010).

Os ensaios foram realizados em um motor acoplado a um gerador controlado por um painel de dissipação de energia elétrica, medidor de potência, analisador automático de emissões gasosas, balança digital de precisão e computador para aquisição dos dados.

O grupo motor gerador da marca Toyama, modelo TG2800, é equipado com um motor monocilíndrico ciclo Otto, com deslocamento volumétrico de 196 cc, diâmetro do cilindro igual a 68 mm, curso de 54 mm e taxa de compressão de 8,5:1. Com um ciclo de quatro tempos e alimentação de combustível por carburador, o

motor desenvolve potência máxima de 6,5 hp (4,85 kW) a uma velocidade constante de 3600 rpm, controlada mecanicamente. O gerador (modelo síncrono) acoplado ao motor, possui potência máxima de operação de 2,5 kW e operou com 110 Volts e frequência próxima de 60 Hz, derivada da velocidade constante do motor (OLANYK *et al.*, 2014)

A amostragem e análise das emissões gasosas, assim como o processamento das informações, ocorreram através de um analisador de gases automático da Tecnomotor modelo TM 132, equipado com dispositivo infravermelho não dispersivo (NDIR) para detecção de CO, HC e CO₂. Sensores eletroquímicos para detecção de O₂ e NO_x. A aquisição contínua de dados sobre a concentração dos gases foi obtida pelo software SOFTGAS (TECNOMOTOR, 2011).

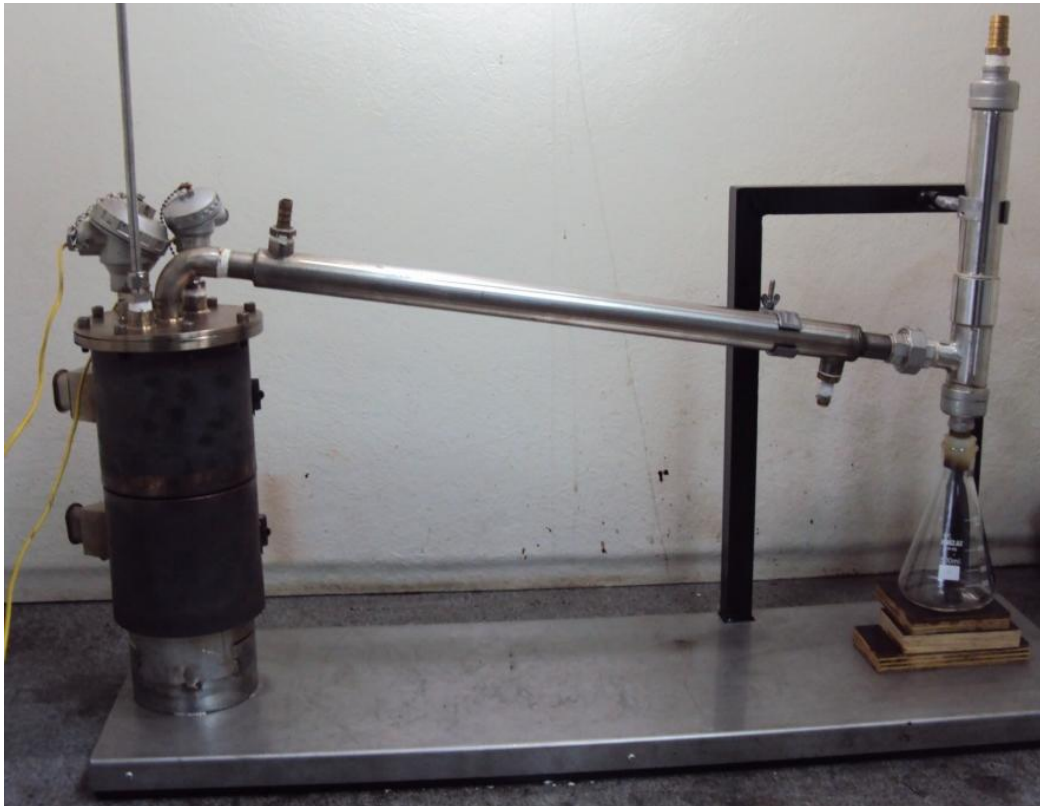
Os ensaios tiveram como referência a norma NBR ISO 8178-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012) Motores alternativos de combustão interna — Medição da emissão de gases de exaustão.

2.2.8 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

A destilação fracionada do bio-óleo de serragem de madeira de eucalipto foi efetuada no laboratório de análises da empresa BLOWARE, em Campinas, SP.

Foi utilizado um destilador em aço inox com capacidade para 2 L (Figura 13), composta por uma manta tipo camisa para aquecimento e uma coluna em aço inox com controle de temperatura através de Termopar. O sistema foi acoplado a um computador para monitoramento e registro de temperatura durante o recolhimento das frações destiladas (PÉREZ, 2012).

Figura 13. Equipamento para destilação fracionada do bio-óleo desenvolvido pela Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente LTDA.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

2.2.9 CROMATOGRAFIA GASOSA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

As análises por cromatografia em fase gasosa foram realizadas Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP – Campinas – SP. Os laudos das amostras realizadas se encontram no anexo A.

As amostras foram diluídas em diclorometano e as soluções obtidas foram analisadas em cromatógrafo tipo “quadrupolo linear” modelo 5975C da *Agilent* equipado com detector de espectroscopia de massas tipo quadrupolo linear, utilizando uma coluna HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme polimérico. As condições de análise foram: volume de injeção foi de 1,0 μL , utilizando Hélio (He 99,999%) como gás de arraste na vazão de 1,0 mL/min. Injetor operando a 280 °C, modo de injeção Split (1:100). A rampa de aquecimento do forno foi de 40 °C durante 2 minutos seguido por um aquecimento de 5 °C por minuto até atingir a temperatura de 280 °C, com tempo total da corrida de 55 min. No detector a

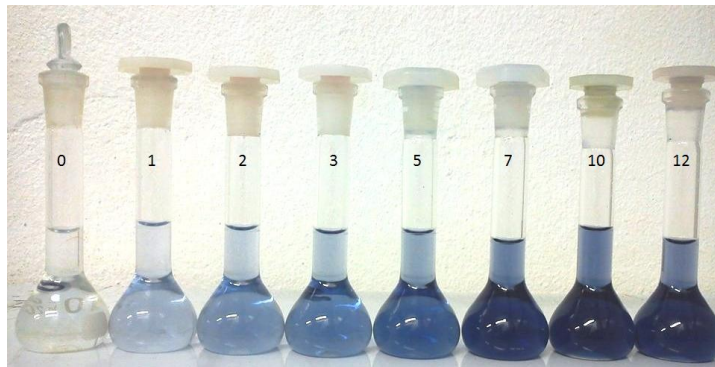
energia de ionização foi de 70 eV; O modo de varredura de 0,5 seg./scan; a faixa de massas dos íons adquiridos foi de 33-500 daltons, com filamento desligado a 3 minutos. Utilizou-se a base de dados de espectros de massas NIST11 (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008).

2.2.10 DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NAS FRAÇÕES DO BIO-ÓLEO DE EUCALIPTO

A determinação do teor de fenóis totais presentes nas frações deslitadas do bio-óleo foram obtidas por meio de espectroscopia na região do visível utilizando o método de Folin-Ciocalteu (SOUSA *et al.*, 2007; SINGLETON e ROSSI, 1965).

O reagente de Folin-Ciocalteu consiste de mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungstíco, na qual o molibdênio se encontra no estado de oxidação (6^+) que apresenta cor amarela e em presença de agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados complexos molibdênio-tungstênio que apresenta coloração azul (OLIVEIRA *et al.*, 2009). As soluções preparadas para a curva de calibração encontram-se ilustradas na Figura 14.

Figura 14. Soluções de ácido-gálico para obtenção da curva de calibração.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Uma alíquota de 100 μL da fração destilada do bio-óleo de serragem de eucalipto foi colocada em balão volumétrico de 10 mL, adicionados ao balão volumétrico 500 μL do reagente de Folin-Ciocalteu e 6 mL de água destilada, agitando manualmente durante um minuto. Em seguida, alíquotas de 2 mL de solução aquosa de Na_2CO_3 a 15 % foi adicionada à mistura, agitando-se novamente durante 30 segundos. O volume do balão foi completado com água destilada até volume de 10 mL.

As amostras ficaram em repouso ao abrigo de luz por 2h. Após o período de repouso, foi realizada a leitura de absorvância a 750 nm em espectrômetro UV-Vis da Pró-Análise modelo V-1200.

Foi preparada uma curva de calibração para determinação de fenóis totais utilizando o padrão de ácido gálico. Preparou-se uma solução padrão de ácido gálico de concentração de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$. A partir dessa solução padrão foram preparadas as demais soluções com concentrações variando entre 1 e $120 \mu\text{g mL}^{-1}$.

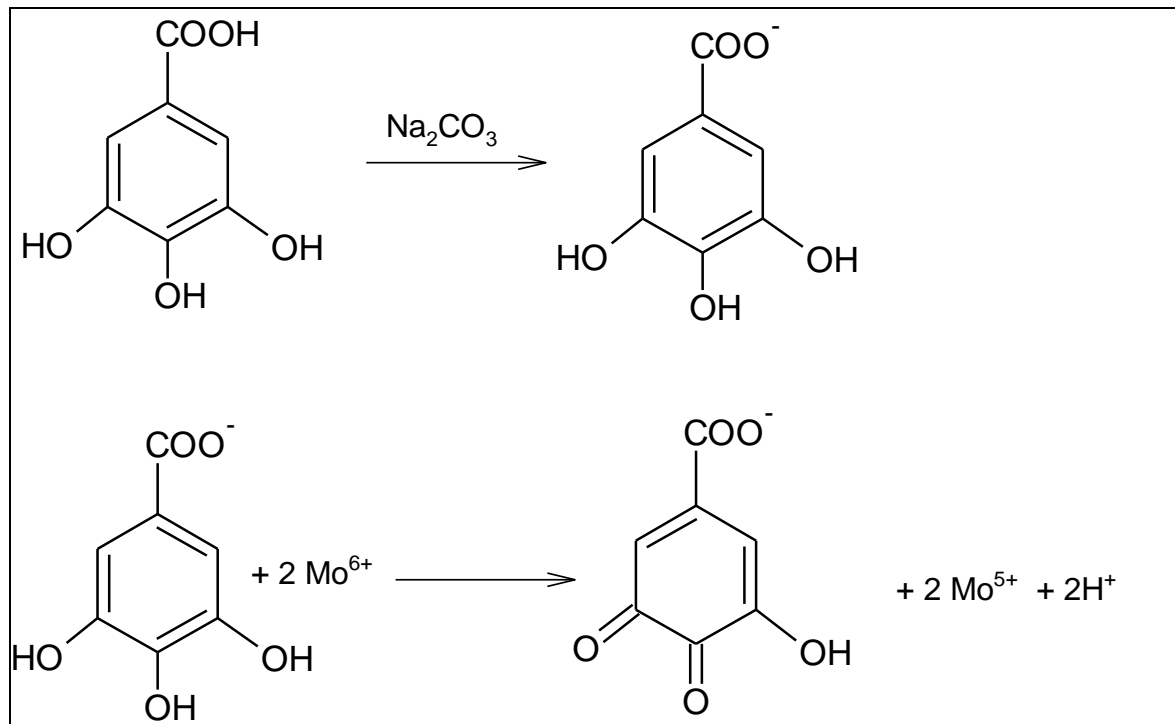
Em um balão volumétrico de 10 mL adicionou-se o volume da solução estoque conforme tabela 4. Ao balão volumétrico, foi adicionada 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu, 2 mL de solução de carbonato de sódio 15 % e completado com água destilada até volume de 10 mL. As soluções foram deixadas em repouso por 2h em ambiente escuro e após o período de repouso, realizou-se as leituras em espectrômetro UV-Vis da Pró-Análise V-1200 em comprimento de onda de 750 nm. A reação do padrão de ácido gálico com o reagente de Folin-Ciocalteu é observada na Figura 15.

Tabela 4. Volumes adicionados de soluções e reagentes para o preparo da curva de calibração do padrão de ácido gálico em diferentes concentrações.

[Ácido gálico] $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Volume adicionado da solução estoque (μL)	Reagente de Folin-Ciocalteu (mL)	Solução de Na_2CO_3 15% (mL)
0	0	0,5	2
1	10	0,5	2
2	20	0,5	2
3	30	0,5	2
5	50	0,5	2
7	70	0,5	2
10	100	0,5	2
12	120	0,5	2

Fonte: SOUSA *ET AL.*, 2007; SINGLETON E ROSSI, 1965.

Figura 15. Reação do ácido gálico com molibdênio, componente do reagente de Folin-Ciocalteu.



Fonte: OLIVEIRA *ET AL*, 2009

2.2.11 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DA FRAÇÃO 6 DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

A investigação da atividade antioxidante foi realizada pelo método do DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) (ALCÂNTARA *et al.*, 2010; RUFINO *et al.*, 2007). O método consiste no monitoramento do consumo do radical livre DPPH[•], através da medida do decréscimo da absorvância. A medida foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis Pró-Análise V-1200.

Foi preparada uma curva de calibração para determinação da atividade antioxidante utilizando o 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH). Preparou-se uma solução padrão de concentração de $250 \mu\text{mol L}^{-1}$. A partir dessa solução, foram preparadas as soluções padrões com concentrações variando de 1 a $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 16). Em um balão volumétrico de 10 mL adicionou-se o volume da solução estoque conforme tabela 5, adicionou ao balão volumétrico álcool metílico até volume de 10 mL, as soluções foram deixadas em repouso por 2h em ambiente escuro. Após período de repouso, foi realizada a leitura em espectrômetro UV-Vis da Pró-Análise V-1200 em comprimento de onda de 516 nm.

Figura 16. Soluções de ácido-gálico (1 a 120 $\mu\text{g/mL}$) para obtenção da curva de calibração.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Tabela 5. Relação volume adicionado da solução estoque de concentração de 250 $\mu\text{mol/L}$ para obtenção das soluções padrão para preparo da curva de calibração do DPPH em diferentes concentrações.

[DPPH] $\mu\text{mol/L}$	Volume adicionado da solução estoque (mL)
0	0,4
10	0,6
15	1,0
25	2,0
50	3,0
75	4,0
100	6,0
150	8,0

Fonte: ADAPTADA DE ALCÂNTARA *ET AL.*, 2010; RUFINO *ET AL.*, 2007

As leituras das medidas de absorvância da fração 6 foram realizadas a partir da solução preparada em balão volumétrico de 10 mL, adicionando-se 0,3 mL da fração 6 e 2,7 mL da solução estoque de DPPH em metanol na concentração de 40 $\mu\text{g/mL}$, e completando até 10 mL com metanol, foram realizadas no primeiro, quinto e décimo minuto e em seguida a cada 10 min até completar meia hora.

2.2.12 ESTABILIDADE OXIDATIVA DA FRAÇÃO 6 DESTILADA DO BIO-ÓLEO DE EUCALIPTO

A amostra foi analisada através do método Rancimat segundo a Norma EN 14112 (EUROPEAN STANDARDS, 2003), utilizando o equipamento de marca METROHM, modelo Rancimat 843, que determina a estabilidade oxidativa em biodiesel e mistura de biodiesel.

A atividade oxidativa é determinada ao aumentar a temperatura (110 °C) sob corrente contínua de ar (10 L h⁻¹). Para avaliar a estabilidade oxidativa foram utilizados 3 g de biodiesel (B100) acrescido da fração 6 da destilação do bio-óleo nas proporções de 5; 7,5 e 10 % (v/v).

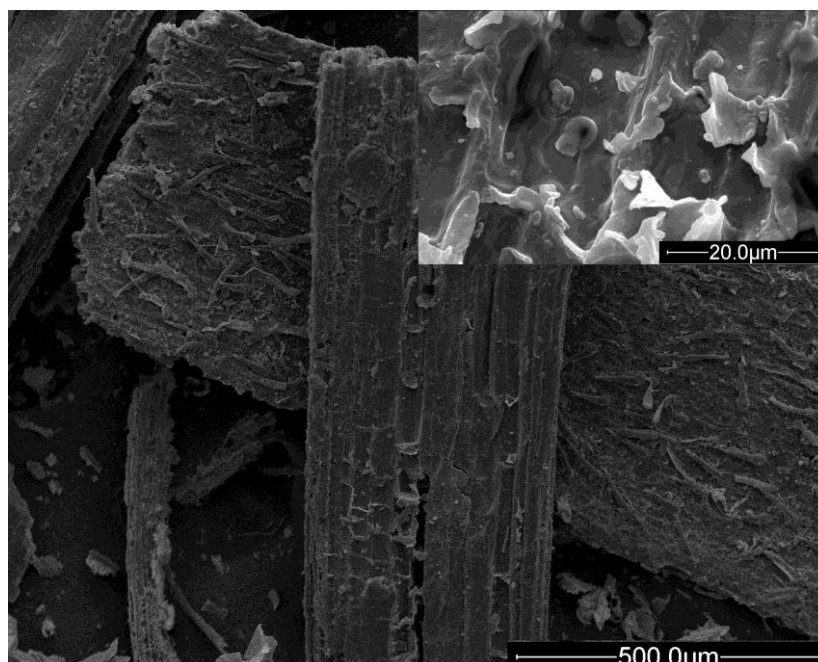
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICAS POR MEV

Quimicamente, a parede celular é uma matriz complexa composta de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos, água e minerais (KRAUS *et al*, 2012). Na parede celular dos vegetais se encontra um tecido de sustentação denominado esclerênquima, que normalmente possui células mortas (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2002), parede espessa e uniforme, apresentando aproximadamente 35% de lignina (SCATENA; DIAS, 2006). A denominação esclerênquima é utilizada para expressar que a parede celular apresenta grande quantidade de lignina (SILVA; ALQUINI; CAVALLET, 2005) e por isto é mais espessa do que a maioria (BURGER e RICHTER, 1991). Algumas biomassas presente no trabalho apresentam vasos de xilema. O xilema, conhecido também como lenho, é responsável pela condução de água e sais minerais - seiva bruta - das raízes até o ápice da planta. É constituído por células mortas impregnadas por lignina e reforçadas com celulose (COSTA *et al*, 2006).

Na Figura 17 é apresentada a Microscopia eletrônica de varredura da palha de cana de açúcar.

Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da palha de cana de açúcar.

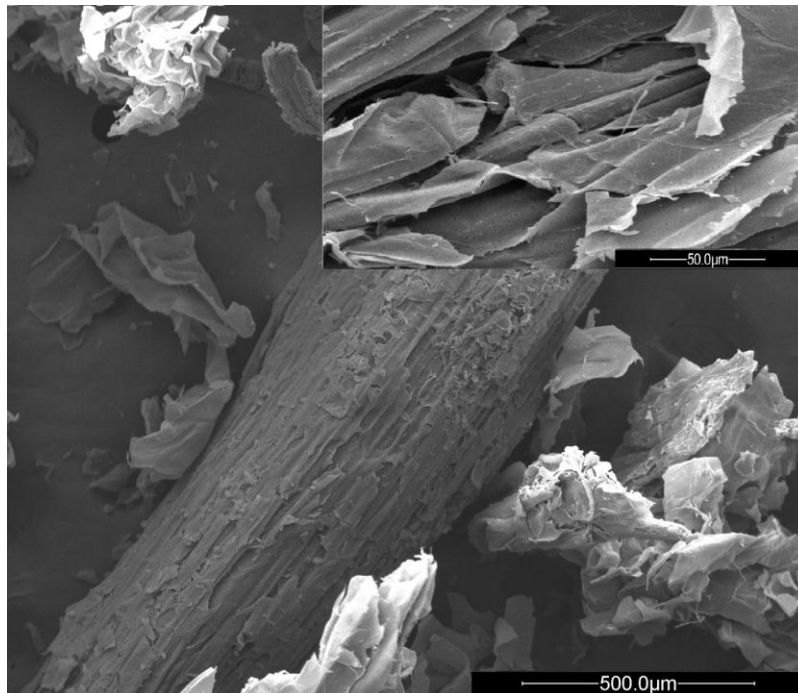


Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Observa-se na palha da cana de açúcar na Figura 17. A amostra apresenta região de textura macroporosa e fibrosa com morfologia heterogênea que apresentando parede celular de grande espessura. Georges (2011) também observou essa morfologia na palha de cana de açúcar.

