



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

FLAVIA CORREIA ZANUTTO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE  
EUCALIPTO E PREPARO DE EMULSÕES COM ÓLEO  
COMBUSTÍVEL**

---

Londrina  
2013

FLAVIA CORREIA ZANUTTO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE  
EUCALIPTO E PREPARO DE EMULSÕES COM ÓLEO  
COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia na Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes

Co-orientador: Dr. Juan Miguel Mesa Perez (BIOWARE Tecnologia)

Londrina  
2013

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

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

Z34o Zanutto, Flavia Correia.

Obtenção do bio-óleo a partir da pirólise de eucalipto e preparo de emulsões com óleo combustível / Flavia Correia Zanutto. – Londrina, 2013.  
72 f. : il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Coorientador: Juan Miguel Mesa Pérez.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Biomassa vegetal – Teses. 2. Biocombustíveis – Teses. 3. Bio-óleo – Teses.  
4. Emulsões (Bioenergia) – Teses. 5. Eucalipto – Aplicações industriais –  
Teses. 6. Pirólise – Teses. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa. II. Mesa Pérez,  
Juan Miguel. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências  
Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Universidade  
Estadual de Maringá. V. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
VI. Universidade Estadual do Centro-Oeste. VII. Universidade do Oeste do  
Paraná. VIII. Universidade Federal do Paraná. IX. Título.

FLAVIA CORREIA ZANUTTO

**OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE DE EUCALIPTO  
E PREPARO DE EMULSÕES COM ÓLEO COMBUSTÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia na Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Co-orientador: Dr. Juan Miguel Mesa Perez  
BIOWARE Tecnologia

---

Prof. Dr. Carlos Roberto Sanquetta  
Universidade Federal do Paraná – UFPR

---

Prof. Dr. José Dilcio Rocha  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
– EMBRAPA

Londrina, 5 de Agosto de 2013.

## Agradecimentos

Assim como uma obra de arte não é uma mera imagem, ou representação da realidade, esta dissertação também não é apenas mais um trabalho, ela representa muito mais do que isso, é um testemunho das experiências que obtive no universo mais amplo de pessoas, grupos e instituições, que a tornaram além de uma grande pesquisa, um objeto pleno de sentidos, afeições e energias tanto pessoais quanto coletivas. Sendo assim, não poderia deixar de agradecer a todos os que participaram para que esse documento pudesse existir.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, meus pais, que sempre, digo, todos os dias me acalmavam e me davam suporte para tudo o que eu precisasse, meu irmão que sempre me mostrou o quão capaz eu sou, e minha tia Inês que é uma das minhas grandes apoiadoras e minha segunda mãe, são esses os grandes responsáveis para que eu conseguisse chegar até aqui, sempre me apoiando e me incentivando inclusive compreendendo todos os finais de semana, feriados e férias nos quais eu estava surtada e neurótica com “meu mestrado”.

Também gostaria de agradecer a minha orientadora Carmen e meu co-orientador Juan, pela orientação e condução deste trabalho.

A minha grande amiga e fiel parceira de trabalho Paula, eu agradeço por absolutamente tudo, pela amizade, companheirismo, pelos puxões de orelha e também pelas mensagens de incentivo, por ser minha “memória”, escrevendo todos meus experimentos no “nosso caderno”, e também pela ajuda na “parte prática” do trabalho, sem dúvidas sem você esse trabalho não seria o mesmo, você foi uma “pecinha fundamental”!

Ao Henrique, que foi um dos meus pilares fundamentais! Fez com que tudo se tornasse mais fácil, tanto às idas e vindas, almoços saudáveis, quanto à produção de tudo isso. Fica aqui o meu muito obrigada!

Não poderia deixar de agradecer a Larissa e Eloá, que mal haviam entrado no grupo, e já aceitaram de cara e com toda boa vontade do mundo serem escaladas para que eu pudesse terminar meus experimentos.

Agradeço também à Talita e Maria Eduarda pelas muitas ajudas concedidas com meus experimentos que desandavam!

À Milena, Fernanda, Matheus e Karina, agradeço pela paciência com minhas crises, e pelos conselhos, e incentivos a mim concedidos.

Aos outros membros do meu grupo de pesquisa, Laflurpe, só tenho a agradecer pelo ótimo ambiente de trabalho, pelas cantorias e descontrações necessárias para dar aquela injeção de ânimo!

Àquelas que sempre estiveram comigo, Eliann, Ingrid e Camila, obrigada por aguentarem meus chororôs!

Bem, são tantos a agradecer que reconheço ter cometido muitas injustiças ao não mencionar todos que, de alguma forma, me ajudaram a aqui chegar. Ainda assim, a eles, além do perdão, peço que recebam minha profunda gratidão e reconhecimento.

## **Epígrafe**

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”. *Albert Einstein.*

ZANUTTO, Flávia Correia. **Obtenção do bio-óleo a partir da pirólise de eucalipto e preparo de emulsões com óleo combustível.** 2013. 72f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

O uso da biomassa como fonte potencial de energia deu um novo impulso à prática da pirólise nas últimas décadas. O líquido resultante do processo de pirólise da biomassa vem sendo designado como bio-óleo. O bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias aromáticas, mono e polinucleares, de natureza fenólica e ácida, podendo ser fonte de fenol, bem como um aditivo para combustíveis fósseis ou substitutivos do óleo combustível. Este trabalho tem como objetivo agregar valor ao bio-óleo obtido por pirólise rápida (Processo Bioware) a partir da serragem de madeira de eucalipto, avaliando as possibilidades técnicas do uso de seus derivados como aditivo do óleo combustível A1 utilizado em termelétricas. O bio-óleo foi destilado resultando em seis frações recolhidas em diferentes faixas de temperatura (até 105 °C, de 105 – 115 °C, de 115 – 130 °C, de 130 – 200 °C, de 200 – 240 °C e de 240 – 260 °C). Após análise cromatográfica foi possível selecionar a fração com a composição de maior potencial combustível, a fração 6, destilada entre 240 e 260 °C, contendo maiores quantidades de fenóis e alcanos; e menor teor de água. A partir dessa fração, foi novamente realizada uma outra destilação, quando foram recolhidas cinco frações em diferentes faixas de temperatura (até 115 °C, de 115 – 130 °C, de 130 – 150 °C, de 150 – 180 °C e de 180 – 220 °C) dentre elas, a última, sub-fração 5 (180 – 220 °C), apresentou um volume de 25 mL e a menor taxa de umidade de água, 2,1%, portanto, foi escolhida para a mistura com o óleo combustível. Dentre as tentativas de emulsão, as que permaneceram estáveis foram as proporções de 1, 5 e 10 % (m/m) da sub-fração 5 em óleo combustível. Após análises físico-químicas das emulsões, foi verificada diminuição no ponto de fulgor e na viscosidade. O Ponto de fulgor é estabelecido pela Portaria ANP Nº 80/1999 com o valor mínimo de 66 °C, sendo assim apenas a amostra na proporção de 1 % permaneceu dentro das normas, com seu valor obtido de 75 °C, a de 5% obteve valor de 61 °C e a de 10%, 43 °C. Já a viscosidade de ambas respeitaram a portaria da ANP, com valores até 620 mm<sup>2</sup>/s (cSt) à 60 °C. Quanto à questão ambiental, é possível considerar mais vantajosa a utilização dessa emulsão como um biocombustível, uma vez que a sub-fração 5 adicionado não contém em sua composição enxofre, reduzindo-se assim a taxa de enxofre presente no combustível, diminuindo a emissão de gases do efeito estufa.

**Palavras-chave:** Energia. Pirólise e combustível alternativo.

ZANUTTO, Flávia Correia. **Obtaining the bio-oil from eucalyptus pyrolysis and preparation of emulsion with fuel oil.** 2013. 72p. Dissertation (Master in Bioenergy) – State University of Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

The use of biomass as a potential source of energy has given new impetus to the practice of pyrolysis in recent decades. The liquid resulting from the pyrolysis of biomass has been designated as bio-oil. The liquid resulting from the pyrolysis of biomass has been designated as bio-oil. The bio-oil is a complex mixture of mono- and polynuclear aromatics of phenolic and acidic nature and can be a source of petrochemical phenol, as well an additive for fossil fuels or a substitute for fuel oil. This work aims to add value to bio-oil obtained by fast pyrolysis (Bioware Process) from eucalyptus wood sawdust, evaluating the technical possibilities of the use of derivatives as an additive for fuel oil A1, used in power plants. The bio-oil was initially distilled, resulting in six fractions collected at different temperature ranges (up to 105 ° C, from 105 to 115 ° C, from 115 to 130 ° C, from 130 to 200 ° C, from 200 to 240 ° C, and from 240 to 260 ° C), after chromatographic analysis, it was possible to select the fraction with the highest fuel composition potential, the BOFR6 (containing larger quantities of phenols and alkanes and lower water content). From this fraction, distillation was again performed in which 5 fractions were collected in different temperature ranges (up to 115 ° C, from 115 to 130 ° C, from 130 to 150 ° C, from 150 to 180 ° C, from 180 to 220 ° C) among them, the last one, sub-fraction 5 (180-220 ° C), showed a volume of 25 mL and a lower rate of water moisture, 2.1%, was therefore selected for mixing with fuel oil. Among the emulsion attempts, the ones that remained stable were those proportions of 1, 5 and 10% (m/m) from sub-fraction 5 in fuel oil. After physicochemical analyzes of the emulsions was observed a decrease in flash point and viscosity. The flash point is established by ordinance of ANP with the minimum value of 66 ° C, therefore, only the sample at a ratio of 1% remained within the norms, presenting flash point in 75° C, the sample at ratio of 5% presented flash point in 61° C and the sample at ratio of 10% obtained flash point in 43 ° C. While the viscosity of all the samples complied with the ordinance of the ANP, with values up to 620 mm<sup>2</sup> / s (cSt) at 60 ° C. Regarding the environmental issue, it is arguable that it is advantageous to use this emulsion as a biofuel because the sub-fraction 5 added contains no sulfur in its composition, reducing the rate of sulfur present in the fuel, contributing to the reduce of the greenhouse effect.