Na Figura 18 é apresentada a Microscopia eletrônica de varredura do bagaço de cana de açúcar.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do bagaço de cana de açúcar.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

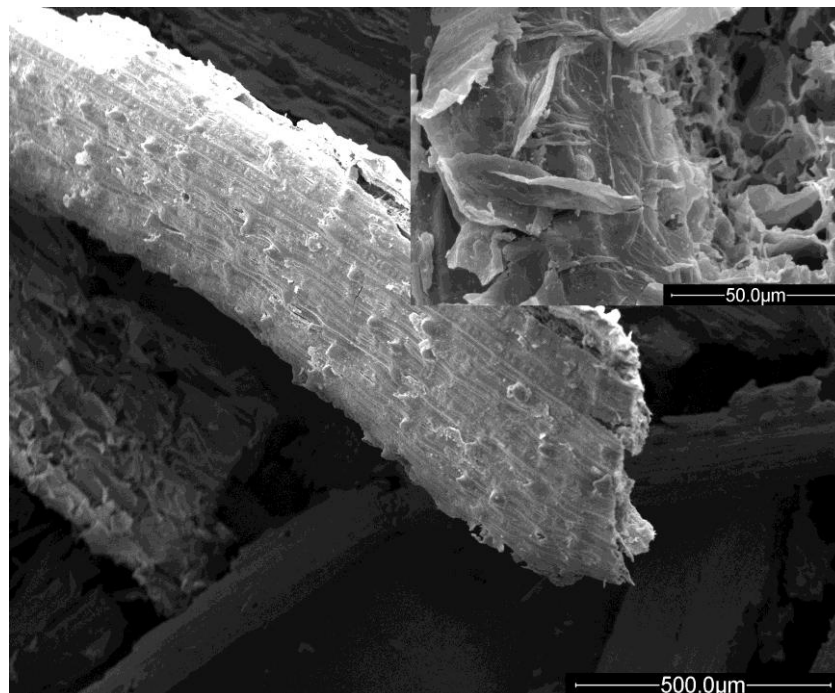
O bagaço de cana de açúcar observado na Figura 18 apresenta estrutura rígida com fibras ordenadas e composta por paredes celular porosa, essas observações também são descritas por Wang e colaboradores (2008). Vale ressaltar, que os poros observados na amostra de bagaço de cana ocorrem devido aos vasos de xilema. O xilema é o tecido responsável pelo armazenamento de nutrientes e suporte mecânico (COSTA *et al*, 2006).

O capim *Napier* ou capim elefante (Figura 19) apresenta parede celular enrugada com diversas células de secreção em estrutura compacta, macia e homogeneia. Essas características também foram observadas por Kataria e colaboradores (2017). Gomes e colaboradores (2013) relatam que a estrutura do capim elefante sendo como uma constituição altamente planejada que apresenta

espaços intracelulares bem distintos. Brito e colaboradores (1999) relataram que as áreas mais resistentes compreendem, em geral, aos vasos de xilema e o esclerênquima.

Na Figura 19 é apresentada a Microscopia eletrônica de varredura do capim *Napier*.

Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura do capim *Napier* ou capim elefante.

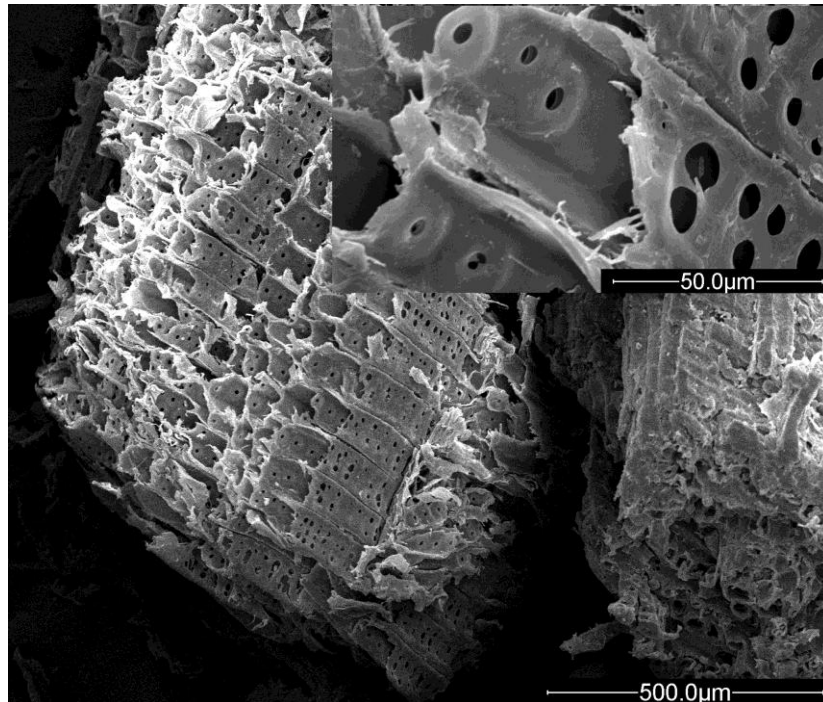


Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A serragem de eucalipto (Figura 20) é composta por parede celular porosa, lisa e homogênea, em relação às outras biomassas que apresentaram paredes porosas, a serragem de eucalipto apresenta parede celular com poros grandes. Suas paredes celulares são denominadas esclerênquima, pois são paredes grossas. Chen e colaboradores (2014) relatam que esses poros ocorrem devido aos chamados de vasos de xilema, sendo essas células de grande diâmetro. Em Silva e colaboradores (2005) foi relatado que a serragem de eucalipto apresenta uma grande concentração devido aos vasos condutores (vaso de xilema). Jing e colaboradores (2016) relatam que a serragem apresentou espaçada e levemente fibrosa.

Na Figura 20 é apresentada a Microscopia eletrônica de varredura da serragem de eucalipto.

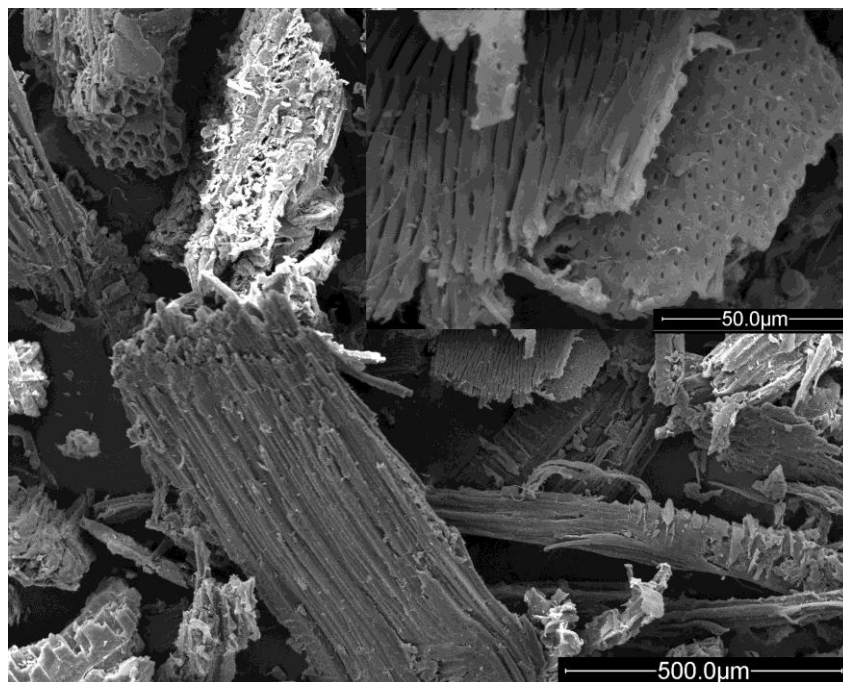
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura da serragem de eucalipto.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Na Figura 21 é apresentada a Microscopia eletrônica de varredura da serragem de peroba rosa.

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da serragem de peroba rosa.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A serragem de peroba rosa (Figura 21) apresenta estrutura fibrosa e longa com parede de vasos de xilema. A peroba apresenta parede celular porosa, assim como a serragem de eucalipto, porém seus poros são menores quando comparados aos poros do eucalipto.

Scatena e Dias (2006) também descrevem a serragem de peroba rosa como fibrosa, longa, apresentando vasos de xilema. Já Krentkowski (2011) apresenta como fibras com seção transversal, exibindo formato circular, sendo as fibras de paredes espessadas e lignificadas.

As biomassas que apresentam tecido celular fibroso, neste caso, palha e bagaço de cana de açúcar; e capim *Napier*, são as que apresentam maior teor de celulose e hemicelulose (MORIN *et al.*, 2016). Essas biomassas sugerem que bio-óleo obtido a partir delas terá uma maior concentração de compostos de cadeia curta, sendo assim mais contribuinte para a geração de biocombustível a partir desse bio-óleo.

As biomassas que apresentaram paredes espessas (esclerênquima) são as que apresentam um maior teor de lignina (CHEN *et al.*, 2014). Por apresentarem uma maior concentração de lignina, elas apresentam uma composição de compostos fenólicos maiores que as outras biomassas, o bio-óleo obtido a partir dessas biomassas (serragem de eucalipto, serragem de peroba rosa) sugerem ser com uma concentração maior de compostos fenólicos, sendo assim mais contribuinte para utilização como antioxidante de biodiesel.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE RPE DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

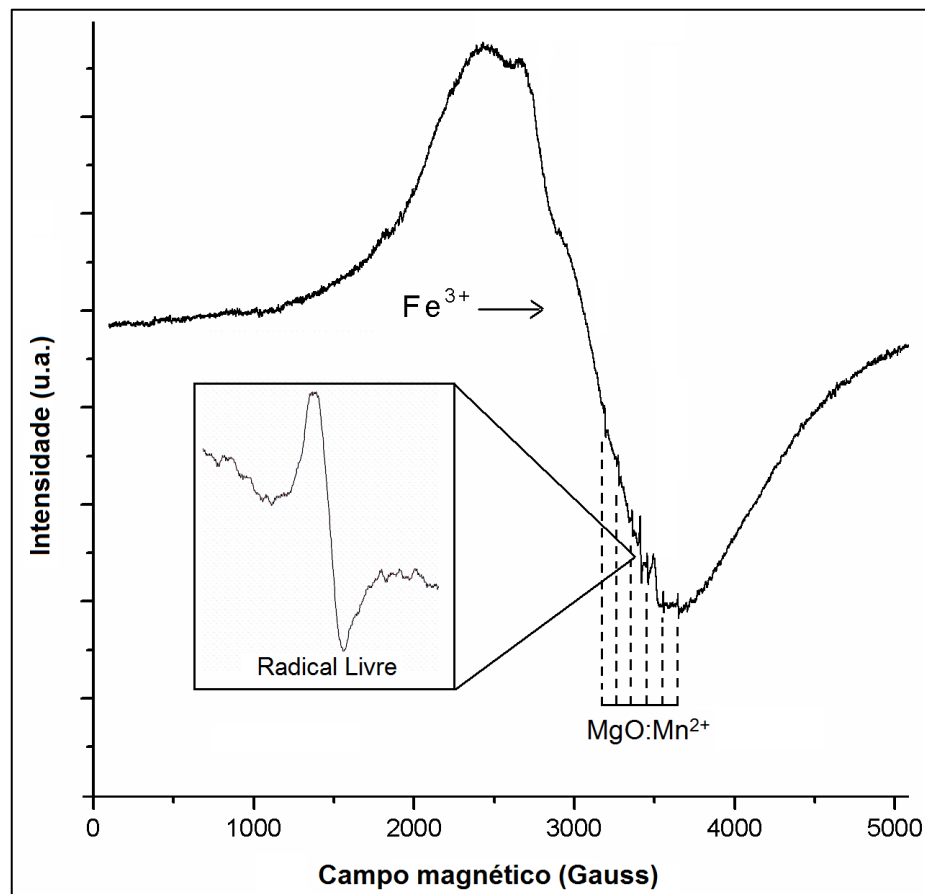
Foram registrados sinais de espécies paramagnéticas correspondentes a radical livre orgânico e Fe^{3+} nos espectros de RPE das seguintes biomassas lignocelulósicas: bagaço e palha da cana de açúcar, capim *Napier*, serragem da madeira de peroba rosa (madeira de demolição), serragem da madeira de pinus e de eucalipto (madeiras de reflorestamento).

Para as espécies paramagnética detectadas nas biomassas foram calculadas o fator espectroscópico (fator g). O espectro de RPE representa um sinal de Fe^{3+} e um sinal de Radical livre. Na Figura 22, podemos observar o perfil do sinal do espectro de RPE do Fe^{3+} e em destaque o perfil do sinal do radical livre presente na amostra. Todas as biomassas apresentaram perfis similares a esse, as

diferenças são suas amplitudes dos sinais (Figura 23), porém em todas foram identificadas os mesmos sinais.

Foi selecionado o espectro de RPE da palha da cana de açúcar (Figura 22) com o objetivo de representar esses sinais. Um marcador de campo magnético, MgO:Mn^{2+} ($g = 1,981$ para sua quarta linha) foi utilizado como padrão e mantido na cavidade do espectrômetro de RPE durante todo o período de realização dos experimentos.

Figura 22. Espectro de RPE da biomassa palha da cana de açúcar, com a representação das linhas do marcador do campo magnético MgO:Mn^{2+} , perfil do sinal do Fe^{3+} e em destaque o sinal do radical livre



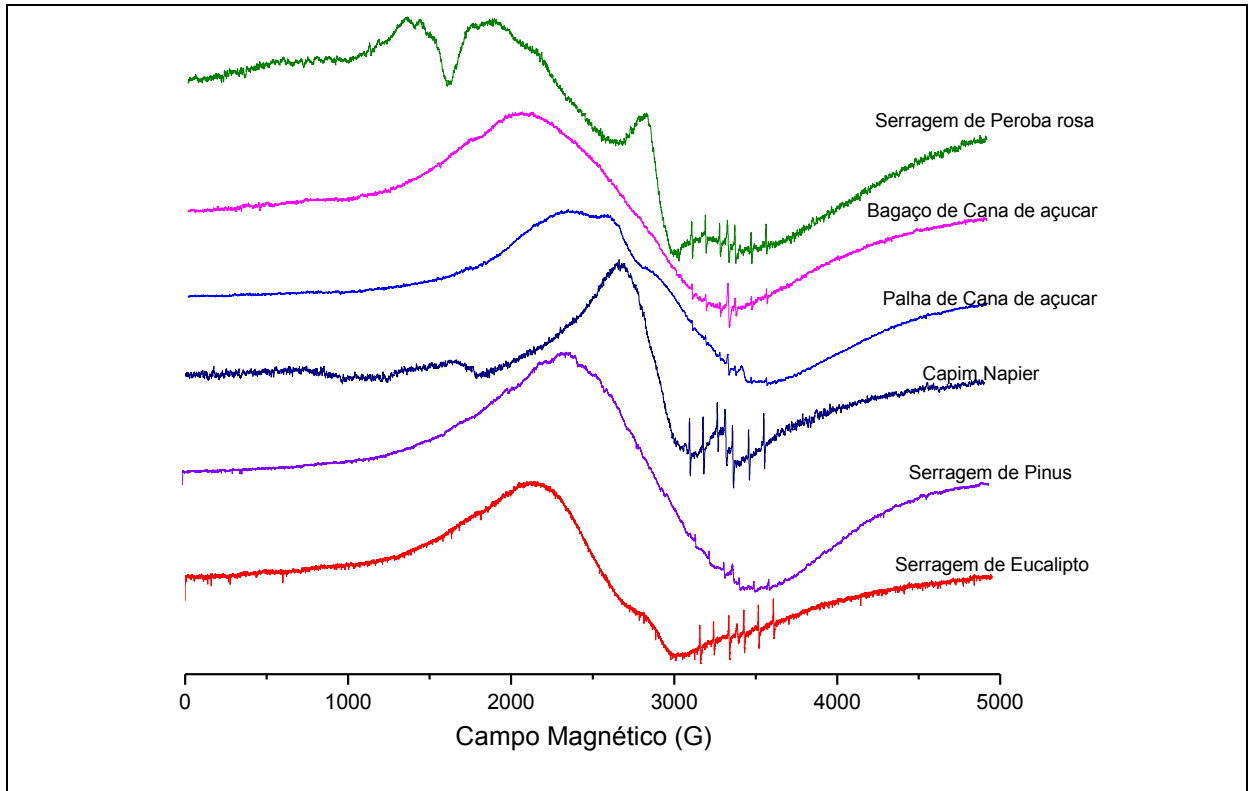
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

3.2.1 ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA RADICAL LIVRE NA BIOMASSA

Na Figura 23, encontram-se os espectros de RPE de todas as biomassas analisadas neste trabalho e na tabela 6, estão os valores calculados, de acordo com

dados experimentais, para o fator g dos radicais livres detectados nas biomassas lignocelulósicas.

Figura 23. Espectros de RPE com registros de espécies paramagnéticas detectadas nas biomassas lignocelulósicas.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O fator g é um parâmetro definido pela equação de ressonância $h\nu = g\beta H$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, β a constante de Bohr e H representa a magnitude do campo magnético aplicado no campo da ressonância.

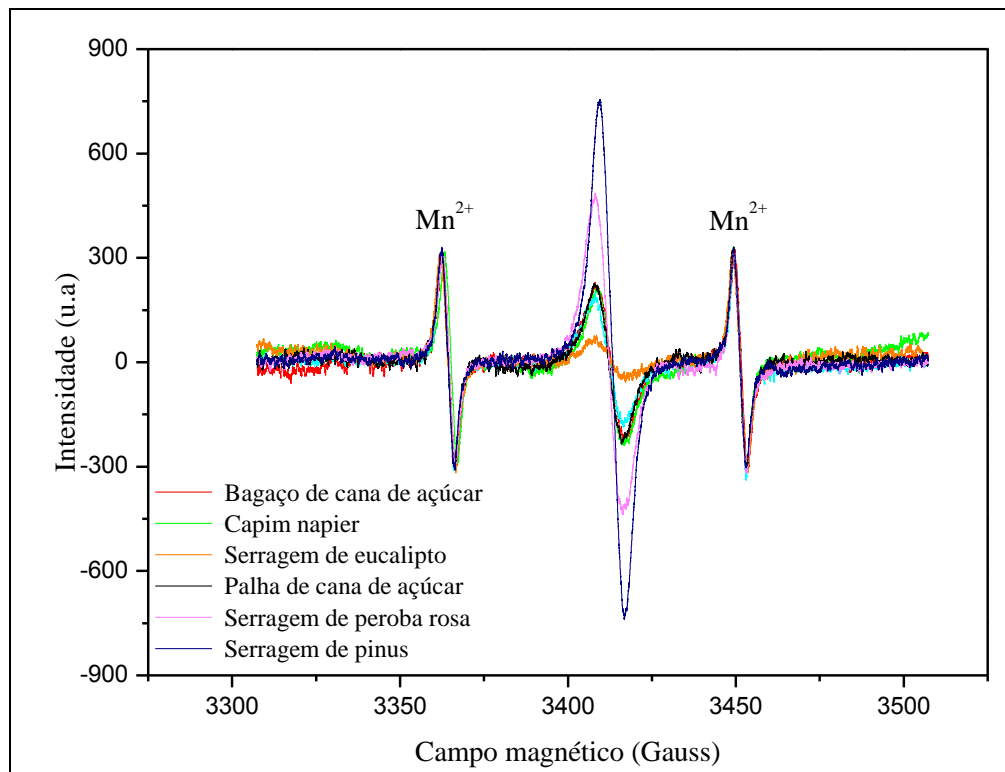
Os valores de g , atribuídos ao radical livre orgânico presentes nas biomassas não diferem sob o ponto de vista estatístico (Tabela 6). Esta espécie química é idêntica em todas as amostras de biomassa, diferindo apenas na intensidade do sinal encontrado, o que caracteriza diferença na quantidade de radicais presentes em cada amostra, a sobreposição do sinal do radical livre detectado nos respectivos espectros apresentado na Figura 24 evidência esses resultados.

Tabela 6. Valores do fator espectroscópico e intensidade relativa do sinal de radical livre orgânico nos espectros de RPE das biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Fator espectroscópico	Intensidade relativa do sinal ($\times 10^3$)
Bagaço de cana de açúcar	$2,003 \pm 0,001$	3,9
Palha de cana de açúcar	$2,004 \pm 0,001$	3,8
Capim <i>Napier</i>	$2,003 \pm 0,001$	3,6
Serragem de pinus	$2,003 \pm 0,001$	8,7
Serragem de eucalipto	$2,003 \pm 0,001$	3,1
Serragem de peroba rosa	$2,004 \pm 0,001$	7,4

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

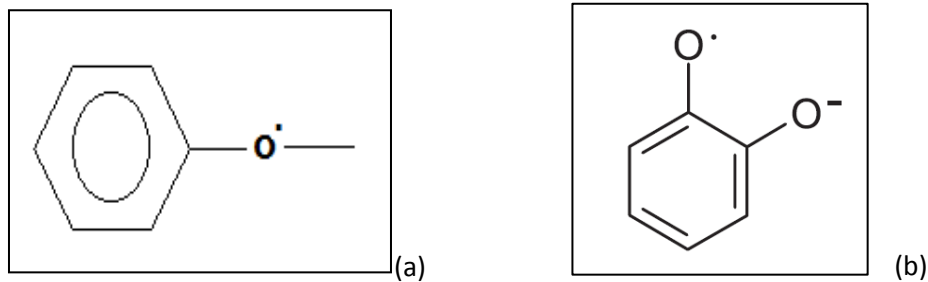
Figura 24. Destaque da sobreposição de sinais de RPE da espécie paramagnética radical livre registrada nos espectros obtidos a partir das biomassas lignocelulósicas.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O valor do fator espectroscópico determinado para radical livre orgânico nas biomassas lignocelulósicas com $g \approx 2,004$ sugere a presença de radical fenoxi (Figura 25a). Radicais deste tipo são produzidos a partir de compostos hidroxifenólicos oriundos da lignina que é formada por três tipos de fenilpropanoides (BURHENNE *et al.*, 2013): o álcool coniferílico, ácido cinâmico e álcool sinapílico.

Figura 25. Estrutura do Radical fenoxi (a) e semiquinonas (b).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Neste caso de compostos aromáticos, o fator g é sensível à vizinhança química do elétron desemparelhado que tem a natureza de uma mistura de radicais livres (GUEDES *et al.*, 2006). Os radicais livres orgânicos estão sempre associados a sistemas π deslocalizados, estabilizados por ressonância em centros poliaromáticos (GUEDES *et al.* 2003).

Barbana e colaboradores (2013) detectaram radicais livres orgânicos em sementes de oleaginosas com $g = 2,004 \pm 0,002$. Domer e colaboradores (2015) sugerem que valores de $g = 2,0035$ e $2,0034$ são típicos de radicais livres em heteroátomos de estruturas orgânicas, como exemplo, os radicais ou íon radical de semiquinonas (Figura 25b).

3.2.2 ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA Fe^{3+} NA BIOMASSA

No que diz respeito à espécie paramagnética Fe^{3+} foram observadas diversas linhas com valores de g semelhantes àqueles relatados na literatura. O sinal correspondente a Fe^{3+} com fator espectroscópico $g \approx 2,1$ pode ser atribuído a óxidos de ferro segundo Siqueira e colaboradores (2011) que observaram esta espécie em amostras de solos. Este sinal é comum para óxido de ferro III - Fe_2O_3 ; óxido de ferro hidratado ou goethita - $FeO(OH)$; hidróxido de ferro ou ferrihidrita - $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ e óxidos que se apresentam na forma de complexos de ferro.

O sinal de Fe^{3+} também foi identificado por Guedes e colaboradores (2003) no espectro de RPE de petróleo, tipicamente brasileiro, com fator $g = 2,16 \pm 0,01$, o qual foi atribuído a Fe^{3+} em Fe_2O_3 na areia incorporada ao óleo bruto produzido em plataforma marítima. Valezi e colaboradores (2016) detectaram o sinal de Fe^{3+} com

$g \approx 2,1$ sugerindo ser óxido de ferro hidratado ou goethita – $\text{FeO}(\text{OH})$, cuja composição se aproxima de 90% de Fe_2O_3 e 10% de H_2O .

Nos espectros de RPE das biomassas lignocelulósicas foi também observado o sinal de Fe^{3+} com $g \approx 2,2$, como representado na Figura 22, devido à linha resultante da superposição de interações dipolares entre as estruturas ferromagnéticas no mineral, hematita ou óxido de ferro III - Fe_2O_3 - constituído por 70% de ferro e 30% de oxigênio, o qual se encontra no solo, e é absorvido como nutriente pelas plantas (SIMÕES *et al.*, 2007). Foram ainda registrados sinais de Fe^{3+} com $g \approx 2,0$ em aglomerados de óxidos de ferro - Fe_xO_y (ANIZELLI *et al.*, 2016). Saab e Martin-Neto (2008) também associaram ao fator espectroscópico $g \approx 2$ para Fe^{3+} presente na matéria orgânica do solo. Guedes e colaboradores (2005) relacionaram o sinal de Fe^{3+} com $g \approx 2$ ao mineral magnetita – Fe_3O_4 ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$).

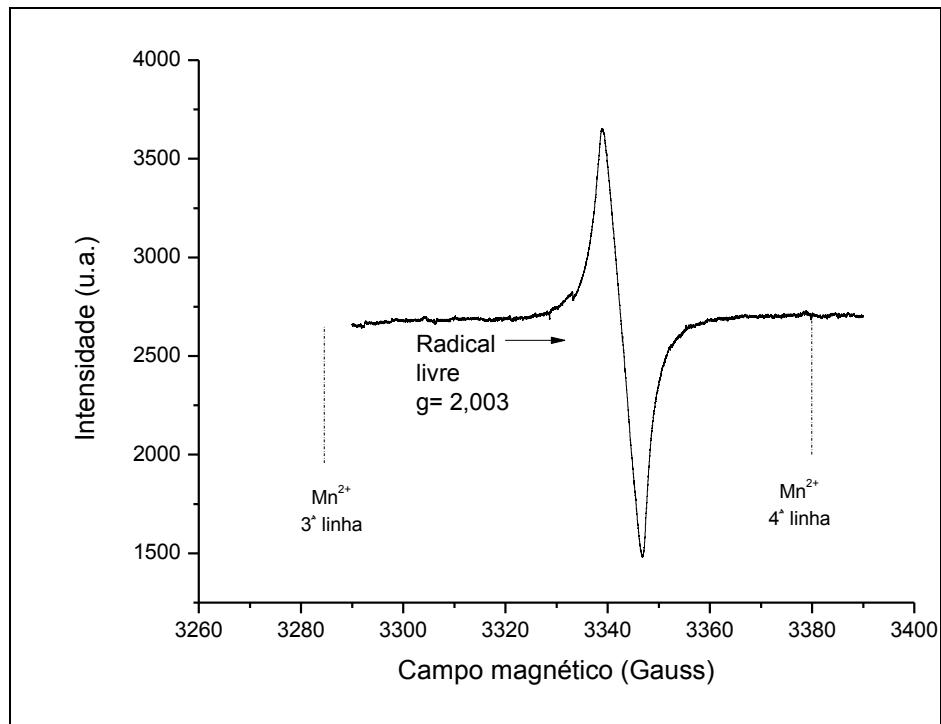
A identificação de Fe^{3+} nas biomassas pode ser devido a contaminação da amostra com o solo durante a colheita da biomassa. Porém alguns autores sugerem que os óxidos presentes em biomassas cultivadas podem ser devido a absorção dos nutrientes, esses nutrientes percorrem a planta pelos vasos de xilema e são absorvidos pela planta (KRAUS *et al.*, 2012; COSTA *et al.*, 2006; GUEDES *et al.*, 2003).

3.3 ESPECTROSCOPIA DE RPE DO BIO-ÓLEO DE MADEIRA E GRAMÍNEAS

Os bio-óleos produzidos na Planta de Pirólise Rápida da empresa Bioware Tecnologia foram analisados por espectroscopia de RPE.

O bio-óleo aqui denominado mistura da biomassa de gramíneas obtido por pirólise rápida da mistura da palha e bagaço da cana de açúcar e capim *Napier*, trata-se daquele utilizado neste trabalho para obtenção de ésteres, os quais estão sendo testados como aditivo para a gasolina em motor ciclo Otto. A Figura 26 apresenta o espectro de RPE deste bio-óleo com destaque para o sinal de radical livre orgânico.

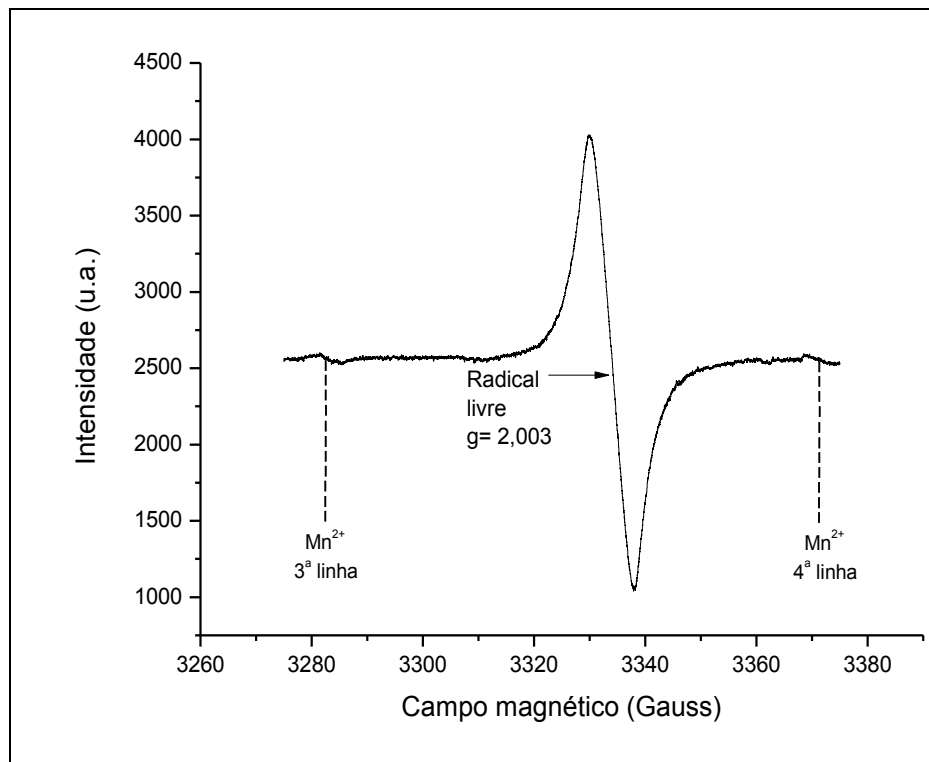
Figura 26. Espectro de RPE do bio-óleo mistura de biomassas: bagaço e palha da cana de açúcar e capim *Napier*



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O bio-óleo obtido da biomassa de serragem da madeira de eucalipto por pirólise rápida foi também analisado por espectroscopia de RPE (Figura 27). A partir da destilação fracionada deste bio-óleo foi obtida uma fração rica em compostos fenólicos, a qual está sendo testada neste trabalho como antioxidante.

Figura 27. Espectro de RPE do bio-óleo de serragem da madeira de eucalipto



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Nos espectros de EPR dos bio-óleos produzido a partir da mistura de bagaço e palha de cana de açúcar e capim *Napier* foi identificado um sinal de radical livre orgânico com $g = 2,003$. O mesmo ocorreu com o bio-óleo obtido da pirólise rápida da biomassa de serragem da madeira de eucalipto. E ainda, o sinal de radical livre no bio-óleo corresponde ao mesmo sinal, que foi observado neste trabalho na biomassa lignocelulósica que deu origem ao óleo. Doumer e colaboradores (2015) sugerem que os elétrons não emparelhados na estrutura aromática presentes no bio-óleo estão localizados mais próximos dos átomos de oxigênio apresentando valor de $g \approx 2,0035$ e em átomos de carbono com valor de $g \approx 2,0030$.

Esses valores de fator g ocorrem devido à grande quantidade de polifenóis presente no bio-óleo. Os polifenóis estão diretamente relacionados ao número de radicais livres presentes, pois maior o número de spin, maior o número de grupos fenólicos existentes. Os radicais livres orgânicos podem aumentar a reatividade do bio-óleo (DOUMER *et al.*, 2015). Sugere-se que os radicais livres presentes no bio-

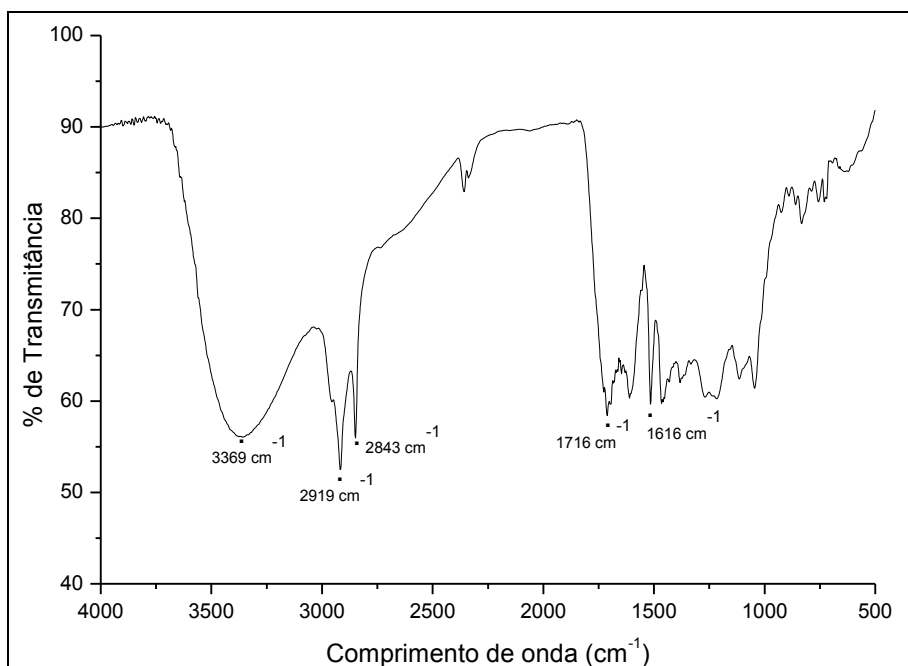
óleo, sejam centrados no carbono mais estável e deslocalizados em um sistema π altamente conjugado (MENG *et al.*, 2014)

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DO BIO-ÓLEO NO INFRAVERMELHO

3.4.1 GRUPOS FUNCIONAIS NO BIO-ÓLEO DA MISTURA DE GRAMÍNEAS

Foi utilizada a espectroscopia de absorção no infravermelho para identificar a natureza química dos constituintes do bio-óleo (LOPES; FASCIO, 2004). A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho para o bio-óleo de misturas de gramíneas. O bio-óleo é um dos produtos da pirólise de biomassa, sua composição consiste em diversos e numerosos componentes (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999), a quantificação e qualificação exata tornar-se uma tarefa muito difícil. O bio-óleo, conhecido também como óleo pirolítico ou alcatrão pirolenhoso, é um líquido de coloração castanha - avermelhada, quase marrom escura e odor característico de fumaça, sua composição se aproxima da composição elementar da biomassa que originou ele (BRIDGWATER, 2012; BRIDGWATER, 2003).

Figura 28. Espectro de transmitância na região do infravermelho do bio-óleo da mistura de gramíneas



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Na Tabela 7 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^{-1} . A presença de alcanos é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , e pela deformação C-H em 1515 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} . A banda em 1716 cm^{-1} representa o estiramento C=O indicando a presença de cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e outros. A 1616 cm^{-1} observa-se uma banda característica do estiramento C=C de alcenos. As bandas entre 1300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres e éteres. A deformação C-H em aromático mono-substituído é verificada nas bandas em 669 cm^{-1} e 757 cm^{-1} . Barnés e colaboradores (2015) identificaram uma faixa em 1600 – 1400 cm^{-1} referentes a deformação da ligação C-H, um pico de carboxílicos não conjugado a 1700 cm^{-1} e o estiramento C-H das moléculas aromáticas acima de 2900 cm^{-1} .

Tabela 7. Grupos funcionais identificados no bio-óleo da mistura de gramíneas.

nº de onda (cm^{-1}) (literatura)*	nº de ondas (cm^{-1}) Bio-óleo	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3369	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3000-2840	2919, 2843	C-H	Alcanos
1750-1650	1710	C=O	Cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos
1640-1600	1601	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

Fonte: *SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água (BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados, sendo esses compostos os ácidos, os açúcares, os alcoóis, os aldeídos, as cetonas, os ésteres, os furanos, os fenóis, os guaiacóis e os seringóis (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Essa mistura de compostos é originada da despolimerização e da fragmentação dos componentes principais da biomassa, a celulose, a hemicelulose e a lignina (BRIDGWATER, 2003). Os compostos oxigenados, açúcares e furanos são produtos da pirólise da

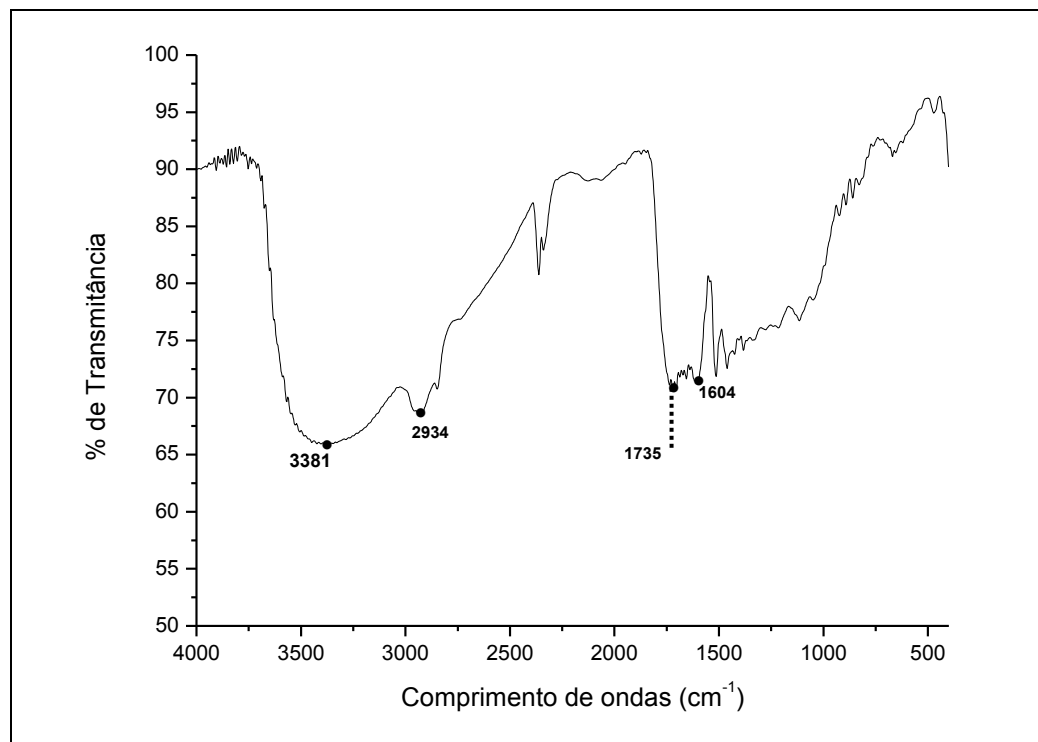
hemicelulose, enquanto que os guaiacóis e seringóis são produtos da fragmentação da lignina. Os ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres são originados da decomposição dos produtos da celulose e hemicelulose (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A presença desses grupos funcionais indica a presença desses compostos no bio-óleo, o espectro de infravermelho (Figura 28) do bio-óleo da mistura de gramíneas e na Tabela 7 podemos observar esses compostos identificados.

3.4.2 GRUPOS FUNCIONAIS NO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

O espectro correspondente a absorção na região do infravermelho apresentou bandas características de anéis aromáticos em 1604 cm^{-1} e grupos hidroxila em 3381 cm^{-1} , além da presença de grupos carbonila, correspondentes às cetonas e ésteres em 1754 cm^{-1} e ligações O-C de grupo metoxila em 920 cm^{-1} (Figura 29).

Na tabela 8 estão apresentados os grupamentos funcionais característicos detectados no bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 29. Espectro de transmitância na região do infravermelho do bio-óleo de serragem de eucalipto



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Tabela 8. Grupos funcionais identificados no bio-óleo de serragem de eucalipto.

nº de onda (cm ⁻¹) (literatura)*	nº de onda (cm ⁻¹) (Bio-óleo)	Grupo característico	Classe de composto
3600-3300	3381	O-H	Fenóis, álcoois
3050-2800	2934, 2849	C-H	Alcanos
1700-1750	1735	RCOOH	Carbonila
1667-1640	~1604	C=C	Aromáticos ou alcenos
915-650	920, 892, 857	C-H	Aromáticos

Fonte: *SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000.

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

O espectro de infravermelho para o bio-óleo de serragem de eucalipto identificou principalmente as bandas referentes a compostos fenólicos ou compostos aromáticos. Diferentemente do bio-óleo da mistura de gramíneas que mostrou bandas de indicando cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, o bio-óleo este oriundo da mistura de gramíneas, onde a maior composição da biomassa é de celulose e hemicelulose.

Essa diferença confirma o dado relatado por Bridgwater (2003), onde a composição do bio-óleo se aproxima da composição se sua biomassa, assim o bio-óleo proveniente de biomassa rico em lignina, como a serragem de eucalipto, seu bio-óleo terá uma proporção de compostos fenólicos e aromáticos maior em sua composição. Fato esse que observamos na microscopia eletrônica de varredura, pois as biomassas com parede celular com maior espessura em suas imagens apresentam uma quantidade de lignina maior, pois ela é que dá sustentabilidade a planta.