**Keywords:** Energy. Pyrolysis. Biofuel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa. ....	15
<b>Figura 2</b> - Estrutura celulósica da madeira de eucalipto, polímeros de glicose. ....	17
<b>Figura 3</b> - Estrutura da hemicelulose, polímero de polissacarídeos, constituinte da hemicelulose. ....	17
<b>Figura 4</b> - Estrutura proposta para lignina de eucalipto. ....	18
<b>Figura 5</b> - Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicação. ....	20
<b>Figura 6</b> - Planta de pirólise rápida em leito fluidizado: (A) reator; (B) saída de carvão; (C) saída do bio-óleo leve; (D) saída do bio-óleo pesado; (E) saída do gás. ....	22
<b>Figura 7</b> - Reação representativa da pirólise da lignina. ....	23
<b>Figura 8</b> - Reação representativa da pirólise dos componentes celulósicos da biomassa. ....	24
<b>Figura 9</b> - Biomassa de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	29
<b>Figura 10</b> - MEV – SED do laboratório de microscopia eletrônica e microanálise da Universidade Estadual de Londrina. ....	30
<b>Figura 11</b> - Analisador de umidade por infravermelho. ....	31
<b>Figura 12</b> - Destilador de liga metálica desenvolvido pela BIOWARE Tecnologia. ....	32
<b>Figura 13</b> - a) Sistema para destilação da fração 6 recolhida entre 240 e 260 °C do bio-óleo; b) coluna e condensador de vidro. ....	35
<b>Figura 14</b> - Soluções de ácido-gálico (1 a 12 µg/mL) para a obtenção da curva de calibração. ....	36
<b>Figura 15</b> - Preparo das misturas do óleo combustível com as sub-frações destiladas do bio-óleo entre 180 a 220. ....	36
<b>Figura 16</b> - Ponto de fulgor de vaso fechado. ....	37
<b>Figura 17</b> - Viscosímetro Saybolt Universal. ....	38
<b>Figura 18</b> - Esquema estrutural para a lignina da madeira moída de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	43
<b>Figura 19</b> - Unidades ou espécies químicas constituintes da lignina. ....	43

<b>Figura 20</b> - Principais estruturas que apresentam carbonila, presentes na lignina.....	44
<b>Figura 21</b> - Espectro de absorção no infravermelho do bio-óleo da biomassa de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	46
<b>Figura 22</b> - Composição da fração 1 recolhida na destilação do bio-óleo.....	51
<b>Figura 23</b> - Composição da fração 2 recolhida na destilação do bio-óleo.....	51
<b>Figura 24</b> - Composição da fração 3 recolhida na destilação do bio-óleo.....	52
<b>Figura 25</b> - Composição da fração 4 recolhida na destilação do bio-óleo.....	52
<b>Figura 26</b> - Composição da fração 5 recolhida na destilação do bio-óleo.....	53
<b>Figura 27</b> - Composição da fração 6 recolhida na destilação do bio-óleo.....	53
<b>Figura 28</b> - Sub-frações obtidas a partir da destilação da fração 6 (240 a 260 °C) do bio-óleo.....	54
<b>Figura 29</b> - Reação de quantificação de fenóis totais por reagente de Folin-Ciocalteu.....	56
<b>Figura 30</b> - Curva de calibração para determinação de fenóis totais.....	57

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Valores de teor de umidade e tamanho de partículas da biomassa, fornecidos pela BLOWARE Tecnologia .....	27
<b>Tabela 2 -</b>	Boletim de Conformidade das especificações do óleo combustível A1.....	28
<b>Tabela 3 -</b>	Parâmetros de operação da PPR-10 para obtenção do bio-óleo .....	30
<b>Tabela 4 -</b>	Parâmetros físico-químicos do bio-óleo produzido pela Bioware Tecnologia.....	31
<b>Tabela 5 -</b>	Porcentagem relativa de elementos químicos aparentes na biomassa de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	40
<b>Tabela 6 -</b>	Análise do tamanho de partícula da biomassa de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	41
<b>Tabela 7 -</b>	Caracterização dos constituintes do bio-óleo por FT-IR .....	47
<b>Tabela 8 -</b>	Faixa de destilação e volume recolhido das frações destiladas do bio-óleo .....	48
<b>Tabela 9 -</b>	Teor de água presente nas frações destiladas do bio-óleo.....	49
<b>Tabela 10 -</b>	Faixa de obtenção e volume recolhido das sub-frações destiladas da fração 6 (240 a 260 °C).....	55
<b>Tabela 11 -</b>	Teor de água presente nas sub-frações destiladas a partir da fração 6 (240 a 260 °C).....	55
<b>Tabela 12 -</b>	Composição e estabilidade de emulsão.....	58
<b>Tabela 13 -</b>	Densidade, ponto de fulgor e viscosidade cinemática obtida a partir emulsões estáveis e do óleo combustível.....	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA .....	14
1.1.1	Conversão da Biomassa .....	19
1.1.2	Pirólise Rápida .....	20
1.1.3	Bio-óleo de Pirólise .....	22
1.2	MISTURA DE FRAÇÕES DO BIO-ÓLEO COM ÓLEO COMBUSTÍVEL.....	24
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	26
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	27
3.1	MATERIAIS .....	27
3.2	MÉTODOS .....	28
3.2.1	Tamanho de Partícula da Biomassa de Eucalipto.....	28
3.2.2	Teor de Umidade da Biomassa de Eucalipto.....	29
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV-SED) da Biomassa de Eucalipto.....	29
3.2.4	Processo de Pirólise Rápida da BOWARE Tecnologia para Produção de Bio-óleo .....	30
3.2.5	Teor de Água no Bio-óleo .....	31
3.2.6	Absorção no Infravermelho do Bio-óleo.....	32
3.2.7	Destilação Fracionada do Bio-óleo .....	32
3.2.8	Teor de Água nas Frações Destiladas do Bio-óleo .....	33
3.2.9	Cromatografia Bidimensional em Fase Gasosa (CG×CG/TOFMS) das frações do bio-óleo.....	33
3.3	DESTILAÇÃO DA FRAÇÃO 6 DO BIO-ÓLEO RECOLHIDA ENTRE 240 E 260 °C.....	34
3.3.1	Fenóis Totais nas Sub-frações Destiladas .....	35
3.4	PREPARO DE MISTURAS DO ÓLEO COMBUSTÍVEL COM A SUB-FRAÇÃO 5 DO BIO-ÓLEO RECOLHIDA ENTRE 180 E 220 .....	36
3.4.1	Ensaio Físico-químico da Mistura .....	37
3.4.1.1	Ponto de fulgor.....	37
3.4.1.2	Viscosidade.....	37

3.4.1.3	Densidade específica.....	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
4.1	CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA COMO FONTE DO BIO-ÓLEO.....	39
4.1.1	Micro-estrutura da Biomassa de Eucalipto .....	39
4.1.2	Tamanho das Partículas da Biomassa de Eucalipto .....	40
4.2	COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO E DERIVADOS.....	42
4.2.1	Misturas do Bio-óleo com o Óleo Combustível A1 .....	44
4.2.2	Remoção da Lignina Presente no Bio-óleo .....	45
4.2.3	Análises Realizadas a Partir do Bio-óleo.....	46
4.2.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	46
4.2.3.2	Determinação do teor de água.....	47
4.2.4	Destilação Fracionada do Bio-óleo .....	47
4.2.4.1	Teor de água nas frações destiladas do bio-óleo .....	48
4.2.4.2	Análise das frações do bio-óleo por cromatografia em fase gasosa .....	50
4.3	DESTILAÇÃO DA FRAÇÃO 6 (240 A 260 °C) OBTIDA NA DESTILAÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	54
4.3.1	Teor de Água nas Sub-frações .....	55
4.3.2	Fenóis Totais nas Sub-frações Derivadas do Bio-óleo.....	56
4.3.3	Mistura do Óleo Combustível com a Sub-fração 5 (180 a 220 °C).....	58
4.3.4	Análises Físico-Químicas da Mistura.....	59
4.3.4.1	Ponto de fulgor das misturas do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C).....	59
4.3.4.2	Viscosidade da mistura do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C).....	60
4.3.4.3	Densidade relativa da mistura do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C).....	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXO .....</b>	<b>68</b>
	ANEXO A – MANUAL DO PRODUTO: ADD CLEANER PETROBRÁS .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

No último século, combustíveis derivados de petróleo foram as principais fontes energéticas no mundo (TASHTOUSH *et al.*, 2004). Como a demanda de energia aumenta continuamente, devido ao desenvolvimento rápido da população e da industrialização, o desenvolvimento de fontes de energia precisa acompanhar o ritmo de seu consumo (SAXENA *et al.*, 2009).

A importância de novas fontes energéticas vai além da necessidade de atender a demanda do consumo, pois existe uma séria preocupação econômica e ambiental acarretada pelas fontes fósseis. Devido a isso, é de grande interesse mundial o desenvolvimento de novos combustíveis que possam além de reduzir a emissão dos gases do efeito estufa, serem meios para a independência energética, podendo inclusive colaborar na geração de novos empregos (SAXENA *et al.*, 2009).