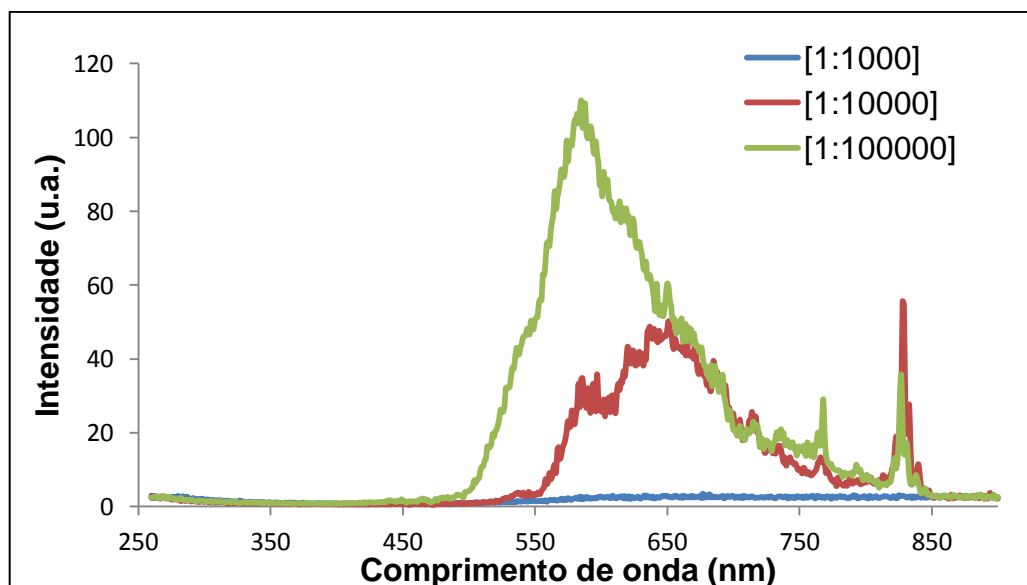
3.5 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO POR FLUORESCENTES DO BIO-ÓLEO NO UV-VIS

3.5.1 FLUORESCÊNCIA DE FENÓIS NO BIO-ÓLEO DA MISTURA DE GRAMÍNEAS

O bio-óleo apresenta em sua composição grupos aromáticos, como identificados na espectroscopia de infravermelho (Tabelas 7 e 8). Uma estrutura aromática favorece a fluorescência, pois auxilia no aumento da interação e conjugação entre o sistema de elétrons π , a presença de grupamentos como o grupo hidroxila (-OH) também auxilia no aumento a fluorescência, pois permite que a interação dos seus elétrons com o sistema de elétrons π . Porém, os grupos cetônicos (-C=O) e os carboxílicos (-COOH), diminuem à fluorescência, pois favorece o cruzamento intersistemas, o que possibilita a troca da multiplicidade da população excitada (INGLE; CROUCH, 1988).

Na Figura 30 é apresentada o Espectro de Fluorescência do bio-óleo da mistura de gramíneas.

Figura 30. Espectros de fluorescência do bio-óleo de gramíneas diluído em álcool etílico (v/v)



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Foram registrados espectros de emissão por fluorescência sincronizada para o bio-óleo de mistura de gramíneas (Figura 30). O bio-óleo diluído em etanol

possui perfil de fluorescência correspondente a estruturas polares contendo heteroátomos (oxigênio), como os compostos de hidroxila presente no bio-óleo, esses compostos derivaram da pirólise da lignina. A natureza dos solventes também é relevante para a análise de fluorescência, pois a polaridade e o caráter prótico do solvente afetam consideravelmente a energia do estado excitado (INGLE; CROUCH, 1988). A diluição de 1:100000 possibilitou um deslocamento da fluorescência para a esquerda (para a região do azul), isso pode ocorrer devido a transição $n-\pi^*$.

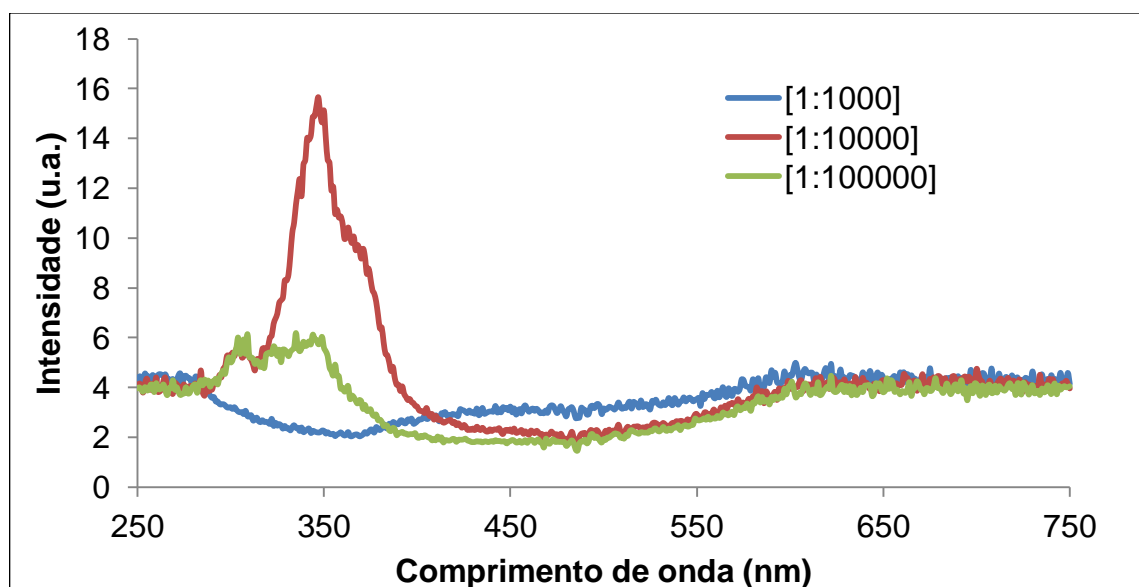
3.5.2 FLUORESCÊNCIA DE FENÓIS NO BIO-ÓLEO DA SERRAGEM DE EUCALIPTO

Foram registrados espectros de emissão por fluorescência sincronizada para o bio-óleo de serragem de eucalipto (Figura 31). O bio-óleo diluído em etanol possui perfil de fluorescência correspondente a estruturas monoaromáticas e polares contendo heteroátomos (oxigênio), ou seja, compostos constituintes da lignina.

As moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons (moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal, são potencialmente fluorescentes (WANG, *et al.*, 2013).

Na Figura 31 é apresentada o Espectro de Fluorescência do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 31. Espectros de fluorescência do bio-óleo de serragem de eucalipto diluído em álcool etílico (v/v)



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O espectro de emissão obtido a partir do bio-óleo de serragem de eucalipto apresenta emissão na região de 250 a 400 nm, deslocado a esquerda em relação ao espectro de emissão obtido a partir do bio-óleo da mistura de gramíneas (450 a 750 nm), a maior proporção de celulose e hemicelulose, gera em sua pirólise compostos de cadeia curta, como cetonas e ácidos carboxílicos, esses compostos em solução com álcool como solvente na fluorescência desloca o espectro para a esquerda, para a região do azul, o que indica uma maior polaridade no sistema, o que diminui ou impede a fluorescência, pois a molécula excitada ao emitir sua energia de relaxação, tem essa energia absorvida pelo solvente prótico utilizado. No entanto, o espectro de fluorescência da serragem de eucalipto, utilizando o mesmo solvente, está mais descolado para a direita, para a região do vermelho, evidenciando uma menor polaridade e, portanto, maior presença de compostos poliaromáticos no bio-óleo de serragem de eucalipto. No Espectro de infravermelho, identificamos que o bio-óleo de serragem de eucalipto apresenta composto derivados de fenóis e aromáticos, o que confirma também no espectro de fluorescência a natureza aromática desse bio-óleo.

Na Figura 31, observou que a diferença de diluição do bio-óleo de serragem de eucalipto em álcool etílico (v/v) apresentou perfil de fluorescência com maior intensidade, na diluição 1:10000. Enquanto na diluição 1:1000, não é possível verificar a fluorescência, a diluição 1:100000 apresentou intensidade menor que a 1:10000, essa fato pode ocorrer devido ao efeito do solvente, a quantidade de solvente prótico no meio, sugere que o solvente está absorvendo as energias emitidas pelos átomos excitados na fluorescência, mascarando o resultado e com isso diminuindo a fluorescência.

A Fluorescência do bio-óleo da mistura de gramíneas, sugerem uma maior concentração de compostos de cadeia curtas, como cetona, ácidos carboxílicos de cadeia curta, auxiliando o uso desse bio-óleo na obtenção de biocombustível. Já a fluorescência do bio-óleo de serragem de eucalipto sugere maior concentração de compostos aromáticos, auxiliando seu uso como antioxidante para biodiesel.

3.6 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DO BIO-ÓLEO DA MISTURA DE GRAMÍNEAS E ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER

A inserção da solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5 % no bio-óleo obtido na mistura de gramíneas por pirólise apresenta algumas características, na medida em que a reação transcorre pode-se observar a liberação de gases provocando aumento de volume da mistura em relação ao volume inicial. Com a alteração do pH da solução, para um pH mais ácido, observamos a mudança de coloração da solução, pois ela passa da cor negra para cor amarela a medida que o pH vai ficando mais ácido.

O bio-óleo pirolítico obtido é um líquido de coloração castanho-avermelhada, seguindo para uma coloração marrom escura, o bio-óleo apresenta um odor característico de fumaça. As características do bio-óleo obtido a partir da mistura de palha e bagaço de cana de açúcar com capim *Napier* estão descritas na tabela 9. Escolheu esse bio-óleo para obtenção de ésteres, devido ser resultante da pirólise de biomassa que apresentam maior quantidade de celulose e hemicelulose, sugerindo assim que o produto derivado desse bio-óleo apresenta composto de cadeia de C4 a C8 em sua composição.

Tabela 9. Parâmetros e características físico-químicas de bio-óleo pirolítico cedido pela Bioware Tecnologia.

Ensaio	Unidade	Palha de cana de açúcar e Capim <i>Napier</i>
Medida de pH	-	3,0
Teor de Água	%(m/m)	10,8
Viscosidade a 20 °C	cSt	2000
Ponto de Fulgor	(°C)	87
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	99
Ponto de Fluidez	(°C)	--
Poder Calorífico Superior	kcal kg ⁻¹	6.133
Poder Calorífico Inferior	kcal kg ⁻¹	5.801

Fonte: PÉREZ, 2006.

Após destilação para obtenção dos ésteres derivados do bio-óleo por reação de Fischer, foi analisado o teor de água do éster obtido. Inicialmente o éster apresentou 25,50 % de água. Essa quantidade de água presente no éster impossibilita sua estabilidade em mistura com gasolina, percentagens abaixo de 3 % de teor de água são indicadas para uso em mistura com gasolina. Sendo assim foi executada uma destilação com 1 % de etileno glicol em 100 mL de éster derivado de bio-óleo de mistura de gramíneas (GUEDES *et al.*, 2010), esse reagente possibilita uma mistura azeotrópica com a água aumentando seu ponto de ebulição, assim os compostos presente nos ésteres que apresentam ponto de ebulição próximo ao da água saem por destilação, sem a presença da água. Posteriormente ao tratamento com o etileno glicol, obteve um éster com porcentagem de água de 2,65 % de água. Essa baixa porcentagem de água possibilita a estabilidade do uso do éster em mistura com gasolina.

3.6.1 MOTOR CICLO OTTO OPERANDO COM GASOLINA COMUM EM MISTURA COM ÉSTERES DERIVADOS DO BIO-ÓLEO DA MISTURA DE GRAMÍNEAS

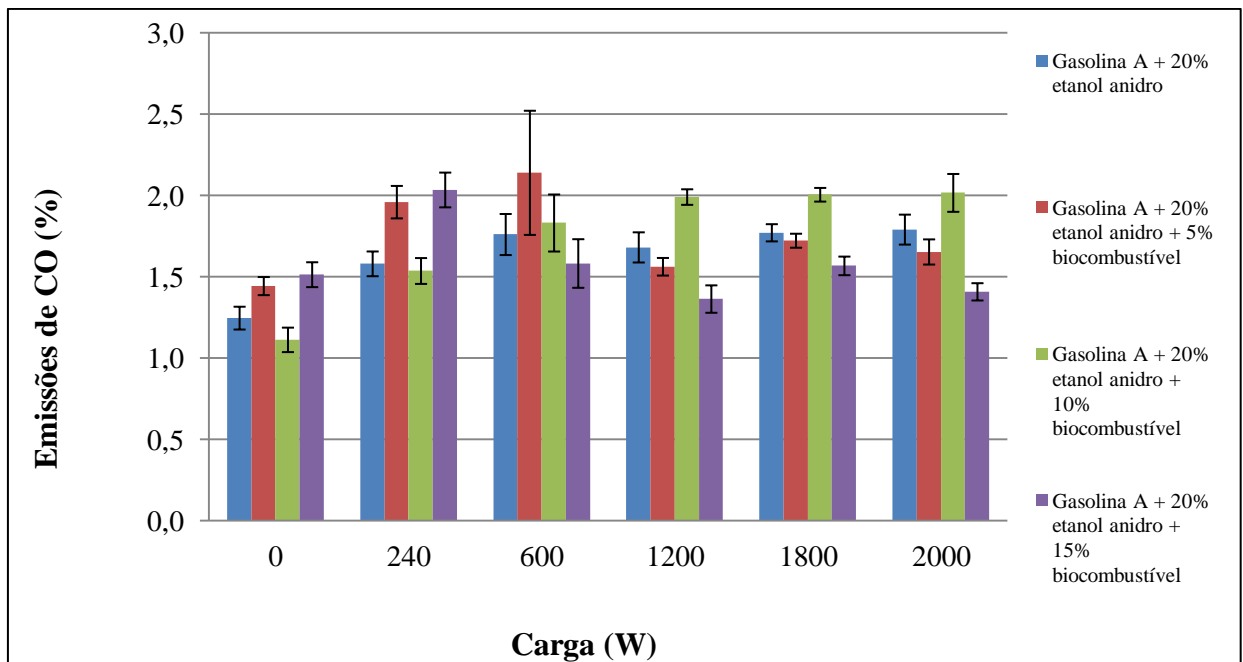
O produto da destilação azeotrópica contendo aproximadamente 67,5% de ésteres (alifáticos C4 – C8 e aromáticos) e outros constituintes oxigenados (éteres, aldeídos, cetonas e fenóis) foi misturado nas proporções de zero, 5 %, 10 % e 15 % ésteres derivados do bio-óleo com a gasolina comercial (Gasolina comercial apresenta 20 % de Etanol anidro combustível).

Como resultado da combustão, o motor libera: trabalho mecânico ou potência (que movimenta o veículo); gases de escape; calor retirado pelo líquido arrefecedor (energia não aproveitada) e calor gerado pela fricção das peças mecânicas (energia não aproveitada). Quando o processo de combustão resulta em combustão completa, os gases de escape contêm vapor de água e CO₂ - dióxido de carbono. Ainda no caso de combustão completa, o nitrogênio é oxidado, formando óxidos de nitrogênio - NO_x devido às altas temperaturas presentes na câmara de combustão. Na combustão incompleta, os gases de escape contêm, além de vapor de água, CO₂ e NO_x, compostos poluentes como: monóxido de carbono – CO e hidrocarbonetos (HC). Outros componentes do combustível como o enxofre, por exemplo, por sua vez, darão origem também a gases nocivos à saúde e ao meio

ambiente. O motor Ciclo Otto a princípio não emite material particulado (OLANYK, *et al.* 2014).

Os gases de escape, que são fonte de poluição, foram monitorados e analisados na forma de emissões de CO - monóxido de carbono (Figura 32), HC total - hidrocarbonetos (Figura 33), NOx - óxidos de nitrogênio (Figura 34) e CO₂ - dióxido de carbono (Figura 35).

Figura 32. Emissão de Monóxido de carbono – CO.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

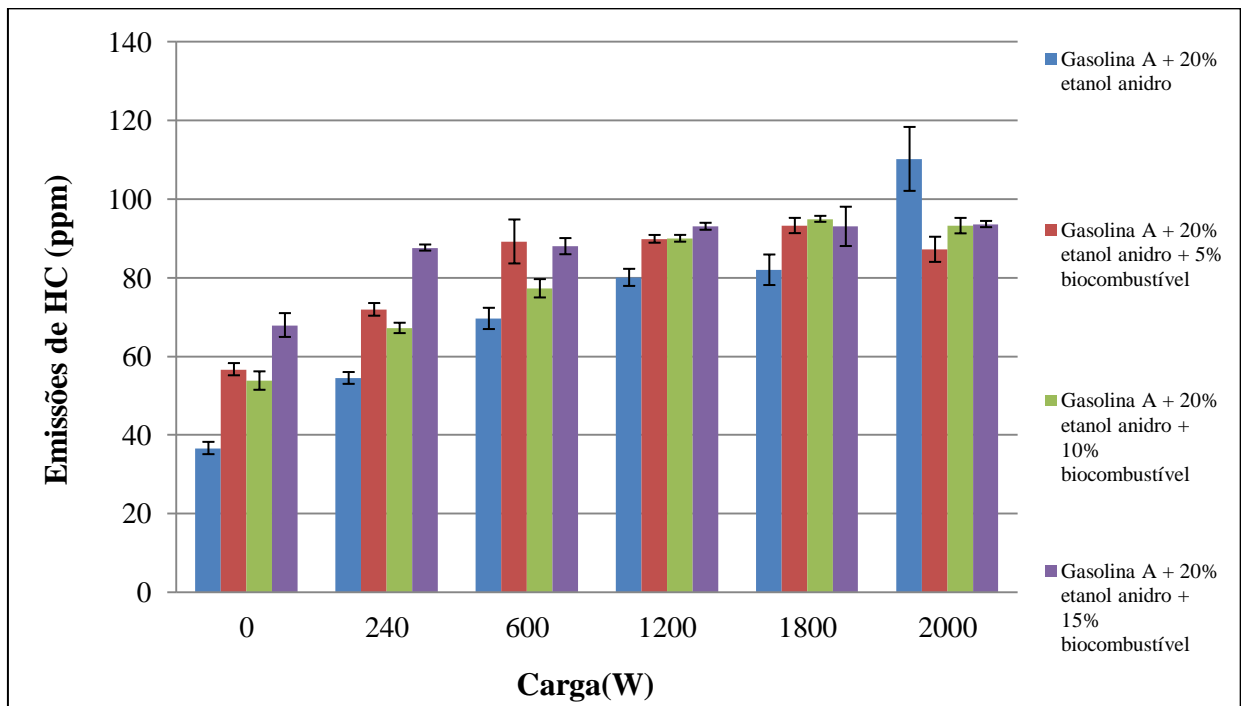
Na figura 32 foi observado menor teor de CO emitido em carga 0 W para a mistura Gasolina comercial + 10% éster derivado do bio-óleo. Para a mistura em carga 0 W, a que possui maior porcentagem de éster, apresentou aumento de emissão quando comparado com a gasolina comercial. Esse aumento também ocorreu para a adição de 15% de éster na carga 240 W. Acima de 600 W, essa mistura emite menor quantidade de CO que a gasolina comercial. Esse fato pode ser referente ao melhoramento da gasolina comercial descrito por Guedes e colaboradores (2010). A adição de 5 % de éster a gasolina comercial seguiu a mesma tendência da adição com 15 % de éster, apresentando nas cargas 0, 240 e 600 W uma emissão de CO maior que a gasolina comercial e em cargas maiores

ocorreu uma diminuição dessa emissão. Já a adição com 10 % de éster à gasolina, apresentou aumento na emissão quando submetida a cargas mais elevadas.

A redução nas emissões de CO, com o aumento das cargas podem estar associados a dois fatores; o primeiro se refere à constituição química do biocombustível (OLANYK *et al.*, 2014), principalmente devido ao fato de ser formado por moléculas de menor cadeia carbônica (C6-C8) o que resulta em menores temperaturas de destilação. Já o segundo fator diz respeito ao melhor aproveitamento termodinâmico do combustível para maiores cargas (GUEDES *et al.*, 2010).

A variação na emissão de CO está diretamente ligada pela relação ar/combustível. A emissão é justificada pela mudança na quantidade de oxigênio durante a queima de combustível, uma vez que a formação de CO está ligada à queima incompleta do combustível por falta de O₂ (MANAVELLA, 2012), a emissão de CO é resultado de combustão incompleta (CARVALHO JR; LAVACA, 2003). Em Olanyk e colaboradores (2014) em menores cargas, houve também menor emissão de CO. Já em Balki e colaboradores (2014) em amostra de gasolina e etanol combustível, o aumento da carga do motor apresentou uma pequena diminuição nas emissões de CO e em Canakci e colaboradores (2013) o aumento da potencia ocorreu aumento da emissão de CO.

Na figura 33 é apresentada a emissão de Hidrocarbonetos - HC - presentes na combustão do combustível.

Figura 33. Emissão de Hidrocarbonetos – HC Total

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A exemplo do que se verificou com o CO, as concentrações de HC (Figura 33) também aumentaram com a elevação da carga aplicada ao motor. O aumento verificado no caso dos HC foi bem mais representativo; considerando-se a diferença para as quatro misturas avaliadas. Na emissão de HC foi observado um aumento de da emissão para todas as misturas. Nas cargas de 0, 240, 600, 1200 e 1800 W a gasolina C foi a que apresentou menor emissão de HC, a adição do biocombustível aumentou a emissão do HC nas referidas cargas. Para a mistura de Gasolina comercial + 15 % éster derivado de bio-óleo, apresentou um aumento de emissão quando comparado com a gasolina comercial e as outras misturas, essa característica é observada até carga 1200 W, pois em 1800 W a mistura de Gasolina comercial + 10 % éster derivado de bio-óleo ocorreu um ligeiro aumento na emissão de HC. A gasolina C foi a que mais emitiu HC em carga de 2000 W.

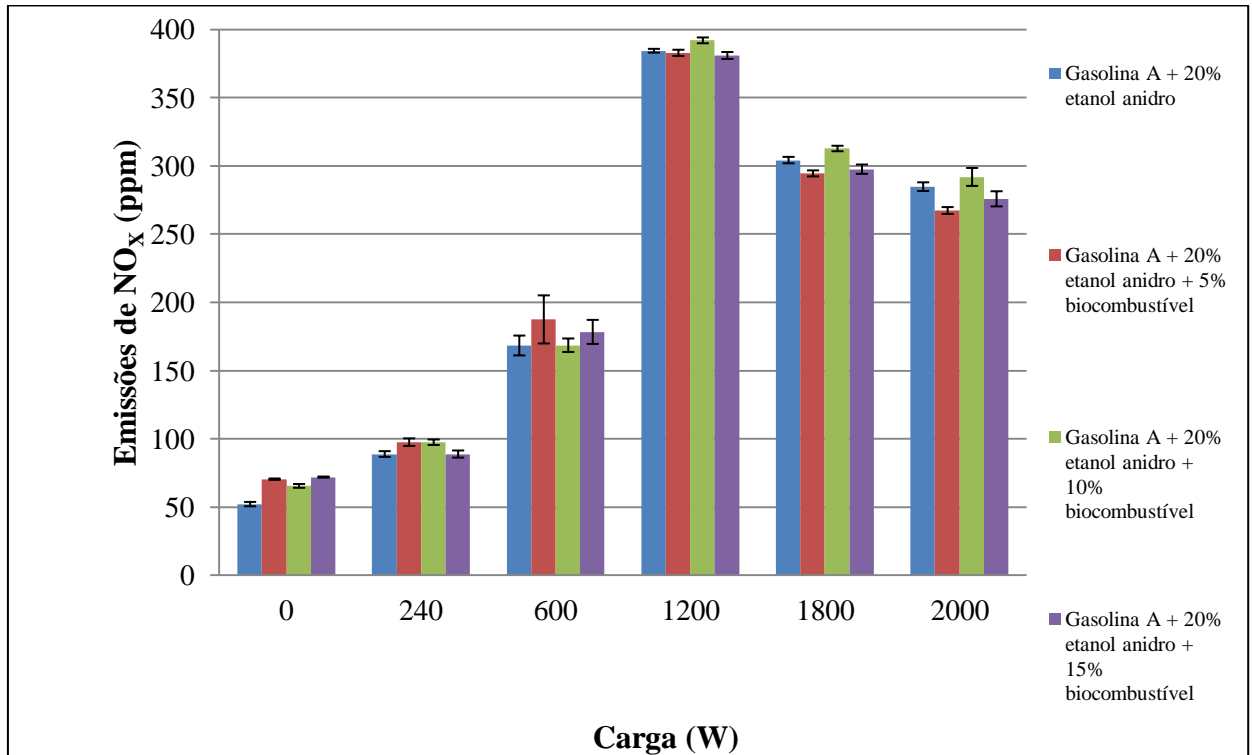
As emissões de HC são causadas principalmente por hidrocarbonetos não queimados, os quais mostram uma combustão incompleta e esse gás é um dos principais contribuintes para a poluição atmosférica (OLANYK *et al.*, 2014).

A emissão de CO e HC verificado no escape do carro é sinal de combustível não queimado presente na emissão dos gases de escape, estes

representam perda de energia química que não foi totalmente utilizado no motor (BALKI *et al.*, 2014).

Na figura 34 é apresentada a emissão de Oxido de Nitrogênio - NH_x - presentes na combustão do combustível

Figura 34. Emissão de Oxido de Nitrogênio – NO_x



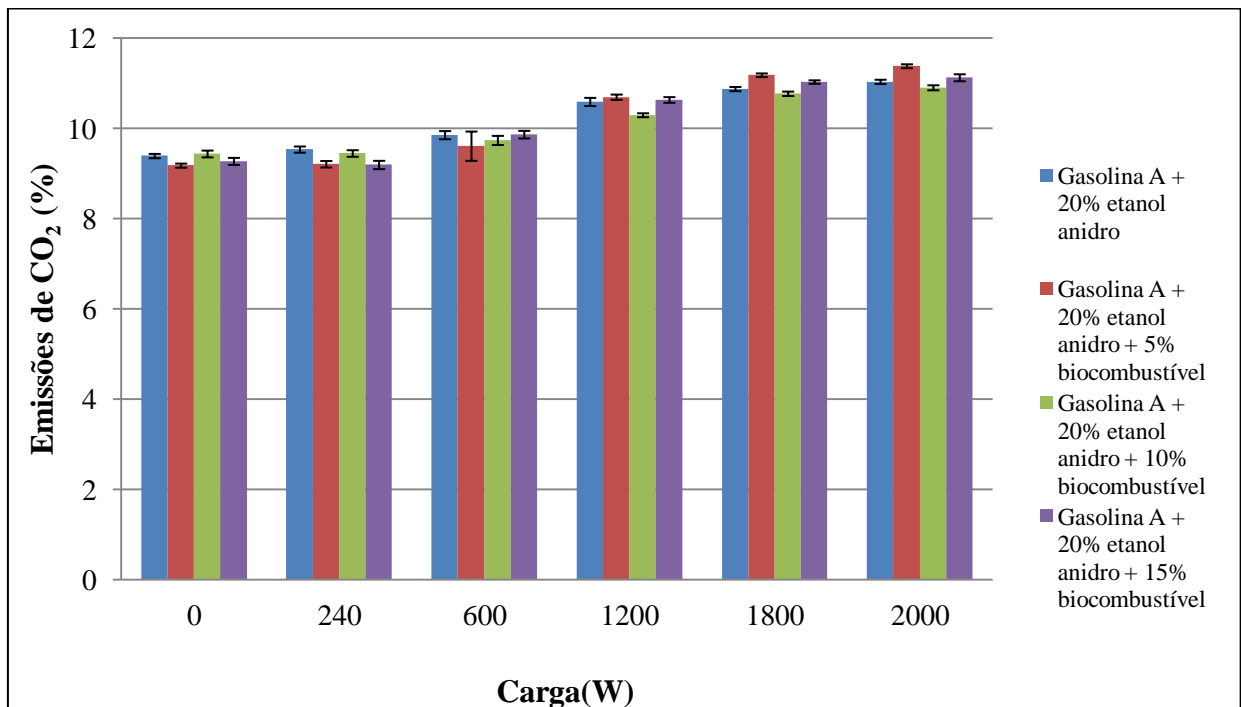
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Com exceção da carga de 1200W, as concentrações de NO_x (Figura 34) também aumentaram com a elevação da carga aplicada ao motor. Entretanto, não foram observadas diferenças nas emissões ao se variar a mistura de combustíveis; nesse caso, os valores de concentração encontrados foram muito próximos, para uma mesma carga aplicada.

Aumento da emissão de NO_x foi observado até a carga de 1200 W, em carga maiores houve uma diminuição na emissão em relação a carga de 1200 W. Essa diminuição pode ser devido a menores temperaturas dentro da câmara de combustão, pois o biocombustível apresenta um menor poder calorífico (GUEDES *et al.*, 2010).

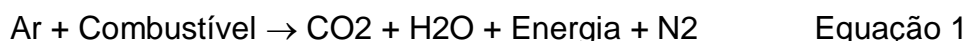
Entre as misturas em uma mesma carga, quando comparado a gasolina comercial, não houve diferença significativa de aumento ou diminuição da emissão de NO_x .

Figura 35. Emissão de Dióxido de Carbono – CO_2



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos gases do efeito estufa, ele é produzido pela combustão completa dos hidrocarbonetos combustível e a formação de CO_2 é afetada pela relação carbono-hidrogênio (C/H) no combustível. Estequiometricamente, a combustão de um combustível deve produzir apenas o CO_2 e a água (H_2O). De acordo com a equação 1, quanto maior a concentração de CO_2 liberado melhor é a combustão (OLANYK *et al.*, 2014). De acordo com os dados padrões a emissão de CO_2 de um motor é de 10 – 18% (GUEDES *et al.*, 2010).



Em se tratando de cargas até 600 W as emissões não ultrapassaram 10%, já acima de 1200 W foi observado um aumento de emissão para todas as misturas de combustível gasolina comercial com 5, 10 e 15 % de ésteres derivados do bio-

óleo. Assim, com cargas maiores ou motores com maior potência, se observou aumento na emissão de CO₂. Segundo Balki e colaboradores (2014) o álcool combustível causa um aumento das emissões de CO₂, ele observou que a maior proporção de oxigênio existente na mistura de álcool e gasolina, melhora a eficiência de combustão e emite mais CO₂, na mistura gasolina comercial + 15% Éster derivado do bio-óleo, observamos essa questão, pois temos uma quantidade maior de oxigênio no meio o que contribui para a melhor eficiência de combustão e conseqüentemente a maior emissão de CO₂. O maior teor de oxigênio no meio favorece a conversão de CO produzido durante a combustão em CO₂ (COSTA;SODRÉ, 2010).

O uso do éster derivado do bio-óleo em proporção de 15 % mostrou-se mais eficiente na diminuição das emissões analisadas de CO, pois por apresentar um maior teor de oxigenados, na emissão de CO₂, ocorreu um aumento dessa emissão, indicando que a combustão estão ocorrendo de forma completa, como esperado na equação 1. Nas outras proporções de derivados de ésteres de bio-óleo houve um melhoramento nas emissões analisadas ou não ocorreu mudanças quando comparadas com a gasolina comercial. O uso da derivado de éster de bio-óleo em mistura com gasolina comercial, sugere um melhoramento na combustão da gasolina, como sugerido por Guedes e colaboradores (2010).

3.7 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

O bio-óleo de serragem de eucalipto foi submetido a destilação fracionada a fim de separar os compostos presentes como derivados de álcool, cetonas, aldeídos, fenóis etc. A destilação foi por meio de diferença de temperatura de recolhimento da fração. Foram obtidas seis frações em diferentes temperaturas, assim como diferentes volumes recolhidos, na tabela 10 encontram-se as temperaturas de recolhimento.

Tabela 10. Faixa de destilação das frações destiladas do bio-óleo.

Fração destilada	Faixa de temperatura de recolhimento (°C)
1	118-175
2	175-199
3	199-215
4	214-230
5	230-253
6	253-271

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A destilação ocorreu de 118 – 271 °C, separadas em 6 frações recolhidas. O ponto para mudança de faixa de temperatura de recolhimento era observado devido a um ligeiro abaixamento da temperatura, onde era cessada a destilação por um curto período (de 3 a 5 minutos) e após a nova faixa de destilação iniciava.

Na tabela 11 encontra-se a relação entre a temperatura de recolhimento da fração/ o volume recolhido e a massa dos valores obtidos após destilação de 6774 g (ou 6500 mL) de bio-óleo de serragem de eucalipto.

Tabela 11. Comparação entre volume recolhido, massa referente requerido, e porcentagem das frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Fração destilada	Volume recolhido (mL)	Massa recolhida (g)	% recolhida na destilação	Temperatura (°C)
Bio-óleo	6500	6774		
1	1260	1262	19,38	118-175
2	1670	1697	25,69	175-199
3	750	778	11,54	199-215
4	320	367	4,92	214-230
5	330	356	5,08	230-253
6	400	439	6,15	253-271
Coque		1434	22,06	
Perda por evaporação		441	5,17	

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A porcentagem recolhida é referente ao volume de bio-óleo adicionado para destilar (considerado como 100% adicionado) com o volume recolhido da faixa de temperatura da fração (% recolhida na destilação). Observa-se que a fração que teve maior porcentagem de obtenção foi a fração 2, pois apresentou aproximadamente 26 % do volume recolhido na destilação. A fração 6, fração com maior temperatura de recolhimento, apresentou aproximadamente 6 % de volume recolhido na destilação fracionada do bio-óleo.

Considerando as faixas de temperatura nas quais foram obtidas cada uma das frações, estima-se que a fração 6 obtida na faixa de temperatura mais elevada possa apresentar um teor de água menor, sendo dentre as frações obtidas, a mais promissora para uso como antioxidante, pois devido sua temperatura de recolhimento ser suficientemente superior à temperatura de ebulição da água. Outro fator foi por possuir maior temperatura de obtenção dos destilados, seus compostos apresentam maior ponto de ebulição, sendo sugerido que sejam compostos com maior grau de complexidade.

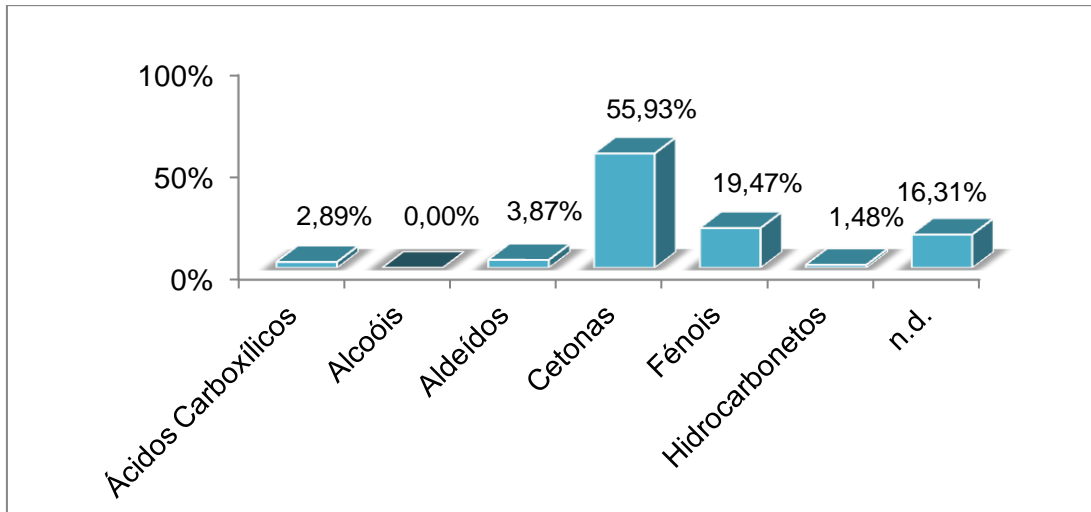
3.7.1 CROMATOGRAFIA GASOSA DAS FRAÇÕES DESTILADAS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

Nas figuras de 36 – 39 são apresentadas os componentes das frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto. Para elaboração dos gráficos em barras os compostos foram genericamente classificados da seguinte forma: hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, anidridos, ésteres, éteres, cetonas e fenóis. As lactonas estão incluídas no grupo das cetonas.

Na análise por CG, os laudos estão disponíveis nos anexos deste trabalho (Anexo A), foram identificados compostos de ácido carboxílico, cetona e fenol (BETEMOS *et al.*, 2017). A presença de compostos principalmente das classes de fenóis, ácidos e cetonas, assim como outros compostos polares e hidrocarbonetos identificados, são relatados na literatura para os bio-óleos obtidos por pirólise (BETEMOS *et al.*, 2017; CUNHA *et al.* 2013; MIGLIORINI *et al.*, 2013).

Na figura 36 é apresentada os componentes identificados por cromatografia da fração 1 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 36. Composição da fração 1 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR (N.D.= NÃO DETERMINADO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO)

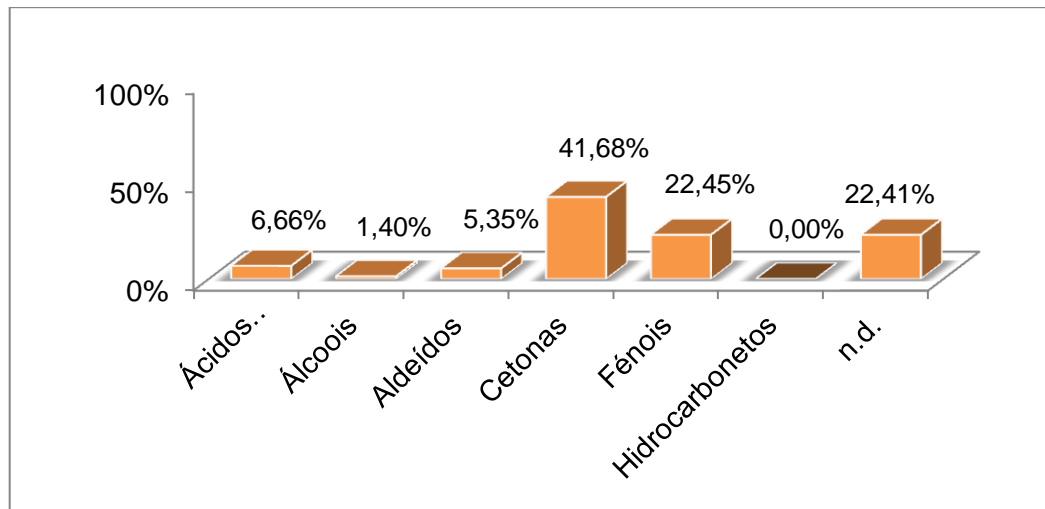
Na Figura 36, é possível observar as porcentagens da primeira fração destilada do bio-óleo, fração esta composta por cerca de 3 % de ácido carboxílico (ácido propanóico); aproximadamente 56 % de cetonas, sendo 41 % furfurais, compostos orgânico heterocíclicos aromáticos; 3,87 % de aldeído, proveniente do Succinaldeído; 19 % de fenóis, sendo 14 % de 2-metoxifenol (Guaiacol) um composto usado na preparação de vanilina.

A baixa temperatura de destilação dessa fração auxilia na obtenção de compostos mais voláteis, como as cetonas. Nela podemos observar uma percentagem de 16 % de composto que não foram identificados pelo método de cromatografia. Também foi observado uma percentagem de 19 % de fenóis, essa percentagem estimula que novas pesquisas podem ser desenvolvidas para também serem usadas como possíveis antioxidantes para biocombustíveis.

As frações dois e três recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto apresentaram por cromatografia a obtenção de 100% de tolueno em sua composição. Por apresentarem somente um composto, seu gráfico não está representado.

Na Figura 37 é apresentada os componentes identificados por cromatografia da fração 4 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 37. Composição da fração 4 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

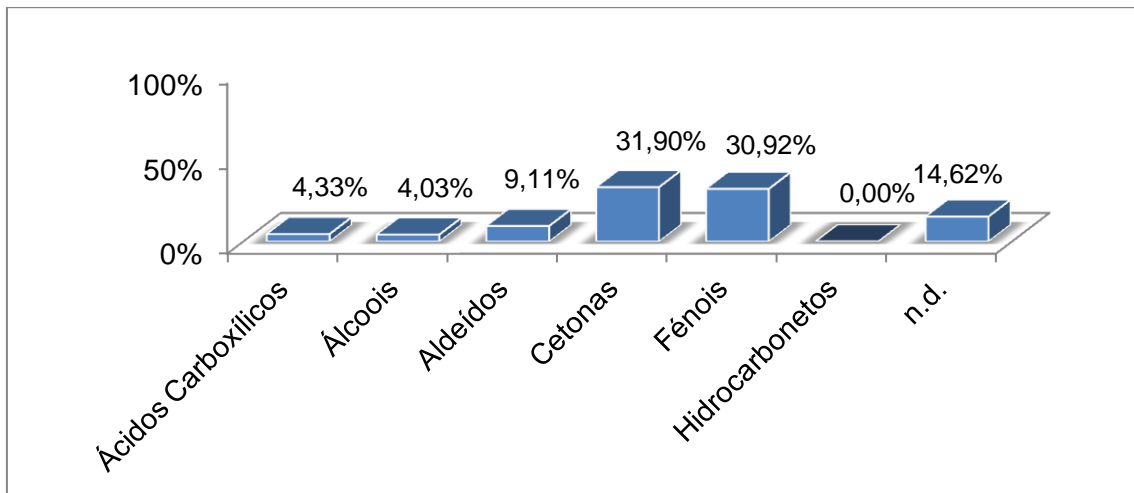


Fonte: PRÓPRIO AUTOR (N.D.= NÃO DETERMINADO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO)

Na Figura 37, é possível observar as porcentagens da quarta fração destilada do bio-óleo de serragem de eucalipto, fração esta composta por cerca de 7 % de ácido carboxílico, sendo 5 % são ácido propanóico, um conservante muito usado na indústria alimentícia; 1,40 % de alcoóis sendo proveniente do monoacetato de etanodiol; 42 % são de cetonas, sendo 12 % de 2(5H)-Furanona, 4 % de dimetil dodecadienona; 5,35 % de aldeídos, sendo este proveniente do Succinaldeído; 22% de fenóis, sendo 9% de 2-metoxifenol (Guaiacol) e 5% de 2-metoxi-4-metilfenol (Creosol) composto usado como desinfetante.