As pesquisas vêm sendo direcionadas no desenvolvimento de processos para produção e otimização de combustíveis líquidos, como por exemplo a partir da termo-conversão (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004; OASMAA; CZERNIK, 1999).

A partir dessas linhas de pesquisas voltadas para o desenvolvimento sustentável, foi desenvolvida uma pesquisa voltada para a utilização do bio-óleo pirolítico da biomassa de *Eucalyptus globulus* para a emulsificação com o óleo combustível utilizado em termelétricas. Assim as misturas foram analisadas e foi avaliado seu potencial combustível.

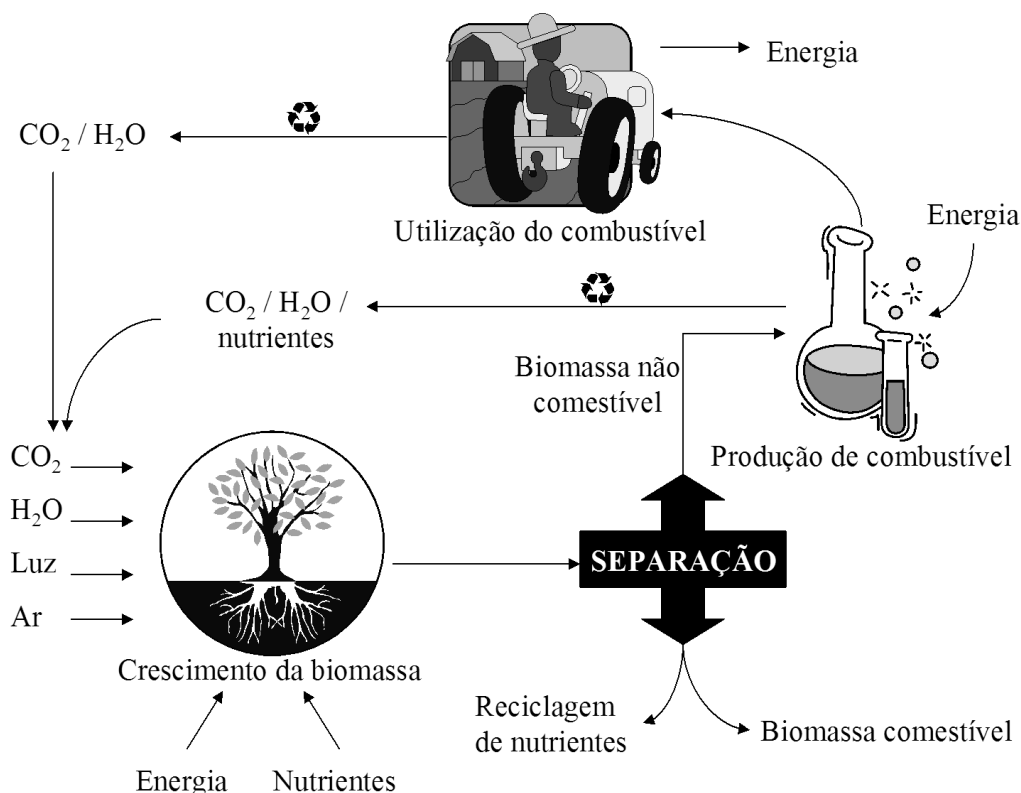
## 1.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Biomassa é definida como qualquer fonte de carbono fixo. Porém, o termo geralmente descreve material proveniente de plantas tais como: lenha, resíduos de madeira, colheitas agrícolas e os seus resíduos (BRIDGWATER *et al*, 2002). É uma importante fonte de energia para muitos países, mas suas formas tradicionais de uso, que envolvem o consumo não sustentável e de baixa eficiência de conversão, não se manterão por muito tempo. Nesse sentido, as perspectivas futuras para a biomassa estão voltadas para os vetores energéticos modernos: a eletricidade, os combustíveis líquidos e gasosos em substituição ao uso direto de combustíveis sólidos (carvão) (FAAIJ *et al*, 2005).

A biomassa é um dos muitos grupos de resíduos sólidos que são geradas principalmente na agricultura, silvicultura, alimentação e fabricação de papel. Seus constituintes, a princípio não são tóxicos, porém, se mal processada pode vir a ser um importante poluente em aterros e processos de incineração descontrolados (BRIDGWATER, 1999).

Considerada como a maior fonte renovável de energia (ÖZÇIMEN & KARAOSMANOGLU, 2004), a biomassa pode ser usada de forma sustentável (FAAIJ *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra que uma atividade de plantio associada a um esquema de manufatura, onde a água, o dióxido de carbono, a luz, o ar e os nutrientes contribuem para a produção sustentável de biocombustível gerando energia para veículos de transporte, assim como os alimentos são produzidos.

**Figura 1** - Produção sustentável de biocombustível em um sistema produção-conversão integrada de biomassa.



Fonte: HUBER *ET AL.*, 2006

Como representado na figura 1, o  $\text{CO}_2$  liberado durante o uso de biocombustíveis é consumido durante a fotossíntese para o crescimento das plantas e, portanto, não contribui para o aumento das emissões de gases de efeito estufa. Algumas metas, por exemplo, aquela estabelecida pela União Européia em 2011, indicando que cada país deve substituir 10% dos seus combustíveis por biocombustíveis até 2020. Tal situação causará impacto no cenário mundial, uma vez que isto implicará em programas específicos para cumprí-las. (BULUSHEV; ROSS, 2011).

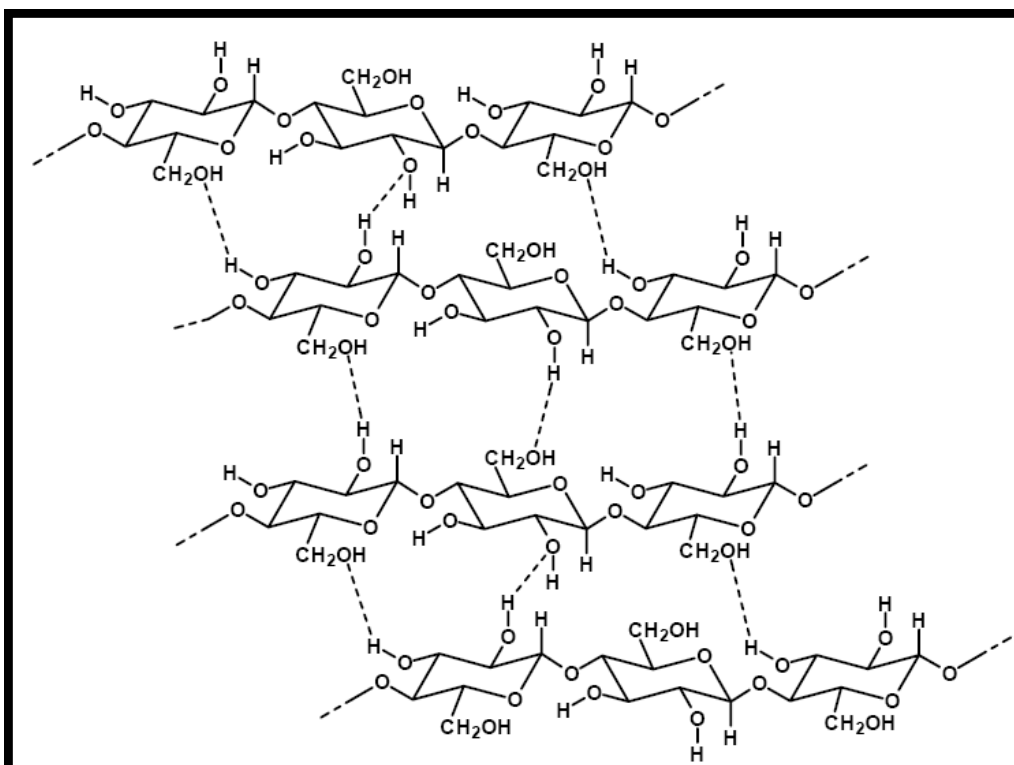
Com relação aos poluentes, derivados de enxofre e nitrogênio, que geram emissões de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , estas são muito baixas quando comparadas a qualquer outro combustível fóssil convencional (QI *et al.*, 2007). Os biocombustíveis, tais como biodiesel e bio-óleo geram significativamente menos emissão de gases de efeito estufa do que os combustíveis de origem fóssil (HUBER *et al.*, 2006), sendo assim, o uso de biomassa como fonte alternativa poderia então trazer benefícios ao ambiente (GOODRUM *et al.*, 2003). O ideal seria utilizar uma área de cultivo com alto rendimento e que

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

A biomassa lignocelulósica é uma mistura de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose (polímero cristalino de glucose); hemicelulose (polímero complexo amorfo, cujo maior componente é uma unidade monomérica de xilose); lignina (um polímero poliaromático não condensado de cadeia grande), pequenas quantidades de outras substâncias inorgânicas e frações de água (SAIDUR *et al.*, 2011). As frações de celulose, hemicelulose e lignina variam dependendo da fonte de biomassa (LÉDÉ, 1999).

A Celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7.000 e 10.000, é o principal componente da madeira, classificado como um homopolissacarídeo linear de  $\beta$ -D-glicopiranosose (Figura 2) (CARDOSO, 2004; RESENDE, 2003).

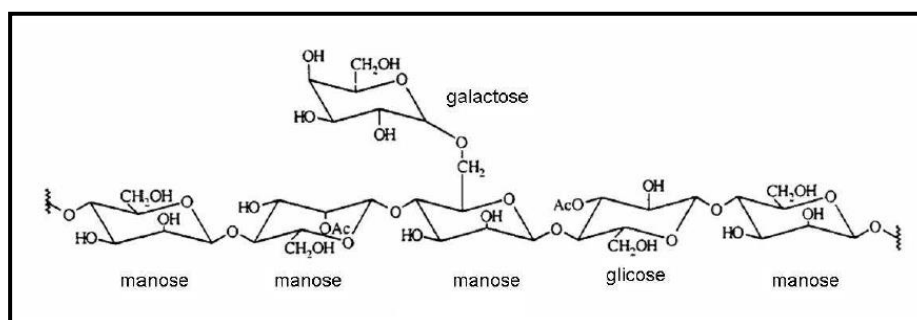
**Figura 2** - Estrutura celulósica da madeira de eucalipto, polímeros de glicose.



Fonte: CARDOSO, 2004.

A hemicelulose é um polímero de cadeia ramificada e amorfa baseado em hexoses, pentoses e ácido glicurônico. Possui baixo grau de polimerização (50 - 300) e são facilmente hidrolisáveis, classificada como heteropolissacarídeos. As estruturas que compõem a hemicelulose são mostradas na Figura 3 (CARDOSO, 2009; RESENDE, 2003).

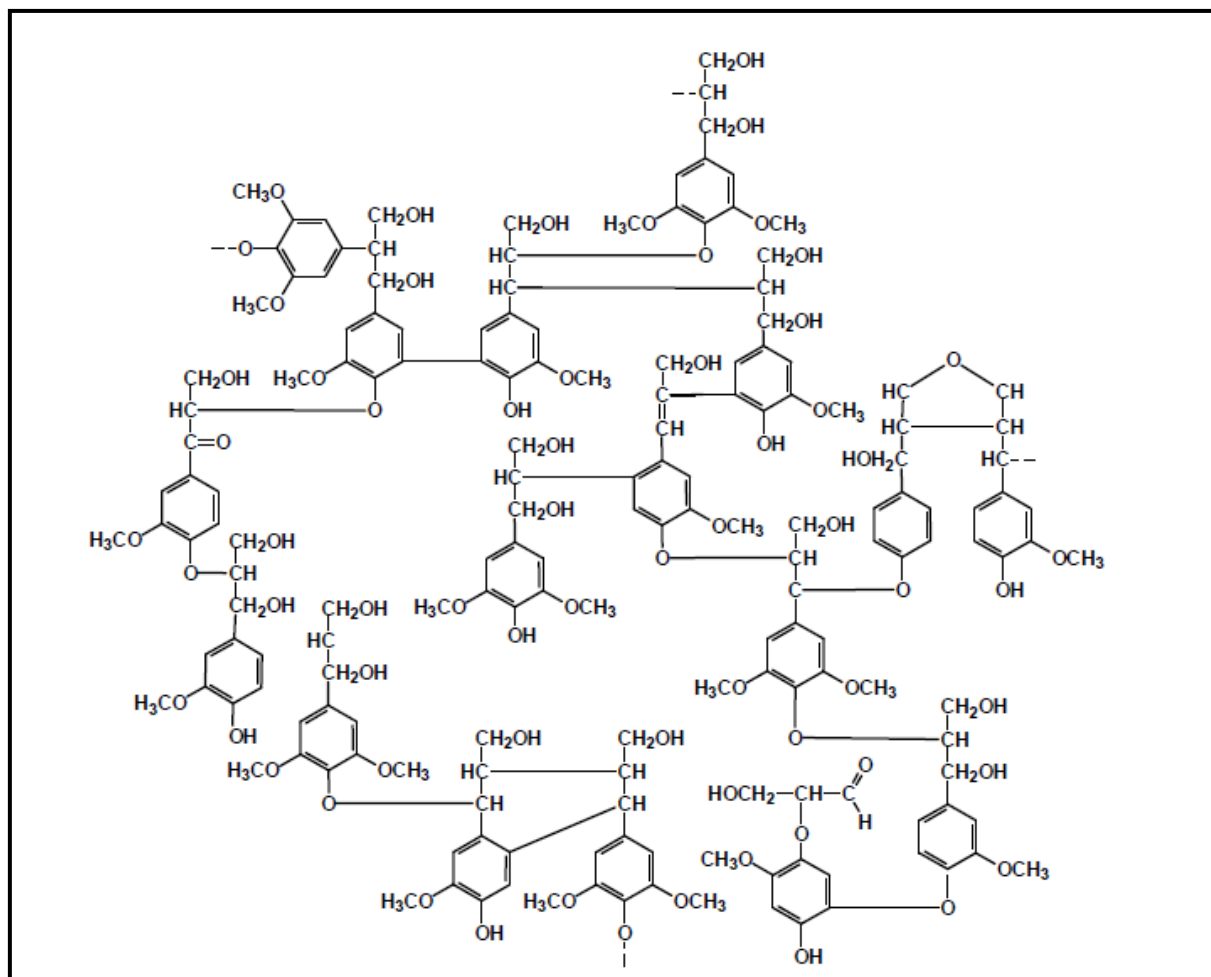
**Figura 3** - Estrutura da hemicelulose, polímero de polissacarídeos, constituente da hemicelulose.



Fonte: CARDOSO, 2009

A lignina é formada por polímeros fenólicos de alto peso molecular formado por diferentes ligações inter cruzadas e amorfos. Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química. A estrutura da lignina é mostrada na Figura 4 (CARDOSO, 2004; RESENDE, 2003).

**Figura 4** - Estrutura proposta para lignina de eucalipto.



Fonte: CARDOSO, 2009

A combinação entre celulose, hemicelulose e lignina é chamada de lignocelulose, a qual compreende cerca de metade da matéria vegetal produzida pela fotossíntese, e representa o mais abundante recurso orgânico renovável na terra. Celulose, hemicelulose e lignina são unidas fortemente por ligações químicas, covalentes ou não covalentes (SAIDUR *et al.*, 2011).

A biomassa lignocelulósica pode ser transformada em combustíveis por meio de diferentes processos de conversão, e seu uso como

fonte potencial de combustíveis, produtos químicos e de materiais deu um novo impulso à prática dessas conversões nas últimas décadas.

### 1.1.1 Conversão da Biomassa

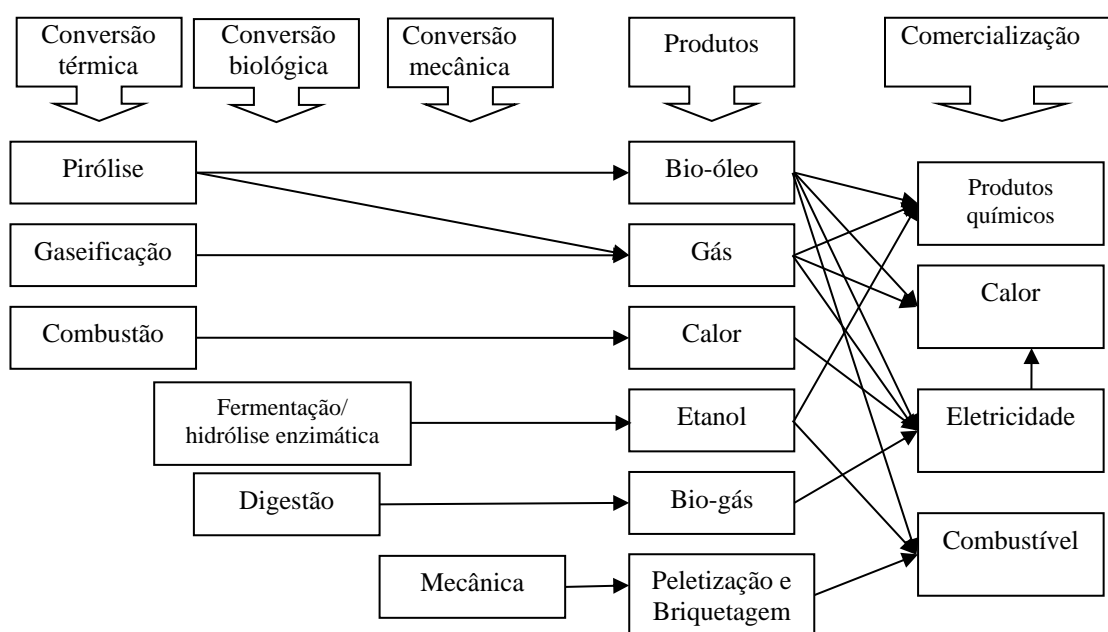
A biomassa lignocelulósica pode ser transformada em combustíveis por meio de diferentes processos de conversão (Figura 5), como: térmicos, biológicos e mecânicos ou físicos. Enquanto os biológicos são geralmente muito seletivos e produzem um pequeno número de produtos, enquanto que os processos de conversão térmica apresentam, em geral, um rendimento elevado de produtos complexos em tempos de reação muito curtos (BRIDGWATER, 2012).

Entre os processos de conversão termoquímicos se destacam aqueles que têm maior capacidade de transformação da biomassa em energia útil: a gaseificação, a combustão e a pirólise. A combustão é uma tecnologia comercial bem estabelecida com aplicações em países mais industrializados e em desenvolvimento e desenvolvimento está concentrada em resolver problemas ambientais (BRIDGWATER, 2012).