Na Figura 38 é apresentada os componentes identificados por cromatografia da fração 5 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 38. Composição da fração 5 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

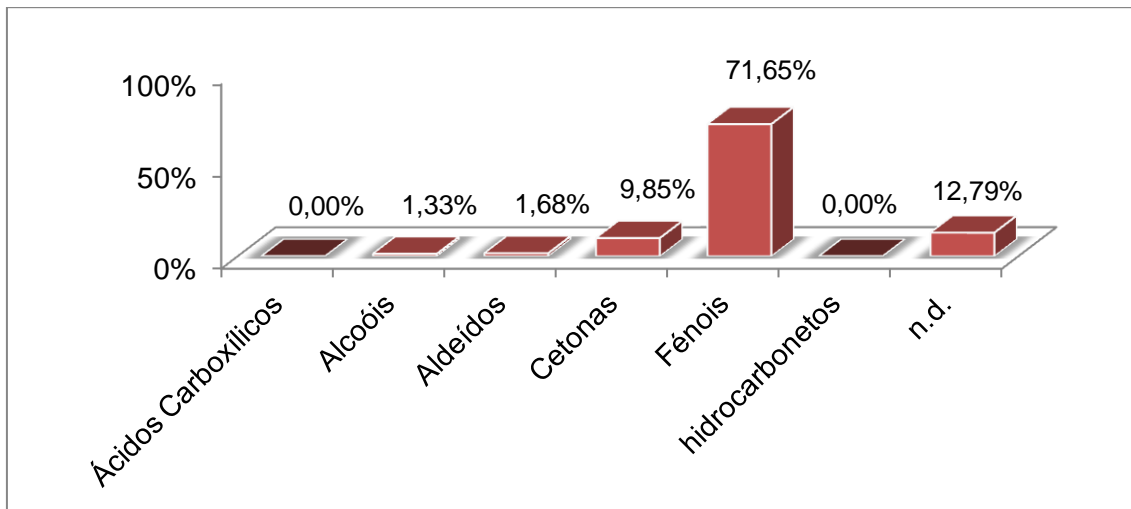


Fonte: PRÓPRIO AUTOR (N.D.= NÃO DETERMINADO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO)

Na Figura 38, é possível observar as porcentagens da quinta fração destilada do bio-óleo de serragem de eucalipto, fração composta por cerca de 4 % de ácido carboxílico, sendo 2,87 de ácido dihidroacético; 9,11 % de aldeídos, onde 4 % referente a monoacetato de etanodiol; 32 % são de cetonas, destas 7 % são furfurais, 6 % DE 2(5h)-furanona e 8 % de 3-metil-1,2-ciclopentanodiona; 31 % de fênois, sendo 13 % de 1,3-dimetoxifenol (Siringol) composto usado na industria como agente defumante, 7% de 2-metoxifenol (Guaiacol) e 6% de 2-metoxi-4-metilfenol (Creosol).

Na Figura 39 é apresentada os componentes identificados por cromatografia da fração 6 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Figura 39. Composição da fração 6 recolhida na destilação do bio-óleo de serragem de bio-óleo.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR (N.D.= NÃO DETERMINADO PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO)

Na Figura 39, é possível observar as porcentagens da sexta fração destilada do bio-óleo, fração esta composta por 1,3% de alcoóis; 10 % de cetonas, sendo 1,7 % de furfural e 5 % de 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona; 72 % de fenóis, sendo 20 % de 1,3-dimetoxifenol (Siringol), 8 % de ácido 3-hidroxi-4-metoxibenzoico (ácido isovanílico), fenol usado como aromatizante e 20 % de 1,3-dimetoxifenol (Siringol).

Nas Figuras de 36 - 39 estão apresentados compostos não determinados pelo método da cromatografia, esse fato ajuda a afirmar a natureza complexa do bio-óleo e suas frações (BETEMOS *et al.*, 2017; CHADWICK *et al.*, 2014; HWANG *et al.*, 2014; BERTERO *et al.*, 2013; BRIDGWATER, 2012; AQSHA *et al.*, 2011; GUEDES *et al.*, 2010; BARBOSA *et al.*, 2008).

Migliorini e colaboradores (2013) obteve no bio-óleo de caroço de pêssigo por destilação e separação o metóxi fenol (guaicol), composto que também identificamos na fração 6, sendo ele o segundo composto majoritário identificado no bio-óleo, pertencente a classe fenólica. Cunha e colaboradores (2013) obteve para bio-óleo de bagaço de cana de açúcar, um perfil de compostos polares e considerou o bio-óleo de natureza complexa, devido a sua composição.

3.7.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA NAS FRAÇÕES DESTILADAS DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

As frações de 1 a 6 destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto foram analisadas os teores de água presentes nas amostras, na Tabela 12 estão às percentagens do teor de água.

Tabela 12. Teor de água determinado nas frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Fração destilada	Faixa de temperatura (°C)	% Teor de água
1	118-175	43
2	175-199	35
3	199-215	32
4	214-230	15
5	230-253	7,2
6	253-271	2,5

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

As frações de 1 a 3 apresentaram teores de água acima de 32 %. A fração 1, primeira fração obtida na destilação, iniciou-se à temperatura de 118 °C, esta fração apresentou maior teor de água, supõe que o fato de sua temperatura estar próxima a temperatura de ebulição da água, pode-se esperar que esse fator contribuiu para uma porcentagem maior de água na fração. Na fração 2, segunda fração obtida na destilação, sua faixa de destilação iniciou-se em 175 °C, determinou-se um teor de água de 35 % e na fração 3, terceira fração da destilação, um teor de 32%.

Podemos afirmar que as capacidades energéticas dessas frações são diminuídas devido às quantidades de teor de água determinadas nas mesmas.

Já frações de 4 à 6, o teor de água está abaixo dos 15 %, devido a elevada faixa de destilação, a presença de água devido a temperatura de ebulição da mesma não contribui. A água presente nas frações pode ser decorrente de pequenas reações que ocorrem após destilação, bem como possíveis condensações

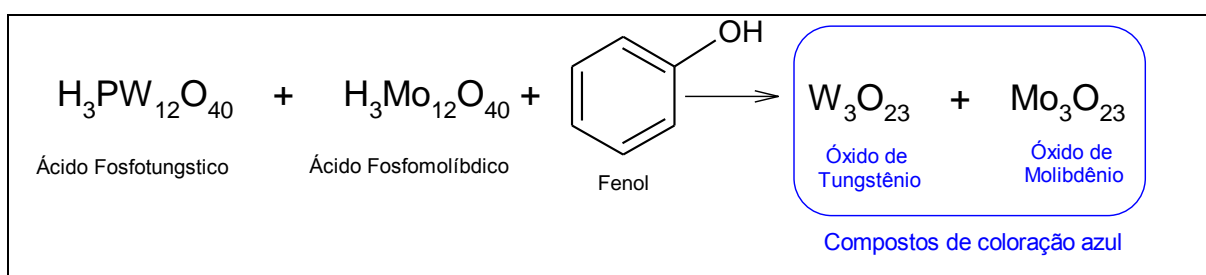
do vapor de água presentes na atmosfera, o baixo teor de água também pode ser devido a maior percentagem de água terem sido destiladas juntamente com as primeiras frações. A fração 6 foi a que apresentou o menor teor de água, sendo igual a 2,5 %, este fator também contribui para avaliação do uso em mistura com biodiesel como possível antioxidante.

3.7.3 DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS NAS FRAÇÕES DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

A quantificação dos compostos fenólicos foi realizada pela metodologia que utiliza o reagente de Folin-Ciocalteu, o qual baseia-se na redução dos ácidos fosfotungstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) e fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) presentes no reagente de Folin-Ciocalteu, pelos fenólicos presentes na amostra a óxido de tungstênio (W_8O_{23}) e óxido de molibdênio (Mo_8O_{23}) em meio alcalino (Figura 40). Estes óxidos formados apresentam coloração azulada, sendo possível a quantificação da absorvância da solução na região do visível (750 nm). Através de uma curva de calibração de ácido gálico (Figura 41) foi possível correlacionar a intensidade da cor à concentração de fenóis presentes na amostra, sendo o resultado expresso em equivalente de ácido gálico (EAG).

Na Figura 41, estão esquematizados quais os compostos que permite a coloração azul do método de determinação de fenóis.

Figura 40. Esquema de reação de determinação de fenóis por reagente de Folin-Ciocalteu



Fonte: OLIVEIRA *et al*, 2009;

A determinação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu, nas frações destilada de bio-óleo de serragem de eucalipto apresentam suas absorvâncias médias na tabela 13.

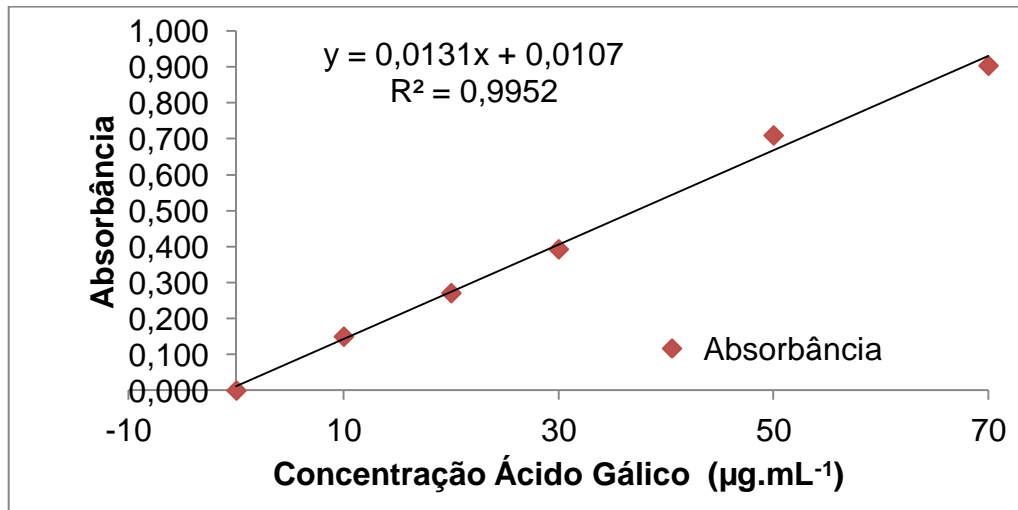
Tabela 13. Valores dos sinais de absorvância média das frações destiladas do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Frações destiladas	Absorvância média
1	0,110 ± 0,002
2	nd*
3	nd*
4	0,171 ± 0,006
5	0,212 ± 0,003
6	0,691 ± 0,003

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (*N.D.= NÃO DETERMINADO)

Uma curva de calibração com o padrão de ácido gálico foi obtida variando a concentração do padrão de 1 a 120 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (Figura 41).

Figura 41. Curva de calibração do padrão de ácido gálico para determinação de fenóis totais



Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Todas as amostras triplicatas foram obtidas no comprimento de onda de 750 nm. Assim substituindo o valor médio de absorvância na equação ($y = 0,0131x + 0,0107$) obtida pela curva de calibração, foi possível calcular a concentração de fenóis totais presentes nas frações destiladas (tabela 14). Como

exemplo de cálculo, foi possível calcular a concentração de fenóis totais presentes nas amostras a partir da equação da reta obtida pela curva de calibração:

$$y = 0,0131x + 0,107 \quad (1)$$

Calculo da sub-fração 6:

$$0,691 = 0,0131x + 0,107 \quad (2)$$

$$x = 51,96 \mu\text{g de EAG / mL.} \quad (3)$$

Tabela 14. Concentração de fenóis totais em amostras de bio-óleo das frações derivadas da destilação do bio-óleo.

Amostra	Fração	Faixa de temperatura	Fenóis totais ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Bio-óleo destilado	1		$7,58 \pm 0,76$
	2		nd*
	3		nd*
	4		$12,24 \pm 0,47$
	5		$15,37 \pm 0,61$
	6		$51,96 \pm 0,87$

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (*NÃO DETERMINADO)

O método de determinação de fenóis não é específico, pois é utilizada uma substância pura como padrão, e as frações apresentam uma misturas de fenóis em seus meio. O método nos dá as percentagens totais de fenóis presentes e não somente dos fenóis derivados ou não do ácido gálico.

A Fração 1, apresentou $7,59 \mu\text{g}$ de equivalentes gramas de ácido gálico. mL^{-1} , em confirmação com a cromatografia que indicou que nesta amostra foi identificados grupamentos dos compostos denominados fenóis.

As Frações 2 e 3, como determinado na cromatografia como possuindo 100 % de tolueno, não apresentou reatividade com a solução de *Folin-Ciocalteu*.

Confirmando também, que essas amostras não apresentam compostos fenólicos em sua composição.

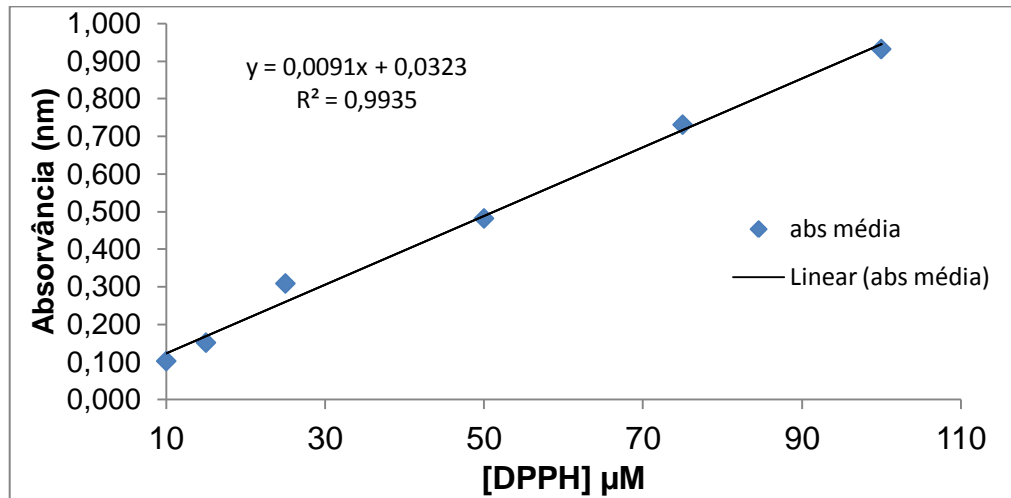
Já a Fração 4 que apresentou concentração de fenóis totais, 12,24 µg de equivalentes gramas de ácido gálico.mL⁻¹, na cromatografia também apresentou um aumento de compostos fenólicos identificados em relação a fração 1. E na Fração 5 a concentração de fenóis totais, 15,37 µg de equivalentes gramas de ácido gálico.mL⁻¹ também foi maior na cromatografia, que apresentou cerca de 22 % de compostos fenólicos na fração. Ambas frações, 4 e 5, apresentam compostos fenólicos que possivelmente podem ser usados como antioxidantes, mas como relatado já na cromatografia, melhoramento na separação desses compostos devem ser executados.

A Fração 6 mostrou maior concentração de fenóis totais, 51,96 µg de equivalentes gramas de ácido gálico.mL⁻¹ de amostra, em comparação as demais frações (Tabela 14). Em sua análise por cromatografia ela apresentou aproximadamente 71 % de compostos fenólicos. Essa quantidade de fenóis determinada pelo método *Folin-Ciocalteu* e pela identificação pela cromatografia representa importantes características devido a sua função como antioxidante.

No entanto, vale ressaltar, que o reagente de Folin-Ciocalteu não é específico para grupos fenólicos sofrendo interferências de outras substâncias redutoras presentes na amostra. Vizzotto e Pereira (2011) relatam que o uso de água pura, pode gerar impureza na determinação de fenóis, como os ácidos orgânicos, os açúcares, as proteínas solúveis, esses compostos podem interferir na quantificação dos compostos fenólicos.

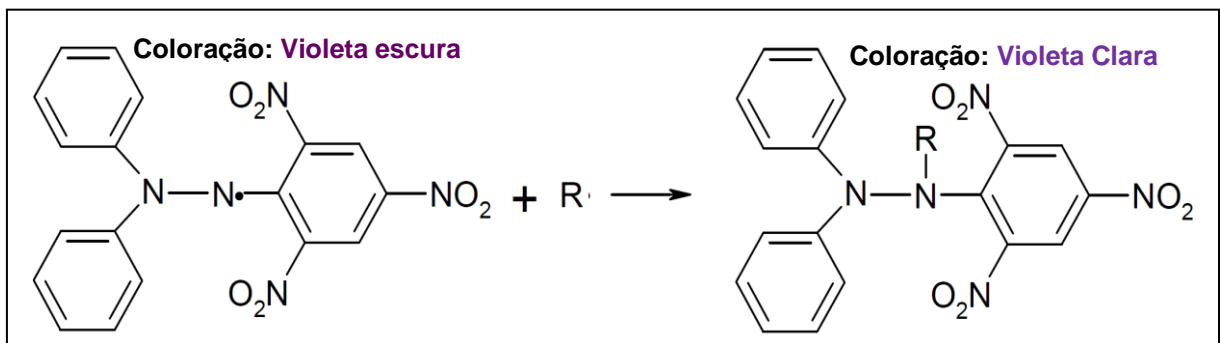
3.7.4 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DA FRAÇÃO 6 DO BIO-ÓLEO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO

Uma curva de calibração com a solução de DPPH foi obtida variando a concentração do padrão de 0 a 150 µg.mL⁻¹ (Figura 42).

Figura 42. Curva de calibração da solução de DPPH

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O potencial da atividade antioxidante foi determinado com base na atividade sequestrante do radical livre estável 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH). O método DPPH (OLIVEIRA, 2015) é baseado na captura do radical que é obtido facilmente por dissolução do reagente em meio orgânico (Figura 43)

Figura 43. Esquema da reação de estabilização do DPPH em meio orgânico.

Fonte: ADAPTADO DE OLIVEIRA, 2015 E RUFINO *ET AL.*, 2007

A curva de calibração utilizada para se obter a concentração de DPPH no meio após a reação com o extrato, apresenta equação $y = 0,0091x + 0,0323$, onde x é absorvância e $[r]$ foi determinado como sendo, $r = 0,9989$.

Todas as amostras triplicatas foram obtidas no comprimento de onda de 516 nm. Assim substituindo o valor da média de absorvância na equação ($y = 0,0091x + 0,0323$) obtida pela curva de calibração, foi possível calcular a

concentração. Como exemplo de cálculo, foi possível calcular a atividade oxidante presentes nas amostras a partir da equação da reta obtida pela curva de calibração:

$$y = 0,0091x + 0,0323 \quad (1)$$

Calculo da sub-fração 6:

$$0,410 = 0,0091x + 0,0323 \quad (2)$$

$$x = 41,5 \mu\text{mol.L}^{-1}. \quad (3)$$

Considerando a diluição da fração 6 em 10 vezes, a concentração ativa da atividade antioxidante foi de $415 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Esse valor indica necessitar de $163,64 \mu\text{g/mL}$ da fração 6 para reduzir 50 % do DPPH*.

3.7. 4 ESTABILIDADE OXIDATIVA DA FRAÇÃO 6 DESTILADA DO BIO-ÓLEO DE EUCALIPTO

Compostos fenólicos são encontrados naturalmente em diversas, frutas (SOARES *et al.*, 2008), plantas (KUMAR; SINGH, 1984). Os compostos fenólicos possuem capacidade antioxidante como descritas em diversas literaturas (SOARES, 2012; RUFINO *et al.*, 2007; SOUSA *et al.*, 2007).

O biodiesel é um combustível que devido à sua estrutura química, é mais suscetível à oxidação ou à auto-oxidação durante o armazenamento em longo prazo em comparação com o diesel de petróleo (QUINTINO *et al.*, 2017).

Foi adicionado ao biodiesel B100, os compostos fenólicos destilados do bio-óleo, a fim de verificar sua estabilidade oxidativa.

O tempo de indução de oxidação da fração 6 em mistura com biodiesel, está apresentado na tabela 15.

Tabela 15. Médias das estabilidades oxidativa da fração 6 no biodiesel.

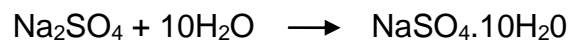
% fração 6	Tempo de oxidação (h)
0,0	2,30
5,0	0,03
7,5	0,02
10,0	0,03
BHA	5,80
BHT	6,25

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

As porcentagens da fração rica em derivados fenólicos apresentou uma estabilidade oxidativa extremamente baixa, essa baixa estabilidade pode ser devido ao fato da fração ter algumas porcentagens de cetona, aldeídos e água, esses compostos podem gerar um falso resultado no Rancimat, pois esses compostos são voláteis ao aumento da temperatura, gerando assim o sinal de tempo decorrente da oxidação.

No intuito de eliminar esses compostos que podem interferir no resultado do Rancimat, a Fração 6 foi submetida a filtração com sulfato de sódio anidro, a fim de retirar ao menos diminuir a água presente no meio. Inicialmente a Fração 6 apresentou 2,5 % Teor de água. Após filtração, a Fração 6 apresentou 1,9 % Teor de água.

A reação de secagem de fase orgânica com sulfato de sódio anidro segue a seguinte reação da tendência da água em interagir com o sal:

Figura 44. Reação de secagem de fase orgânica com sulfato de sódio anidro.

Fonte: LEE, 1999.

Tabela 16. Médias das estabilidades oxidativa da fração 6 no biodiesel.