O processo de gaseificação tem sido praticado há muitos anos e, embora existam muitos exemplos de atividades pré-comerciais e de demonstração, ainda há surpreendentemente poucas bem-sucedidas unidades operacionais. É um processo realizado a temperaturas elevadas, acima de 800°C, com um longo tempo de residência (BRIDGWATER, 2006) gerando hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água através da combustão parcial (MOHAN *et al.*, 2006).

A pirólise é um processo termoquímico realizado na ausência de ar. Durante o processamento da biomassa, é possível controlar parâmetros como pressão e temperatura, para obter produtos diferentes e em estados físicos diferentes (gás, líquido e sólido) que podem ser aplicados de formas variadas no mercado, o produto líquido é denominado bio-óleo (BULUSHEV; ROSS, 2011).

**Figura 5 - Processos de conversão da biomassa, produtos e aplicação.**



Fonte: BRIDGWATER, 2012

Nos processos bioquímicos tem-se a produção de biogás pelo processo de digestão anaeróbica, e a produção de etanol pelo processo de fermentação alcoólica, ou via hidrólise enzimática (DERMIBAS & BALAT, 2006).

### 1.1.2 Pirólise Rápida

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

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

A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações C-C e na formação de ligações C-O. É um processo de oxi-

redução na qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para formar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos, entre outros (DIEBOLD e CZERNIK, 1997; ROCHA *et al.*, 2005).

Dependendo das condições operacionais da pirolise pode-se obter principalmente carvão vegetal, líquido ou gás. A reação realizada a taxas de aquecimento moderadas (aproximadamente 500 °C), os tempos de residência curtos dos gases (<2 s) e de temperatura rápida dos vapores é conhecida como pirólise rápida (FONTS *et al.*, 2012). Já o processo de aquecimento lento em longos períodos de tempo leva a um máximo de sólidos com quantias moderadas de subprodutos de óleo, sendo este o regime de pirólise lenta (ONAY e KOCKAR, 2003; CZERNIK e BRIDGWATER, 2004).

A escolha da configuração do reator é essencial, a fim de atender aos requisitos de pirólise rápida e maximizar a produção de líquido. Existem três tipos principais de tecnologias para a pirólise rápida: pirólise ablativa, de leito fluidizado, e de vácuo (BRIDGWATER, 1999). Leitos fluidizados (Figura 6) são as configurações mais populares devido à sua facilidade de operação. Hoje em dia somente plantas de leito fluido estão sendo usadas em escala comercial (FONTS *et al.*, 2012).

**Figura 6** - Planta de pirólise rápida em leito fluidizado: (A) reator; (B) saída de carvão; (C) saída do bio-óleo leve; (D) saída do bio-óleo pesado; (E) saída do gás.



As reações que ocorrem no processo de pirólise são muito complexas e a composição química do produto e os rendimentos do processo não são de todo conhecidos (FAAIJ *et al*, 2005), assim, estudos visando o aperfeiçoamento da pirólise rápida para produção de bio-óleo foram desenvolvidos apontando diversas metas. O objetivo principal, no entanto, tem sido a produção de hidrocarbonetos combustíveis (ADJAYE e BAKHSHI, 1995).

O líquido resultante do processo de pirólise da biomassa é tradicionalmente chamado de alcatrão pirolítico e recebeu o nome de bio-óleo. (FAAIJ *et al*, 2005).

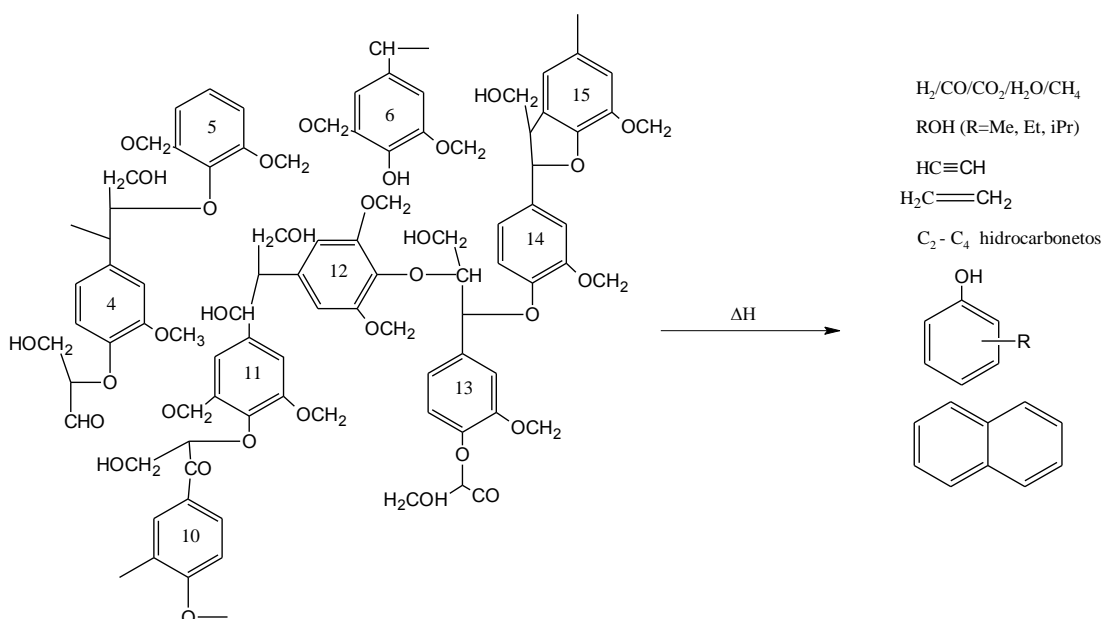
### 1.1.3 Bio-óleo de Pirólise

O produto pirolítico condensado é uma mistura complexa de compostos orgânicos, conhecidos por bio-óleo, é um líquido viscoso, parcialmente solúvel em água, que apresenta uma coloração marrom escura e um odor característico de fumaça (CORTEZ & LORA, 2006; GEORGES, 2011). É considerado uma mistura orgânica complexa, que contém em sua estrutura centenas de substâncias de diversos grupos químicos, possuindo uma fase aquosa ácida onde se encontram compostos como ácido acético e fórmico,

metanol, acetona, álcoois superiores, acetato de etila, acetaldeídos, fenóis e água (Gomes, 2010). Suas moléculas, devido às reações de despolimerização e fragmentação dos três constituintes básicos da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, possuem diferentes tamanhos.

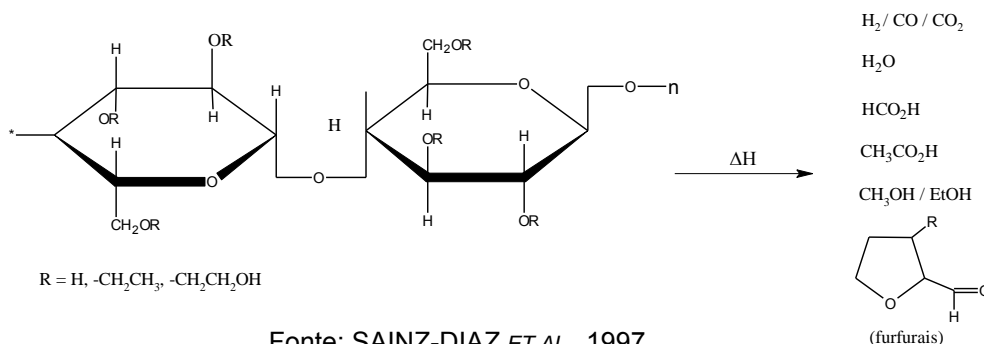
O bio-óleo apresenta elevada quantidade de água, ácidos e sólidos (OASMAA e MEIER, 2005). A formação de água e ácidos é atribuída à presença de componentes celulósicos da biomassa (MOHAN *et al.*, 2006), a pirólise da lignina, no entanto, geralmente leva a formação de produtos voláteis e resíduos sólidos (Figuras 7 e 8). Porém, a distribuição relativa dos produtos é dependente das condições do processo (SHARMA *et al.*, 2004). O conteúdo de água em bio-óleos varia em torno de 30% (m/m), o que influencia negativamente no armazenamento e utilização do bio-óleo, uma vez que reduz as taxas de combustão durante o processo, atrasa a ignição e impossibilita a emulsão com derivados de petróleo (LU *et al.*, 2009)

**Figura 7 -** Reação representativa da pirólise da lignina.



Fonte: SAINZ-DIAZ *ET AL.*, 1997

**Figura 8** - Reação representativa da pirólise dos componentes celulósicos da biomassa.



A presença de oxigênio na molécula de muitos dos componentes do bio-óleo é a primeira razão para as diferenças nas propriedades e no comportamento observado entre hidrocarbonetos combustíveis e óleos resultantes da pirólise de biomassa lignocelulósica (ADÃO, 2006).

O bio-óleo é solúvel em solventes polares, mas imiscível em hidrocarbonetos. É instável, podendo sofrer polimerização e condensação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e na presença de luz, resultando em um aumento de viscosidade e precipitação da fase aquosa (BRIDGWATER, 2003; ALMEIDA, 2008).

Os maiores problemas do uso do bio-óleo como fonte combustível é a baixa volatilidade, alta viscosidade, coqueificação e corrosividade (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). A presença da lignina em sua estrutura, que contruibui significadamente para a sua instabilidade, portanto, para melhorar a estabilidade e evitar o envelhecimento do bio-óleo, principalmente durante o armazenamento, evitando assim a obstrução de filtros ao utilizá-lo em motores que necessitam de temperaturas elevadas (acima de 100 °C), a lignina deve ser removida (JIANG *et al.*, 2010).

## 1.2 MISTURA DE FRAÇÕES DO BIO-ÓLEO COM ÓLEO COMBUSTÍVEL

Uma das adequações do bio-óleo na tentativa de substituir os combustíveis fósseis se dá através de uma mistura entre o próprio bio-óleo e o óleo combustível atualmente utilizado no mercado para motores estacionários.

Essa mistura ocorre devido à formação de emulsão constituída pelos dois fluidos imiscíveis, adicionando um agente ativo de superfície, que é capaz de estabilizar a fase dispersa na forma de gotículas, cujas dimensões variam tipicamente entre 300 e 400 nm a cerca de 10  $\mu\text{m}$ . Quando se deseja preparar uma emulsão, a escolha do método de emulsificação representa o fator-chave na obtenção de uma dispersão estável (CHIARAMONTI *et al.*, 2003).

Estudos anteriores como os de Chiaramonti e Ikura, ambos em 2003, nos mostram que a mistura entre bio-óleo e combustíveis derivados de petróleo não é homogênea sem a utilização de surfactantes e elevação da temperatura dos derivados de petróleo a aproximadamente 70 °C, devido a diferenças nas propriedades tais como presença de oxigênio e água intramolecular. Porém, os derivados do bio-óleo podem ser miscíveis com combustíveis fósseis, quando tratados como misturas específicas, pois frações com teores baixos de água e quantidades significativas de hidrocarbonetos e fenóis são solúveis com o óleo combustível utilizado em termelétricas.

## 2 OBJETIVOS

Otimizar bio-óleo de pirólise rápida da biomassa de *Eucalyptus globulus*, avaliando a possibilidade de uso do mesmo em mistura com o óleo combustível para usinas termoelétricas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Obter o bio-óleo de pirólise rápida com tecnologia BIOWARE;
- 2) Tratar o bio-óleo com a proposta de remover a lignina sem alterar seus componentes;
- 3) Reduzir o teor de água no bio-óleo e em suas frações para garantir as características de biocombustível;
- 4) Avaliar as possibilidades de adição dos derivados de bio-óleo no óleo combustível para utilização na geração de energia em termelétrica;
- 5) Realizar ensaios físico-químicos regulamentados com as misturas do bio-óleo com o óleo combustível.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

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

As características da biomassa lignocelulósica que deu origem ao bio-óleo utilizado neste trabalho experimental estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Valores de teor de umidade e tamanho de partículas da biomassa, fornecidos pela BLOWARE Tecnologia.

Parâmetros da biomassa	Valores
Tamanho de partícula (mm)	0,216
Teor de umidade (%)	8,11

O bio-óleo utilizado nesse trabalho foi produzido pela BLOWARE Tecnologia – Campinas, SP. A tecnologia do processo (MESA *et al.*, 2003) consiste num reator de leito fluidizado (areia) operando em regime de pirólise rápida (~ 500 °C), com capacidade de pirolisar até 10 Kg/h de biomassa (PPR - 10).

O óleo combustível utilizado para o preparo das emulsões foi o BPF (baixo ponto de fulgor) A1, disponibilizado pelo Mutirão do Petróleo – Londrina –PR. Óleo combustível A1 são os produzidos a partir de frações pesadas resultante do processo de craqueamento do petróleo e que são utilizados como fonte de energia em fornos, caldeiras e aquecedores, são constituídos de hidrocarbonetos e possuem uma elevada massa molecular representados pela família das parafinas, naftênicos e aromáticos. O boletim de conformidade deste óleo (Tabela 2), foi fornecido pela Petrobras.

**Tabela 2** - Boletim de Conformidade das especificações do óleo combustível A1.

Característica	Unidade	Resultado	Método
Densidade a 20-24°C	g/cm <sup>3</sup>	1,038	*NBR 7148
Teor de Enxofre	% (m/m)	0,9	**MB 902
Ponto de Fulgor	°C	71	*NBR 14598
Vanádio	mg/kg	34	***ASTM D 5863
Viscosidade cinemática	mm <sup>2</sup> /s	318	*NBR 10441
Água e sedimentos	% (v/v)	0,1	**MB 37

Obs. Todos os valores foram fornecidos pela Repar/Petrobras.

\*NBR – Norma Brasileira

\*\*MB – Método Brasileiro

\*\*\*ASTM - *American Society for Testing and Materials*

### 3.2 MÉTODOS

#### 3.2.1 Tamanho de Partícula da Biomassa de Eucalipto

A determinação do tamanho das partículas da biomassa do *Eucalyptus globulus* (Figura 9) foi realizada em triplicata de acordo com a ABNT NBR 248 (2003), na qual foi utilizada um conjunto de oito peneiras, variando de 0,088 até 2 mm de abertura da malha. Assim, dez gramas da biomassa foram colocados na peneira superior, de maior diâmetro de malha, e peneirados manualmente, até os menores grânulos de biomassa passarem para a peneira inferior, de menor diâmetro de malha. Em seguida a massa retida em cada peneira do conjunto foi pesada, em balança analítica, e a partir dessas massas foi possível calcular o diâmetro médio por meio de análise estatística, pelo método de *Sauter* (ALONSO *et.*, 2001).

**Figura 9** - Biomassa de *Eucalyptus globulus*.



**Fonte:** A AUTORA

### 3.2.2 Teor de Umidade da Biomassa de Eucalipto

O teor de umidade da biomassa de *Eucalyptus globulus* foi determinado por análise gravimétrica de acordo com a metodologia da ABNT NBR 14929 (2003) – Determinação do teor de umidade por secagem em estufa. Amostras em triplicatas foram pesadas (10 g) e levadas para uma estufa durante 1h a 105 °C. Após o resfriamento em temperatura ambiente a vácuo, as amostras foram novamente pesadas, obtendo um teor de umidade igual a 8,1 %.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV-SED) da Biomassa de Eucalipto

A microscopia eletrônica foi utilizada como ferramenta para a caracterização micro-estrutural da biomassa de eucalipto. As imagens foram obtidas através do equipamento FEI Quanta 200 da Oxford Instruments (Figura 10).

**Figura 10** - MEV – SED do laboratório de microscopia eletrônica e microanálise da Universidade Estadual de Londrina.



Fonte: A AUTORA

### 3.2.4 Processo de pirólise rápida da BIOWARE Tecnologia para produção de bio-óleo

O bio-óleo utilizado foi produzido na PPR-10 (Planta de Pirólise Rápida com capacidade para processar 10 kg/h). A empresa, BIOWARE Tecnologia encontra-se instalada em Campinas, SP. A tecnologia utiliza um reator de leito fluidizado atuando em regime de pirólise rápida, descrito por Rocha e Luengo (1998). Os parâmetros de operação da PPR-10 para obtenção do bio-óleo estão relacionados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros de operação da PPR-10 para obtenção do bio-óleo.

Parâmetros	Valores
Pressão no reator	7.3556 mmHg
Temperatura média do reator	521°C
Tempo de obtenção de gotícula no reator	10 a 25 $\mu$ s
Fluxo de ar no soprador	10 m <sup>3</sup> por hora

As características do bio-óleo obtido estão descritas na Tabela

4.

**Tabela 4 -** Parâmetros físico-químicos do bio-óleo produzido pela Bioware Tecnologia.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	-	3,0
Teor de Água	%(m/m)	4,8
Viscosidade a 20 °C	cSt	2052
Ponto de Fulgor	(°C)	89

### 3.2.5 Teor de Água no Bio-óleo

A determinação do teor de água no bio-óleo foi realizada através de um analisador de umidade no infravermelho, que trata-se de um método de secagem por penetração de calor na amostra.

O analisador de umidade da marca GEHAKA, modelo IV 2500 (Figura 11), utiliza de uma lâmpada de radiação no infravermelho (250 – 500 watts), cujo filamento desenvolve uma temperatura entre 2.000 a 2.500 K (700° C). A distância entre a lâmpada e a amostra é crítica e deve ser cerca de 10 cm para não haver decomposição da amostra. A espessura da amostra deve ficar entre 10 e 15 mm, o tempo de secagem varia de acordo com a amostra (20 minutos para produtos cárneos, 10 minutos para grãos, etc.). O peso da amostra deve variar entre 2,5 e 10 g dependendo do conteúdo de água. O equipamento por secagem no infravermelho possui também uma balança que fornece a leitura direta do conteúdo de umidade por diferença de peso (gravimetria) que foi igual a 4,1 %.

As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de análises de combustíveis da BIOPAR, Rolândia, PR.

**Figura 11 -** Analisador de umidade por infravermelho.



**Fonte:** A AUTORA

### 3.2.6 Absorção no Infravermelho do Bio-óleo

O bio-óleo foi liofilizado e analisado em equipamento Shimadzu FTIR-8300. O espectro de transmitância na região do infravermelho entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  foi obtido a partir de uma pastilha constituída de bio-óleo e KBr.

### 3.2.7 Destilação Fracionada do Bio-óleo

Foi utilizado um destilador (Figura 12) contendo uma coluna de aço inox e indicadores de temperatura (termopar), acoplados a um computador para o monitoramento de separação das frações do bio-óleo.

**Figura 12 -** Destilador de liga metálica desenvolvido pela BIOWARE Tecnologia.



**Fonte:** A AUTORA

O bio-óleo foi colocado na câmara de aquecimento do destilador (1), que contém um resistor. Na coluna de separação (2), parte superior, foi inserido um termopar. O condensador (3) recebe os vapores, cuja maior parte condensa e é recolhida na forma líquida no recipiente coletor (5); ou retidos no dispositivo para gases (4).