% fração 6	Tempo de oxidação (h)
0	2,3
5	2,3
7,5	2,4
10	3,0
BHA	5,8
BHT	6,25

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

O BHT que apresentou tempo de indução de 6,25 h, os demais antioxidantes não atingiram o valor mínimo de 6 horas (Tabela 16). A ordem de eficácia destes antioxidantes para o biodiesel foi:

BHT > BHA > adição de 10% da fração 6 > adição de 7,5% da fração > adição de 5% da fração > biodiesel sem antioxidante.

O BHT apresentou o melhor tempo entre as amostras testadas e única com tempo de acordo com a norma, o BHA, apresentou tempo de 5,8 h resultado abaixo do permitido pela norma da ANP para o biodiesel, a amostra contendo 10 % da Fração 6 em mistura com biodiesel B100 foi o que apresentou melhor resultado, tendo ele um tempo de indução de 3 h, seguido da amostra com 7,5 % da Fração 6 com 2,4 h de tempo de indução. A amostra com 5 % da Fração 6 não apresentou alteração no tempo de indução quanto relacionado com o biodiesel sem nenhuma adição de antioxidante. Todas as amostras, exceto com a porcentagem de 5 %, tiveram um tempo de indução maior que o Biodiesel sem adição nenhuma.

Karavalakis e colaboradores (2010) obtiveram tempos de oxidação similares ao obtido na análise, para as misturas de metil éster no biodiesel, no trabalho o autor sugere a uma adaptação na análise de estabilidade oxidativa, pois a alta temperatura em que se inicia a análise, pois o aquecimento acelerado dos ésteres e promove a volatilização dos ésteres e com isso ocorre um efeito mascarado dos resultados.

Oliveira e colaboradores (2014) usaram um extrato etanólicos de produtos naturais em mistura biodiesel B100 relacionando com o padrão BHT, eles observaram que o padrão apresentou tempo de indução inferior ao proposto pela norma ANP de no mínimo 6 horas, somente uma dos extratos natural utilizados por eles apresentaram tempo de indução superior, os demais também apresentaram tempos inferiores.

O uso Fração 6, demonstra ser uma boa oportunidade de uso como antioxidante, seu valor renovável, por vir de uma fonte renovável, sua quantidade de fenóis presentes, auxilia o uso dele como antioxidante.

4. CONCLUSÃO

As micrografias dos tecidos vegetais apresentaram morfologia dependente do tipo de fonte lignocelulósica. Nas análises por MEV das biomassas lignocelulósicas, observou-se que a palha e o bagaço da cana de açúcar apresentam estrutura bastante rígida (palha) e principalmente fibrosa (bagaço), enquanto as biomassas de serragem de madeira, principalmente eucalipto, apresenta grande quantidade de poros em sua estrutura.

Na análise por RPE, observou-se o sinal de radical livre orgânico típico de radical fenoxi e de Fe^{3+} típico de óxido de ferro, Fe_2O_3 , em todas as biomassas. Nos bio-óleos estudados no trabalho também foi verificado o sinal de radical livre orgânico típico de radical fenoxi que resulta de pirólise da lignina.

Um grande número de compostos aromáticos com diferentes substituintes em várias posições no anel benzênico foi detectado como constituintes dos bio-óleos resultantes da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica através do uso de técnicas espectroscópicas e/ou cromatográfica acoplada com espectrometria de massas. Dentre os produtos derivados da degradação dos carboidratos, celulose e hemicelulose, o principal composto identificado foi o ácido acético e no caso da lignina foram os fenóis e derivados aromáticos.

Os ésteres de ácidos carboxílicos, obtidos a partir de bio-óleo pirolítico (palha e bagaço de cana e capim *Napier*), foram adicionados em porcentagens variadas à gasolina contendo 20% de etanol anidro, suas misturas apresentaram grande estabilidade nas emulsões, as misturas foram testadas em motor ciclo Otto quanto à emissão de gases (CO_2 , CO, HC e NO_x). Os resultados quantitativos indicaram um aumento das emissões de CO em relação às cargas impostas, porém entre as misturas não foi possível definir uma tendência de aumento ou diminuição. As emissões de HC apresentou um aumento ainda maior que o CO em relação às cargas impostas e entre as misturas em mesma carga, com o aumento da adição de ésteres de bio-óleo na gasolina aumentou a emissão de HC total. As emissões de NO_x aumentaram com o aumento da carga imposta. Exceto na carga de 1200 W que emitiu NO_x em maior concentração quando comparado com as outras cargas, a relação entre as misturas não houve mudança significativa na emissão de gases. Com o aumento da porcentagem de ésteres derivado do bio-óleo, maior foi a

emissão de CO₂ nas cargas aplicadas. A adição dos ésteres não apresentou mudanças significativas nas emissões de gases analisados.

Na destilação fracionada do bio-óleo de eucalipto foram recolhidas seis frações como produto destilado, nessas frações foram identificados os compostos como: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis e hidrocarbonetos. Compostos fenólicos foram encontrados em quatro dessas frações, sendo a fração de número seis, a última fração recolhida na destilação fracionada (250 a 270 °C) equivalente a ~ 6% de derivados fenólicos. A análise de fenóis totais quantificou 52 µg mL⁻¹ e a atividade antioxidante foi 415 µmol.L⁻¹, que indica necessitar de 163,64 µg.mL⁻¹ da fração 6 para reduzir 50 % do DPPH*.

A fração de número 6 testada apresentou potencial para atuar como antioxidante. Em biocombustível ela obteve um empenho inferior ao padrão, porém mesmo sendo inferior, possui capacidade antioxidante para ser utilizada.

Finalmente, sugerem-se estudos com as demais frações destiladas do bio-óleo como possíveis antioxidantes, pois essas frações apresentaram compostos fenólicos, mesmo que em menor porcentagem que a fração 6.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ADEGOKE, G. O.; KUMAR, M. N.; GOPALAKRISHNA, A. G.; VARDARAJ, M. C.; SAMBAIAH, K.; LOKESH, B. R. Antioxidants and lipid oxidation in foods: A critical appraisal. **Journal Of Food Science And Technology**, v. 35, n. 4, p.283-398, 1998.

AGARWAL, M.; TARDIO, J.; MOHAN, S. V. Critical analysis of pyrolysis process with cellulosic based municipal waste as renewable source in energy and technical feasibility. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 361-368, 2013.

ALCÂNTARA, J. M.; YAMAGUCHI, K. K. L.; VEIGA JR, V. F.; LIMA, E. S. Composição química de óleos essenciais de espécies de *Aniba* e *Licaria* e suas atividades antioxidante e antiagregante plaquetária. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 141-145, 2010.

AMORIM, E.B.; CARVALHO JR, J.A.; SOARES NETO, T.G.; ANSELMO, E.; SAITO, V.O.; DIAS, F.F.; SANTOS, J.C. Influence of specimen size, tray inclination and air flow rate on the emission of gases from biomass combustion. **Atmospheric Environment**, v. 74, p.52-59, ago. 2013.

ANDRADE, F. A.; ANDRADE, C. G. T. J.; MIGLIORANZA, E. Detecção de sílica em folha bandeira de trigo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 1, p. 2555-2562, 2012.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p.232-240, 2007.

ANIZELLI, P. R.; BAÚ, J. P. T.; VALEZI, D. F.; CANTON, L. C.; CARNEIRO, C. E.A.; DI MAURO, E. COSTA, A. C. S.; GALANTE, D.; BRAGA, A. H.; RODRIGUES, F.; CORONAS, J.; CASADO-COTERILLO, C.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: A prebiotic chemistry study using different techniques. **Microporous And Mesoporous Materials**, p. 493-504. 2016.

AQSHA, A; MAHINPEY, N.; MANI ,T.; SALAK, F.; MURUGAN, P. Study of Sawdust Pyrolysis and its Devolatilisation Kinetics. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 84, n. 6, p.1451-1457, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-5758**: Líquidos e sólidos orgânicos e inorgânicos – Determinação do teor de água – Método geral por reagente Karl Fischer. Rio de Janeiro, 2010. 13p.

_____. **NBR ISO 8178-1**: 2012 Motores alternativos de combustão interna — Medição da emissão de gases de exaustão. Parte 1: Medição das emissões de gases e material particulado em banco de ensaio. Rio de Janeiro, 2012. 111p.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 3147-3157, 2009.

BALKI, M. K.; SAYIN, C.; CANAKCI, M. The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine. **Fuel**, v. 115, p. 901-906, 2014.

BARBANA, V. M.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. Characterization of Paramagnetic Species in Seeds by Electron Paramagnetic Resonance (EPR). **Renewable Energy And Power Quality Journal: RE&PQJ**, p. 305-308. 2013.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p.2035-2041, 2008.

BELOTTI, G.; CAPRARIIS B.; FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M.; VERDONE, N. Effect of *Chlorella vulgaris* growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 187-195, 2014.

BERTERO, M.; PUENTE, G.; SEDRAN, U. Products and coke from the conversion of bio-oil acids, esters, aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts. **Renewable Energy**, v. 60, p. 349-354, 2013.

BETEMOS, G. R.; SILVEIRA, L. A.; SAMPAIO, D. M.; BISPO, M. D.; KRUISE, L. C.; CARAMÃO, E. B.; SANCHES, P. J.; CUNHA, M. E. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. **Microchemical Journal**, v. 134, p. 218–223, 2017.

BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B.K. Wet explosion pretreatment of sugarcane bagasse for enhanced enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 104-113, 2014.

BRASIL. Agencia Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 3º Ed., cap. 4, p 64 – 74, 2009. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/download.htm>>. Acesso em: 20 maio 2017.

_____, **Atlas de energia elétrica do Brasil**. Brasília: ANEEL, 2º ed., 2005. cap. 5. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2016.

_____, Ministério de Minas e Energia (MME). **Balanco Energético Nacional: relatório síntese – 2017**. Acesso em: 27/09/2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional>>

_____. **Balanco Energético Nacional: relatório síntese – 2015**. Acesso em: 27/09/2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/publicacoes-e-indicadores/balanco-energetico-nacional>>

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**, 1º ed. São Paulo: Nobel. 1991, Cap 6, p. 52-96.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, p. 177-184, 2013.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v.30, p. 1479-1493, 1999.

BRITO, C. J. F. A.; RODELLA, R. A.; DESCHAMPS, F. C.; ALQUINI, Y. Anatomia Quantitativa e Degradação *in vitro* de Tecidos em Cultivares de Capim-Elefante (*Pennisetum purpureum* Schumach.). **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 28, n. 2, p. 223-229, 1999.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R.. **Water Determination by Karl Fischer Titration**. Herisau: Switzerland By Metrohm Ltd., 2003. 81 p.

CANAKCI, M.; OZSEZEN, A. N.; ALPTEKIN, E.; EYIDOGAN, M. Impact of alcoholgasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine. **Renewable Energy**, v. 52, p. 111-117. 2013.

CARDOSO, André de Lima. **Biorrefinaria: investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto**. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

_____. **Pirólise lenta de serragem de eucalipto para produção de bio-óleo e carvão**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

CAREY, Francis A. **Organic chemistry**. 4. ed. Nova York: McGraw-Hill, 2000. Cap. 4, p.126 -166.

CARVALHO JR, J. A.; LACAVA, P. T. **Emissões em Processos de Combustão**. São Paulo: Unesp, 2003. 137 p.

CHADWICK, D. T.; McDONNELL, K. P.; BRENNAN, L. P.; FAGAN C. C.; EVERARD, C. D. Evaluation of infrared techniques for the assessment of biomass and biofuel quality parameters and conversion technology processes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p 672-681, nov., 2014.

CHEN, W. H.; LU, K. M.; LEE, W. J.; LIU, S. H.; LIN, T. C. Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. **Applied Energy**, v. 114, p. 104–113, 2014.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, p. 623-636. 2008.

CORNEJO, A.; BARRIO, I.; CAMPOY, M.; LÁZARO, J.; NAVARRETE, B. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1400–1413, 2017.

COSTA, C. G.; CALLADO, C. H.; CARADIN, V. T. R.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. Xilema. In: GLÓRIA, B. A.; GUERREIRO, S. M. C. (Org.). **Anatomia Vegetal**. 3 ed. Viçosa: Editora UFV, 2006. cap. 5, p. 129-154.

COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. **Fuel**, v. 89, p. 287-293, 2010.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *Eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CUNHA, M. E.; SCHNEIDER, J. K.; BRASIL, M. C.; CARDOSO, C. A.; MONTEIRO, L. R.; MENDES, F. L.; PINHO, A.; JACQUES, R. A.; MACHADO, M. E.; FREITAS, L. S. CARAMÃO, E. B. Analysis of fractions and bio-oil of sugar cane straw by one-dimensional and two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry (GC x GC/qMS). **Microchemical Journal**, v. 110, p. 113-119, 2013.

DABBAGH, H.A.; GHOBADI, F.; EHSANI, M.R.; MORADMAND, M. The influence of ester additives on the properties of gasoline. **Fuel**, v.104, p. 216–223, 2013.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades Antioxidantes de Compostos Fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, n. 1, p. 33-40, jan.- jun.. 2004.

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

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

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; SILVA, D. A.; YAMAMOTO C. I.; NOVOTNY, E. H.; SANTOS, J. M.; SANTOS, L. O.; WISNIEWSKI JR, A.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 113, p.434-443, 2015.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 14112**. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). 2003. 6p.

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

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

GAO, J.; ZHAO, Y.; SUN, S.; CHE, H.; ZHAO, G.; WU, J. Experiments and numerical simulation of sawdust gasification in an air cyclone gasifier. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 97-103, 2012.

GEORGES, F. **Caracterização da palha de cana-de-açúcar do rio grande do sul e seus produtos de pirólise**. 2011, 120f. Dissertação (Mestrado) – Ciência dos materiais, Universidade do Rio Grande do Sul.

GOMES, B. L.; MARTELLI, F. H.; SILVA, W. T. L. Caracterização físico-química e morfológica de biomassa de capim elefante, capim-mombaça.brachiaria, sorgo embrapa e bagaço de cana de açúcar. In: III SIGERA: III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, São Pedro, 2013.

GRAVALOS, I.; MOSHOU, D.; GIALAMAS, T.; XYRADAKIS, P.; KATERIS, D.; TSIROPOULOS, Z. Emissions characteristics of spark ignition engine operating on lower-higher molecular mass alcohol blended gasoline fuels. **Renew Energy**, v. 50, p. 27–32, 2013.

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

GUEDES C. L. B.; DIMAURO, E.; CAMPOS, A.; MAZZOCHIN, L. F.; BRAGAGNOLO G. M.; MELO F. A.; PICCINATO M. T. EPR and fluorescence spectroscopy in the photodegradation study of arabian and colombian crude oils. **International Journal of Photoenergy**, v. 2006, n. 1, jul. Pages 1–6, 2006.

GUEDES, C. L. B.; SEGATO, T. P.; PÉCORA, M. M. C.. DALL'ANTONIA, L. H.; DI MAURO, E. Avaliação da degradação fotoquímica e eletroquímica de aromáticos no resíduo de óleo lubrificante. **Revista Petroquímica, Petróleo, Gás & Química**, v.XXIX, n. 278, p.62-65, 2005.

GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; ANTUNES, V.; MANGRICH, A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 84, p. 105-112. 2003.

HUBER, G. W.;IBORRA, S.;CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098. 2006.

HU, X.; GUNAWAN, R.; MOURANT, D.; HASAN, M. D. M.; WU, L.; SONG, Y.; LIEVENS, C.; LI, C. Z. Upgrading of bio-oil via acid-catalyzed reactions in alcohols — A mini review. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 2–19, 2017.

HWANG, I. H.; KOBAYASHI, J.; KAWAMOTO, K. Characterization of products obtained from pyrolysis and steam gasification of wood waste, RDF, and RPF. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 402-410, fev., 2014.

IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics**. 2015. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2015.html>> Acesso em: 29 ago. 2016.

INGLE, J. D.; CROUCH S. R. **Spectrochemical Analysis**. 1 ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1988. 307p.

JING, N.; ZHU, M.; SHEN, G.; WANG, Q.; ZHANG, D. Effect of ash preparation method on the sintering characteristics of ashes from combustion of coal and biomass blends. **Fuel**, v. 186, p. 830-837. set., 2016.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 89, p. 2483–2489, 2010.

KATARIA, R.; MOL, A.; SCHULTEN, E.; HAPPEL, A.; MUSSATTO, S. I. Bench scale steam explosion pretreatment of acid impregnated elephant grass biomass and its impacts on biomass composition, structure and hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 48-58, jan., 2017.

KHAN, M. R. Correlations between Physical and Chemical Properties of Pyrolysis Liquids Derived from Coal, Oil Shale, and Tar Sand. **Energy & Fuels**, v. 2, p. 834-842, 1988.

KIM, S. S.; KIM, J.; PARK, Y. U.; PARK, Y. K. Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9797-9802, 2010.

KIVEVELE; T. T.; MBARAWA, M. M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1244-1248, 2011.

KRAUS, J. E.; LOURO, R. P.; ESTELITA, M. E. M.; ARDUIN, M. A Célula Vegetal. In: GLÓRIA, B. A.; GUERREIRO, S. M. C. **Anatomia Vegetal**. 3 ed., Viçosa: Editora UFV, 2012. cap. 2, p. 5 – 29.

KRENTKOWSKI, Fernanda Lisot. **ESTUDO MORFOANATÔMICO DAS ESPÉCIES MEDICINAIS: *Aspidosperma olivaceum* MÜLL. ARG., *A. polyneuron* MÜLL. ARG., *Erythrina falcata* BENTH. *E. peltophorum dubium* (SPRENG.) TAUB..** 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KUMAR, R.; SINGH, M. Tannins: Their Adverse Role in Ruminant Nutrition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, n. 3, 1984.

LARSEN, L. E.; JEPSEN, M. R.; FREDERIKSEN, P. Scenarios for biofuel demands, biomass production and land use: The case of Denmark. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 27-40, 2013.

LEE, J. D. Química Inorgânica: não tão concisa. 1. ed. São Paulo: Blucher, 8 cap., 1999.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, p. 670-673. 09 out. 2004.

LUDOVICO, M. S.; MARTINS, L. M.; BIANCO, J. E. R.; ANDRADE, C. G. T. J.; FALCON, R.; JOAZEIRO, P. P.; GATTI, M. S. V.; YANO, T. *Plesiomonas shigelloides* exports a lethal cytotoxic-enterotoxin (LCE) by membrane vesicles. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 20, n. 6, p. 546-555, 2016.

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

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: part I. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p.1427-1445, 2015.

_____. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: part II. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p.1446-1466, 2015.

MANAVELLA, Humberto José. Diagnóstico com Análise de Gases. In: MANAVELLA, Humberto José. **Emissões Automotivas: Sistemas de Controle-Diagnóstico**. São Paulo: HM Autotrônica, 2012. Cap. 22. p. 173-189.

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

MENG, J; SMIRNOVA, T. I.; SONG, X.; MOORE, A.; REN, X.; KELLEY, S.; PARKA S.; TILOTTA, D. Identification of free radicals in pyrolysis oil and their impact on bio-oil stability. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 29840–29846, 2014.

MIGLIORINI, M. V.; MORAES, M. S. A.; MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêsego por GC/MS e GCxGC/TOFMS. **Scientia Chromatographica**, v. 5, n. 1, p. 47-65, 2013.

MORIN, M.; PECATE, S.; HEMATI, M.; KARA, Y. Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.122, p. 511–523, 2016.

MURA, E.; DEBONO, O.; VILLOT, A.; PAVIET, F. Pyrolysis of biomass in a semi-industrial scale reactor: Study of the fuel-nitrogen oxidation during combustion of volatiles. **Biomass And Bioenergy**, v. 59, n. 1, p.187-194, 2013.

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

OLANYK, L. Z.; SCHIRMER, W. N.; GUERI, M. V. D.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; RODRIGUES, P. R. P.; QUESSADA, T. P.; OLIVEIRA, D. S. Avaliação das emissões gasosas, parâmetros de qualidade e desempenho de consumo de um motor de combustão interna operando com misturas gasolina/adulterante em diferentes proporções. **Revista Ciatec – UPF**, v. 6, n. 2, p. 15-30, 2014.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.17, n.1, p.36-44, 2015.

OLIVEIRA, R. S.; SILVA, E. A.; RODRIGUES, P. R. P.; SOUZA, S. N. M.. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (Glycine Max). **Engevista**, v. 16, n. 3, p.410-419, set. 2014.

OLIVEIRA, A. C.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; SILVA, C. A.; BECHARA, E. J. H.; TREVISAN, M. T. S. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. **Revista Química nova**, v. 32, n. 3, 2009.

PARK, L. K-E.; LIU, J.; YIACOUMI, S.; BOROLE, A. P.; TSOURIS, C. Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil **Fuel**, v. 200, p. 171–181, 2017.

PEREIRA, E. G.; SILVA, J. N.; OLIVEIRA, L.; MACHADO, C. S. Sustainable energy: A review of gasification technologies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p.4753-4762, 2012.

PÉREZ, J. M. M. Parâmetros de operação da Planta de Pirólise Rápida – PPR 10. Campinas: Bioware, 2012. Informativo Interno BIOWARE.

PÉREZ, J. M. M. Parâmetros de operação da Planta de Pirólise Rápida – PPR 10. Campinas: Bioware, 2006. Informativo Interno BIOWARE.