### 3.2.8 Teor de Água nas Frações Destiladas do Bio-óleo

O teor de água foi determinado pelo método descrito pela ABNT NBR 5758 (2010) – Determinação do teor de água — Método geral por reagente Karl Fischer, em medidor Karl Fischer da marca Quimis, modelo Q349-2 com eletrodo padrão de Platina da marca Quimis e modelo SK01.

### 3.2.9 Cromatografia Bidimensional em Fase Gasosa (CG×CG/TOFMS) das Frações do Bio-óleo

As análises via CG×CG foram realizadas em equipamento Pegasus 4D LECO, que consiste em um cromatógrafo da marca Agilent, e modelo 6890N equipado com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS), um amostrador automático Combi PAL e um modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de nitrogênio (LECO, St. Joseph, MI, EUA). O período de modulação utilizado foi de 9 seg; temperatura do modulador de 35 °C; energia de ionização de 70 eV; a faixa de massas dos íons adquiridos foi de 50-500 u com uma frequência de aquisição de dados de 100 Hz; voltagem do detector de -1574 v; temperatura da linha de transferência e do injetor de 280 °C; volume de injeção de 1 µL; modo de injeção 34 plit/splitless com uma razão de 34 plit de 1:10.

Foi utilizado um conjunto de colunas que apresenta na 1D uma DB-5 (5 % fenil-polidimetilsiloxano, PDMS) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme polimérico; e na 2D uma DB-17 (50 % fenil-polidimetilsiloxano, PDMS) de 1,84 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme polimérico. Foi utilizado 0,21 m desta coluna entre o forno da 2D e a linha de transferência.

A temperatura inicial do forno foi de 40 °C durante 5 minutos e elevada com taxa de aquecimento de 3 °C/min até 180 °C, posteriormente elevada com uma segunda taxa de aquecimento de 5 °C/min até 280 °C onde permaneceu durante 10 minutos. O Software utilizado na aquisição dos dados e processamento foi o Chromatoff versão 3.32, a biblioteca NIST 05 e os compostos foram identificados por comparação entre o espectro de massas obtido com os espectros de massas utilizados como referencia na biblioteca do instrumento. Foram considerados compostos com similaridade superior a 80 %.

Foram testados diferentes métodos de processamento, variando-se as larguras de pico na primeira e segunda dimensão. A escolha do melhor método de processamento foi baseada no menor número de picos desconhecidos registrados. O software fornece uma tabela de picos com 1000 componentes, onde é feita uma análise detalhada de cada um.

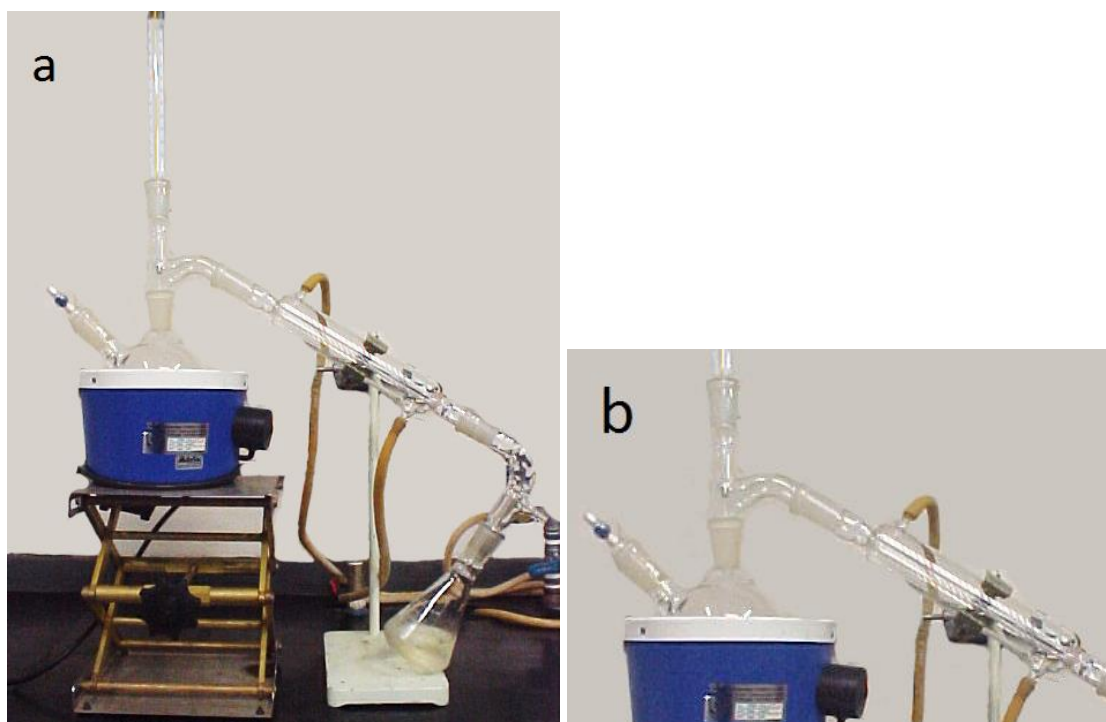
Os dados foram transferidos para o Microsoft Excel™, a fim de se obter uma classificação dos compostos identificados e os respectivos gráficos.

Esta análise foi realizada no Instituto de Química da UFRGS e fornecidas através da BIOWARE Tecnologia, Campinas, SP.

### 3.3 DESTILAÇÃO DA FRAÇÃO 6 DO BIO-ÓLEO RECOLHIDA ENTRE 240 E 260 °C

A fração 6 recolhida na faixa de temperatura entre 240 a 260 °C na destilação do bio-óleo, foi submetida a uma nova destilação, agora, em balão de fundo redondo (500 mL) acoplado, através de uma cabeça de destilação tipo torneira, a um condensador de Liebig (300 mm) conectado a um frasco coletor (Figura 13).

**Figura 13.** a) Sistema para destilação da fração 6 recolhida entre 240 e 260 °C do bio-óleo; b) coluna e condensador de vidro.



**Fonte:** A AUTORA

### 3.3.1 Fenóis Totais nas Sub-Frações Destiladas

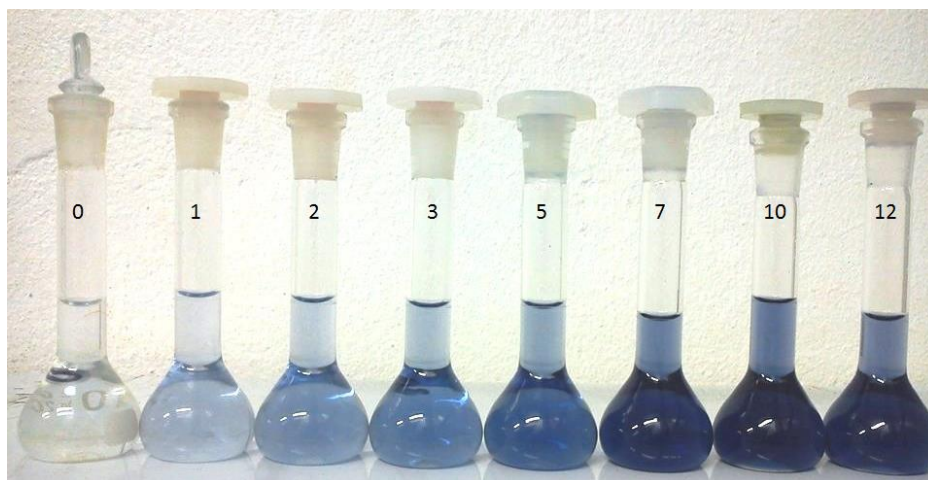
A determinação de fenóis totais presentes nas frações destiladas do bio-óleo foi realizada pelo método de Folin–Ciocalteu modificado (SOUSA, 2007).

Uma alíquota de 100 µL das frações destiladas foram agitadas em balão volumétrico de 10 mL, com 500 µL do reagente de Folin-Ciocalteu e 6 mL de água destilada durante 1 minuto. Em seguida, 2 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 15 % foram adicionados à mistura sob agitação durante 30 segundos. A solução teve seu volume completado a 10 mL com água destilada.

Após 2 h, a leitura da absorbância foi realizada a 756 nm.

Foi realizada uma curva de calibração utilizando-se soluções padrões de ácido gálico variando de 1 a 12 µg/mL (Figura 14).

**Figura 14** - Soluções de ácido-gálico (1 a 12  $\mu\text{g/mL}$ ) para a obtenção da curva de calibração.



**Fonte:** A AUTORA

### 3.4 PREPARO DE MISTURAS DO ÓLEO COMBUSTÍVEL COM A SUB-FRAÇÃO 5 DO BIO-ÓLEO RECOLHIDA ENTRE 180 E 220

O óleo combustível foi aquecido em um béquer a aproximadamente 60 °C (IKURA *et al.*, 2003). Em seguida foi adicionada a sub-fração derivada do bio-óleo em diferentes proporções: 50 %, 10 %, 5 % e 1 % em massa. A mistura foi obtida com auxílio de um misturador mecânico após 20 minutos com agitação de 800 rpm a 60 °C (Figura 15).

**Figura 15** - Preparo das misturas do óleo combustível com as sub-frações destiladas do bio-óleo entre 180 a 220.



**Fonte:** A AUTORA

### 3.4.1 Ensaios Físico-Químicos da Mistura

As análises físico-químicas foram realizadas de acordo com a Portaria ANP Nº 80/1999: ponto de fulgor, viscosidade cinemática e densidade específica, realizadas pelas metodologias determinadas pela ABNT.