PICCINATO, M. T.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. EPR characterization of organic free radicals in marine diesel. **Applied Magnetic Resonance**, v. 35, p. 379-388, 2009.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; GUIMARÃES Jr., M.; TONOLI, G. H. D.; TRUGILHO, P. F. Técnicas multivariadas aplicadas à avaliação de resíduos lignocelulósicos para a produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4, p. 771-781, 2013.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de derivados do bio-óleo de serragem de eucalipto para avaliação como aditivo oxigenado em mistura com gasolina.** 2011. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

QUINTINO, M. S. M.; OLIVEIRA FILHO, W. P.; VINHADO, F. S.; SANTOS, W. G.; DUTRA, R. B. C.; OLIVEIRA, P. A.; COSTA, P. K. G.; SOARES, I. P. Uso da espectrofotometria UV-VIS para diferenciar as colorações do biodiesel de palma e do corante marcador de óleo diesel. **Química. Nova**, v. 40, n. 7, p. 818-823, 2017.

REN, X.; MENG, J.; MOORE, A. M.; CHANG, J.; GOU, J.; PARK, S. Thermogravimetric investigation on the degradation properties and combustion performance of bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 267–274, 2014.

RESENDE, Fernando Luís Pacheco de. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa.** 2003. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2003.

ROCHA, J. D.; COUTINHO, A. R.; LUENGO, C. A. Biopitch produced from eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 2, p. 127-132, 2002.

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 nº PI9804166-5, 1998.

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

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, S. G.; JIMÉNEZ, J. P.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH.** Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2007. 4 p. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agroindustria-tropical/busca-de-publicacoes/-publicacao/426953/metodologia-cientifica-determinacao-da-atividade-antioxidante-total-em-frutas-pela-captura-do-radical-livre-dpph>>. Acesso em: 27 set. 2017.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of Organic Matter in Whole Soil (Gleysoil) and Organic-Mineral Fractions. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p.413-417, 09 set. 2008.

SCATENA, V. L.; DIAS, E. S. Parênquima, Colênquima e Esclerênquima. In: GLÓRIA, B. A.; GUERREIRO, S. M. C. (Org.). **Anatomia Vegetal**. 3 ed. Viçosa: Editora UFV, 2006. cap. 4, p. 40-49.

SCHIFTER, I.; GONZÁLEZ, U.; GONZÁLEZ-MACÍAS C. Effects of ethanol, ethyl-tert-butyl ether and dimethyl-carbonate blends with gasoline on SI engine. **Fuel**, v. 183, p. 253–261, 2016.

SCHIRMER, W. N.; OLANYK, L. Z.; GUEDES, C. L. B.; QUESSADA, T. P.; RIBEIRO, C. B.; CAPANEMA, M. A. Effects of air/fuel ratio on gas emissions in a small spark-ignited non-road engine operating with different gasoline/ethanol blends. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 20354–20359, 2017.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. In: Encontro de energia no meio rural, 3., 2000, Campinas. Disponível em: <http://www.nipeunicamp.org.br/agrener/anais/2000/12_4.pdf>. Acesso em: 21 jul. 2016.

SILVA, R.; MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Thermal yield and emission of atmospheric contaminants from gasolines formulated with ethanol, MTBE and TAE. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 980–984, 2008.

SILVA, L. M.; ALQUINI, Y.; CAVALLET, V. J. Inter-relações entre a anatomia vegetal e a produção vegetal. **Acta Botanica Brasilica**. p. 183-194. 2005.

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

SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; SAAB, S. C.; SANTOS, L. M.; MARTIN-NETO, L. Caracterização de adubos orgânicos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1319-1327. 2007.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SIQUEIRA, R. E.; ANDRADE, M. M.; VALEZI, D. F.; CARNEIRO, C. E. A.; PINESE, J. P. P.; COSTA, A. C. S.; ZAIA, D. A. M.; RALISCH, R.; PONTUSCHKA, W. M.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO E. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 42-47. 2011.

SOARES, M.; WELTER, L.; KUSKOSKI, E. M.; GONZAGA, L.; FETT, R. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niágara. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 1, p. 059-064, 2008.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição da Puccamp**, Campinas, v. 15, n. 2, p.71-81, 2002.

SOUSA, C. M. M.; ROCHA-SILVA, H.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

TECNOMOTOR. *Manual de operação, analisadores de gases TM 132*. 2011. Curitiba: Tecnomotor, 2011. Disponível em: <http://www.tecnomotor.com.br/novosite/index.php/downloads#manual>. Acesso em: 20/10/2017.

THANGAVEL, V.; MOMULA, S. Y.; GOSALA, D. B.; ASVATHANARAYANAN, R. Experimental studies on simultaneous injection of ethanol-gasoline and n-butanol-gasoline in the intake port of a four stroke SI engine. **Renew Energy**, v.91, p. 347–360, 2016.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Introdução à biologia vegetal**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, p. 6, 2002.

VALEZI, D.F.; PICCINATO, M. T.; SARVEZUK, P. W. C.; IVASHITA, F. F.; PAESANO JR, A.; VARALDA, J.; MOSCA, D. H.; URBANO, A.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. Goethite (α -FeOOH) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer. **Materials Chemistry And Physics**. v. 173, p. 179-185. 2016.

VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 02, p.197-229, 2013.

VIZZOTTO, M.; PEREIRA, M. C. Amora-preta (*Rubus sp.*): otimização do processo de extração para determinação de compostos fenólicos antioxidantes. **Revista Brasileira de Fruticultura**. v. 33, n. 4, p. 1209-1214, 2011.

WANG, Y.; MOURANT, D.; HU, X.; ZHANG, S.; LIEVENS, C.; LI, C. Z. Formation of coke during the pyrolysis of bio-oil. **Fuel**, v. 108, p. 439–444, 2013.

WANG, Y.; LI, X.; MOURANT, D.; GUNAWAN, R.; ZHANG, S.; LI, C. Z. Formation of Aromatic Structures during the Pyrolysis of Bio-oil. **Energy Fuels**, v. 26, p. 241–247, 2012.

WANG, S.; BAXTER, L.; FONSECA, F. Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis. **Fuel**, v.87, p. 372–379, 2008.

ANEXOS

Anexo A. Laudos cromatográficos das frações 1-6 obtidas na destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.

Foram inclusos somente as Tabelas referentes ao trabalho aqui apresentados, bem como as 2 primeiras folhas do laudo e a última atestando as análises cromatográficas realizadas:

- Tabela denominada no laudo como tabela 10 é referente a fração 3 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto;
- Tabela denominada no laudo como tabela 13 é referente a fração 6 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto;
- Tabela denominada no laudo como tabela 14 é referente a fração 4 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto;
- Tabela denominada no laudo como tabela 17 é referente a fração 5 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto;
- Tabela denominada no laudo como tabela 19 é referente a fração 1 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto;
- Tabela denominada no laudo como tabela 22 é referente a fração 2 da destilação do bio-óleo de serragem de eucalipto.



RESULTADO DE ANÁLISE CA 005/15

Empresa	BIOWARE DESENVOLVIMENTO TECNOLOGIA DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE LTDA
Endereço	Rua Uirapuru, 185 CEP: 13082-706 - Campinas / SP
A/C	Robson Cristiano Martins
E-mail	robsoncmartins@gmail.com
Telefone	(19) 3715-7450

1. PROBLEMA ANALÍTICO

Análise qualitativa dos compostos orgânicos presentes em amostras de óleos por cromatografia a gás com espectrometria de massas.

2. AMOSTRAS

As amostras foram recebidas em 14 de janeiro de 2015 a temperatura ambiente. A amostragem foi de responsabilidade do cliente e as identificações das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Legenda de identificação das amostras.

Central Analítica	Cliente
AM 0065/15	01-02-41A
AM 0066/15	01-02-36B
AM 0067/15	01-02-39A
AM 0068/15	01-02-38A
AM 0069/15	01-02-35B
AM 0070/15	01-02-40A
AM 0071/15	01-02-42A
AM 0072/15	01-02-37B
AM 0073/15	01-02-30B
AM 0074/15	01-02-05A
AM 0075/15	01-02-09A



Central Analítica	Cliente
AM 0076/15	01-02-33B
AM 0077/15	01-02-31B
AM 0078/15	01-02-08A
AM 0079/15	01-02-10A
AM 0080/15	01-02-32B
AM 0081/15	01-02-07A
AM 0082/15	01-02-28B
AM 0083/15	01-02-11A
AM 0084/15	01-02-06A
AM 0085/15	01-02-29B

3. MÉTODO DE ANÁLISE

As amostras foram diluídas em diclorometano e as soluções obtidas foram analisadas por cromatografia a gás com espectrometria de massas (GC-MS) nas seguintes condições cromatográficas:

- Amostra** : Volume injetado: 1,0 μ L
Coluna : HP-5MS, 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,25 mm; 0,25 μ m)
Gás de arraste : He (99,9999); 1,0 mL/min
Injetor : 280 °C, modo Split (1:100)
Forno : 40 °C (2 min) \rightarrow 280 °C (5 °C/min) ; 280 °C (25 min)
 Tempo total de corrida = 55 min
Detector : Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear
 Fonte de ionização: Impacto de elétrons (70 eV)
 Modo varredura (0,5 seg/scan)
 Faixa de massas: 33 - 500 daltons (uma)
 Linha transferência: 280 °C
 Filamento: desligado a 3,0 min
Equipamento : Cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear modelo 5975C fabricado pelo Agilent



Tabela 10. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-30B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	4,59	Tolueno	100	91

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ %A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.

Tabela 11. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-05A.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	10,81	Mequinol	1,35	90
2	12,45	Creosol	2,17	96
3	14,25	Não Determinado	1,26	-
4	14,70	Dimetoxi Fenol	7,99	97
5	14,79	Eugenol	3,62	98
6	15,40	Vanilina	1,45	96
7	15,49	Propenil Metoxi Fenol	1,16	96
8	15,95	Ácido Hidroxi Metoxi Benzóico	5,71	87
9	16,02	Metoxi Propenil Fenol	4,26	97
10	16,36	Alose	19,06	90
11	16,50	Não Determinado	6,80	-
12	16,95	Etileno Bis Benzeno	2,33	72
13	17,10	Não Determinado	3,15	-
14	17,43	Não Determinado	1,91	-
15	17,87	Dimetoxi Propenil Fenol	3,76	99
16	17,94	Não Determinado	1,04	-
17	18,41	Dimetoxi Propenil Fenol	1,17	94
18	18,56	Hidroxi Dimetoxi Benzaldeído	8,81	95
19	18,99	Dimetoxi Propenil Fenol	6,70	93
20	19,38	Hidroxi Dimetoxi Fenil Etanona	5,75	95
21	19,78	Trihidroxi Fenil Pentanona	3,20	72
22	20,24	Não Determinado	1,22	-
23	20,35	Não Determinado	1,33	-
24	21,96	Dimetoxi Hidroxi Cinnaldeído	4,40	96

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ %A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.



Tabela 13. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-33B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	5,89	Não Determinado	0,94	-
2	5,96	Furfural	1,68	76
3	6,32	Monoacetato de etanodiol	1,33	78
4	6,71	Não Determinado	0,81	-
5	7,59	Não Determinado	2,18	-
6	8,59	Metil Ciclopentanona	0,92	93
7	8,84	Metil Furanona	0,79	(6)
8	8,86	Fenol	1,65	94
9	9,71	Metil Ciclopentanodiona	5,10	95
10	10,01	Metilfuranona	2,08	87
11	10,16	Metil Fenol	1,59	86
12	10,20	Não Determinado	2,28	-
13	10,50	p-Cresol	1,42	96
14	10,63	Não Determinado	0,83	-
15	10,78	Metoxi Fenol	3,19	95
16	11,17	Maltoí	1,21	95
17	11,26	Etil Hidroxi Ciclopentanona	0,96	96
18	11,64	Não Determinado	1,06	-
19	11,70	Não Determinado	1,44	-
20	12,32	Não Determinado	1,86	-
21	12,42	Crescol	2,97	97
22	12,45	Catecol	4,46	95
23	12,68	Diamaro alfa D. glucopiranosose	1,58	95
24	13,38	Metil Benzenodiol	1,36	95
25	13,45	Metoxi Benzenodiol	2,05	97
26	13,69	Etil Metoxi Fenol	2,07	91
27	14,70	Dimetoxi Fenol	19,67	97
28	14,79	Metoxi Propenil Fenol	1,11	98
29	15,37	Vanilina	0,81	97
30	15,95	Ácido Isovanílico	8,39	72
31	16,00	Trans Isoeugenol	1,81	96
32	16,49	Apocinina	2,15	97
33	16,94	Butilpirogolol	3,17	72
34	17,03	Não Determinado	0,97	-
35	17,86	Dimetoxi Propenil Fenol	3,03	99
36	17,94	Não Determinado	1,34	-
37	18,43	Dimetoxi Propenil Fenol	0,78	95
38	18,55	Hidroxi Dimetoxi Benzaldeído	1,05	96
39	18,98	Metoxifenil Hidroxi Imino Acetamina	1,53	95
40	19,37	Hidroxi Dimetoxifenil Etanona	3,56	97
41	19,77	Ácido Dimetoxi Hidroxifenil Acético	2,62	81

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ % A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas

obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.

* Atribuído por tempo de retenção e similaridade com espectros de massas identificados em outras amostras.



Tabela 14. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-31B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	3,30	Ácido Propanoico	5,49	72
2	3,55	Acetoina	1,17	72
3	4,62	Não Determinado	3,61	-
4	4,69	Não Determinado	3,43	-
5	4,89	Succinaldeído	5,35	78
6	5,11	Não Determinado	1,82	-
7	5,74	Não Determinado	0,30	-
8	5,96	Furfural	13,7	74
9	6,36	Monoacetato de etanodiol	1,40	72
10	6,48	Dimetil Dodecadienona	4,06	78
11	6,72	Não Determinado	3,43	-
12	6,86	Não Determinado	0,77	-
13	7,47	Metil Ciclopentanona	2,12	90
14	7,60	Furanona	11,90	AMDIS
15	7,92	Não Determinado	0,96	-
16	8,12	Metil Furanona	2,28	(6)
17	8,45	Não Determinado	0,34	-
18	8,63	Metil Ciclopentenona	3,42	93
19	8,74	Furaldeído	0,93	76
20	8,87	Fenol	5,22	94
21	9,22	Não Determinado	0,93	-
22	9,28	Não Determinado	0,84	-
23	9,73	Metil Ciclopentanodiona	2,25	93
24	9,93	Dimetil Ciclopentanona	1,02	(6)
25	10,01	Não Determinado	1,06	-
26	10,18	Metil Fenol	2,10	93
27	10,59	Não Determinado	1,52	-
28	10,78	Metoxi Fenol	9,31	97
29	12,23	Não Determinado	0,59	-
30	12,45	Creosol	4,49	95
31	13,76	Etil Metoxi Fenol	1,33	74
32	14,85	Não Determinado	2,81	-

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ % A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.

⁶ Atribuído por tempo de retenção e similaridade com espectros de massas identificados em outras amostras.



Tabela 17. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-32B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	3,29	Não Determinado	1,49	-
2	3,52	Acetoína	1,46	72
3	4,60	Não Determinado	1,46	-
4	4,88	Succinaldeído	0,65	(6)
5	5,95	Furfural	7,76	81
6	6,32	Monoacetato de etanodiol	4,03	(6)
7	6,46	Não Determinado	1,38	-
8	6,71	Não Determinado	2,23	-
9	6,82	Não Determinado	1,55	-
10	7,45	Metil Ciclopentanona	0,55	93
11	7,54	Furanil Etanona	0,69	-
12	7,60	Furanona	6,35	86
13	7,89	Não Determinado	0,65	-
14	8,10	Metil Furanona	0,76	93
15	8,55	Metil Furancarboxaldeído	0,70	97
16	8,59	Metil Ciclopentanona	1,99	96
17	8,73	Não Determinado	1,22	-
18	8,84	Metil Furanona	1,53	87
19	8,86	Fenol	3,98	94
20	9,01	Não Determinado	0,84	-
21	9,71	Metil Ciclopentanodiona	7,97	93
22	9,93	Dimetil Ciclopentanona	0,62	87
23	10,01	Metilfuranona	3,50	70
24	10,16	Metil Fenol	3,93	(6)
25	10,20	Não Determinado	1,33	-
26	10,50	p-Cresol	2,49	97
27	10,78	Metoxi Fenol	6,61	95
28	10,85	Não Determinado	0,74	-
29	11,26	Etil Hidroxi Ciclopentanona	0,87	97
30	11,50	Não Determinado	0,80	-
31	11,76	Dimetil Fenol	2,17	70
32	12,42	Cresol	5,63	97
33	13,37	Não Determinado	0,93	-
34	13,69	Etil Metoxi Fenol	1,87	91
35	14,69	Dimetoxi Fenol	12,57	97
36	14,79	Metoxi Propenil Fenol	2,21	96
37	15,95	Ácido Dihidro Acético	2,87	72
38	16,94	Butilpirogolol	1,01	72
39	17,57	Dimetoxi Propenil Fenol	1,02	99

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ %A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.

⁶ Atribuído por tempo de retenção e similaridade com espectros de massas identificados em outras amostras.



Tabela 18. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-07A.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	3,34	Não Determinados	0,26	-
2	4,60	Não Determinado	1,00	-
3	10,85	Não Determinado	1,34	-
4	12,49	Creosol	2,46	AMDIS
5	12,71	Não Determinado	1,17	-
6	13,73	Etil Metoxi Fenol	1,50	(6)
7	14,25	Não Determinado	0,93	-
8	14,72	Dimetoxi Fenol	11,72	97
9	14,93	Não Determinado	1,63	-
10	15,49	Propenil Metoxi Fenol	2,76	(6)
11	15,97	Metoxi Metil Metiltolueno	10,57	-
12	16,36	Alose	30,56	80
13	16,96	Butilpirrogolol	2,98	(6)
14	17,11	Não Determinado	4,06	-
15	17,44	Não Determinado	1,53	-
16	17,87	Dimetoxi Propenil Fenol	4,85	95
17	18,51	Não Determinado	1,08	-
18	18,59	Hidroxi Dimetoxi Benzaldeído	6,79	96
19	19,00	Dimetoxi Propenil Fenol	5,56	90
20	19,40	Hidroxi Dimetoxi Fenil Etanona	3,88	81
21	19,79	Ácido Dimetoxi Hidroxi Fenil Acético	2,62	(6)
22	22,01	Não Determinado	0,65	-

Tabela 19. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-28B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	3,25	Ácido Propanóico	2,89	90
2	3,33	Heptano	1,48	70
3	4,66	Não Determinado	7,31	-
4	4,91	Succinaldeído	3,87	AMDIS
5	5,10	Ciclopentanona	2,33	AMDIS
6	5,57	Furaldeído	1,46	82
7	5,96	Furfural	41,38	94
8	6,52	Dimetil Dodecadienona	2,32	72
9	6,75	Não Determinado	3,02	-
10	7,48	Metil Ciclopentanona	5,00	91
11	7,57	Furanil Etanona	3,44	86
12	7,64	Não Determinado	5,98	-
13	10,80	Metoxi Fenol	14,54	93
14	12,49	Metil Metoxi Fenol	4,93	97

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ % A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.



Tabela 22. Compostos detectados por GC-MS na Amostra 01-02-29B.

# Pico ¹	t _R ²	Nome do Composto ³	% A ⁴	Qualidade ⁵
1	4,59	Tolueno	100	91

¹ Número do pico pela ordem de eluição da coluna.

² t_R = Tempo de retenção do composto na coluna em minutos.

³ Nome mais comum do composto identificado.

⁴ %A = Porcentagem de área normalizada a qual indica a distribuição relativa dos compostos na amostra.

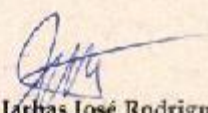
⁵ Qualidade é o índice de pesquisa na base de dados que reflete a similaridade do espectro de massas obtido com os registrados nas bibliotecas utilizadas. Adotam-se sempre índices de qualidade > 70.

Obs.1: Os resultados referem-se exclusivamente à análise em amostras entregues pelo cliente à Central Analítica - IQ/UNICAMP.

Obs.2: Fica o cliente notificado que o uso do nome do Instituto de Química da UNICAMP e a reprodução deste resultado de análise somente podem ser feitos sob prévia autorização.

Obs.3: O conteúdo e as conclusões aqui apresentadas são de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es) e não representam a opinião da Universidade Estadual de Campinas nem a compromete.

Campinas, 26 de janeiro de 2015.


 Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues
 Röhwedder
 Comissão Gestora

28 / 01 / 2015


 Sabrina Barboza Rosa

Gerente Técnico Substituto
 CRQ: 04263563 - 4ª Região

26 / 01 / 15

Central Analítica
 Universidade Estadual de Campinas
 Instituto de Química - CP 6134 - 13084-971 - Campinas, SP
 Fone: (019) 3521-3007 FAX: (019) 3521-3052
 E-mail: ca@iqm.unicamp.br