#### 3.4.1.1 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor da amostra foi obtido de acordo com a ABNT NBR 7974 em equipamento da marca Petrodidática Tag fechado, modelo PD500 de operação manual (Figura 16).

**Figura 16** - Ponto de fulgor de vaso fechado.



**Fonte:** A AUTORA

#### 3.4.1.2 Viscosidade

A viscosidade das misturas de óleo combustível com as sub-frações do bio-óleo, foram realizadas de acordo com a ABNT MB 326 – Método de ensaio para determinação da viscosidade de produtos de petróleo no viscosímetro (Figura 17).

**Figura 17 - Viscosímetro Saybolt Universal.**



**Fonte:** A AUTORA

#### 3.4.1.3 Densidade específica

As densidades das misturas de óleo combustível com as sub-frações do bio-óleo foram realizados a temperatura de 20°C, comparativamente a densidade da água medida a 4°C. Assim, pesou-se o balão volumétrico de 100 mL vazio e zerou-se a balança, e em seguida o mesmo foi completado com 100 mL da mistura a 20 °C, e pesado novamente em balança analítica, obtendo-se o valor de densidade relativa da mistura, igual a 1,035 g/cm<sup>3</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Numa segunda etapa do trabalho foi avaliada a possibilidade de retirada da lignina não pirolisada do bio-óleo, mas não foi possível separar a lignina sem alterar as características físico-químicas do bio-óleo. A retirada da lignina poderia contribuir para a formação de emulsões estáveis com o óleo-combustível e para a qualidade do combustível comercial.

Por fim, o bio-óleo produzido pela BLOWARE Tecnologia, foi destilado e dessa destilação, foi retirada a última fração, obtida na faixa de temperatura de 240 a 260 °C. Essa fração foi novamente destilada, obtendo-se cinco sub-frações, que foram misturadas com o óleo combustível. Dentre as misturas, a única que formou emulsão estável, foi a que utilizou a sub-fração 5, obtida na faixa de temperatura de 180 a 220 °C. Essa mistura, então, foi submetida a análises físico-químicas sugeridas pela Portaria ANP Nº 80/1999, para avaliação de óleos combustíveis utilizados em termoelétricas.

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA COMO FONTE DO BIO-ÓLEO

As principais análises realizadas com a biomassa de *Eucalyptus globulus* foram análises micro-estrutural, granulométrica e teor de água.

#### 4.1.1 Micro-estrutura da Biomassa de Eucalipto

A biomassa de *Eucalyptus globulus* é composta por parede celular porosa, constituída pelos chamados vasos de xilema, isto é, uma grande concentração de vasos condutores que resultam na elevada porosidade

do tecido. A parede celular, denominada esclerênquima é considerada de grossa espessura.

Na microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV-SED) foram detectados os seguintes elementos químicos presentes na biomassa: carbono ©, oxigênio (O), cálcio (Ca), alumínio (Al), sódio (Na), silício (Si), potássio (K), ferro (Fe) e manganês (Mn). Foi possível obter os percentuais dos elementos presentes na biomassa (Tabela 5). Cerca de 46 % da biomassa é composta por Oxigênio e 53 % por Carbono, ou seja, majoritariamente (99 %) da biomassa é composta por oxigênio e carbono.

**Tabela 5 -** Porcentagem relativa de elementos químicos aparentes na biomassa de *Eucalyptus globulus*.

Elementos Químicos	% Relativa
Carbono	52,78 ± 0,16
Oxigênio	46,14 ± 0,16
Alumínio	0,82 ± 0,01
Sódio	0,12 ± 0,01
Silício	0,05 ± 0,01
Magnésio	0,04 ± 0,01
Cálcio	0,03 ± 0,01
Potássio	0,02 ± 0,01
Ferro	0,01 ± 0,01

#### 4.1.2 Tamanho das Partículas da Biomassa de Eucalipto

Conforme apresentado na Tabela 6, o diâmetro médio das partículas de biomassa de *Eucalyptus globulus* foi calculado através do método estatístico de *Sauter*, e o valor obtido foi de 0,216 mm.

**Tabela 6** - Análise do tamanho de partícula da biomassa de *Eucalyptus globulus*.

Abertura da peneira (mm)	Massa da biomassa (g)	$D_{pi}$ (mm)	$\Delta x_i$ (g)	$\Delta x_i / D_{pi}$	$D_s = 1 / (\sum \Delta x_i / D_{pi})$
$\geq 2$	0,121	$\geq 2$	0,002	0,001	
1	1,219	1,5	0,024	0,016	
0,707	3,896	0,8535	0,078	0,091	
0,5	8,99	0,6035	0,180	0,298	
0,354	6,594	0,427	0,132	0,309	
0,177	12,767	0,2655	0,256	0,963	
0,088	10,082	0,1325	0,202	1,524	
$< 0,088$	6,259	$< 0,088$	0,125	1,425	
<i>Total</i>	<i>49,929</i>	-	$\sum \Delta x_i = 1$	<i>4,628</i>	<i>0,216</i>

$D_{pi}$  - diâmetro médio característico (mm)

$\Delta x_i$  - fração mássica retida na peneira

$D_s$  - diâmetro médio ou diâmetro de *Sauter* (mm)

O tamanho de partículas influi diretamente no processo de termoconversão da biomassa lignocelulósica. O regime de aquecimento do sólido depende do método de aquecimento no reator e do tamanho das partículas a serem pirolisadas.

Segundo Rodrigues (2008), biomassa com diâmetros inferiores a 1 mm fazem com que não haja variação de umidade durante a pirólise, enquanto que biomassa com diâmetros maiores que 5 mm, o teor de umidade tem grande influência no processo de pirólise devido ao aumento da resistência de difusão de massa no reator, o que dificulta a difusão da água através da estrutura da biomassa, retardando o processo de pirólise. Enquanto partículas maiores implicam em menores taxas do coque, resíduo sólido da pirólise, devido à dificuldade de difusão do oxigênio da superfície para o centro de massa, ocorrendo um decaimento na temperatura. Assim, entende-se que a

pirólise rápida utilizando biomassa com partículas de 0,216 mm de diâmetro produz baixa concentração de coque.

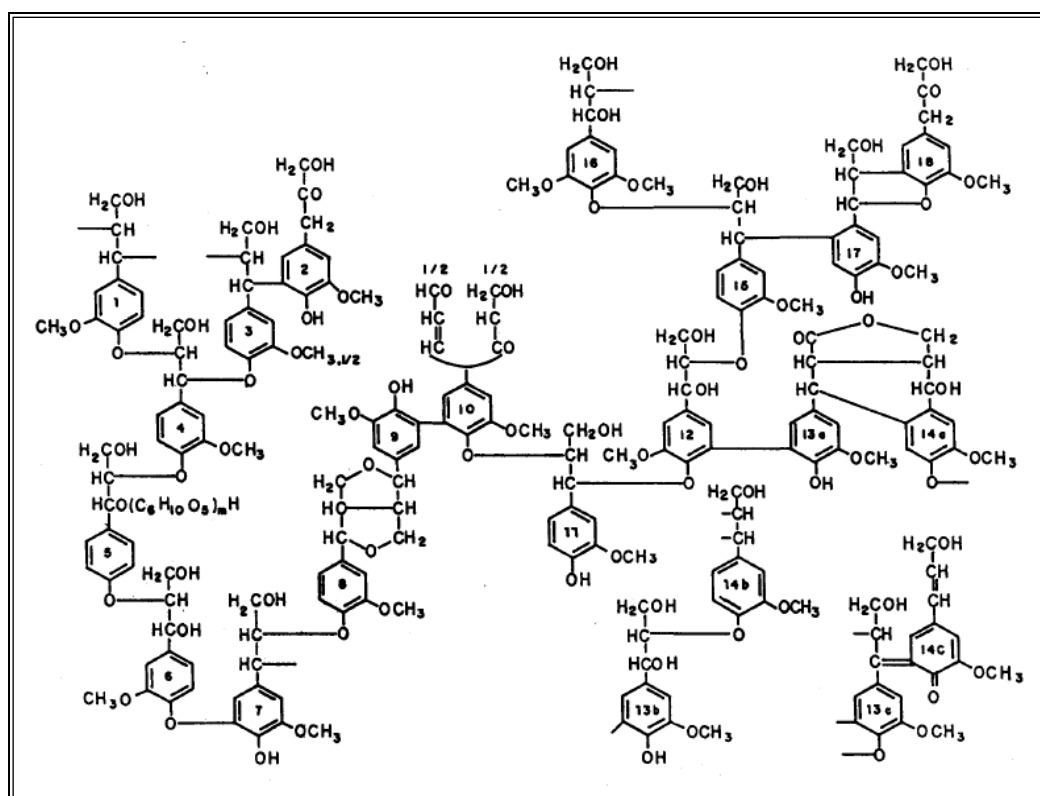
#### 4.2 COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO E DERIVADOS

O bio-óleo é uma mistura complexa de estruturas derivadas, principalmente da lignina (Figura 18), que são substâncias aromáticas, mono e polinucleares (Figura 19), de natureza fenólica e ácida (Figura 20), que se bem processadas, podem fragmentar-se, podendo ser fonte de fenol, bem como um aditivo para o diesel ou substitutivo do óleo combustível (SALIBA *et al.*, 2001).

A lignina possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia consideravelmente conforme a origem e o método utilizado para o seu isolamento, geralmente variando entre as temperaturas de 135 ~ 190°C, sendo influenciada pela umidade. Abaixo da temperatura o polímero apresenta as características de um vidro (rigidez, etc.). (JANES, 1969).

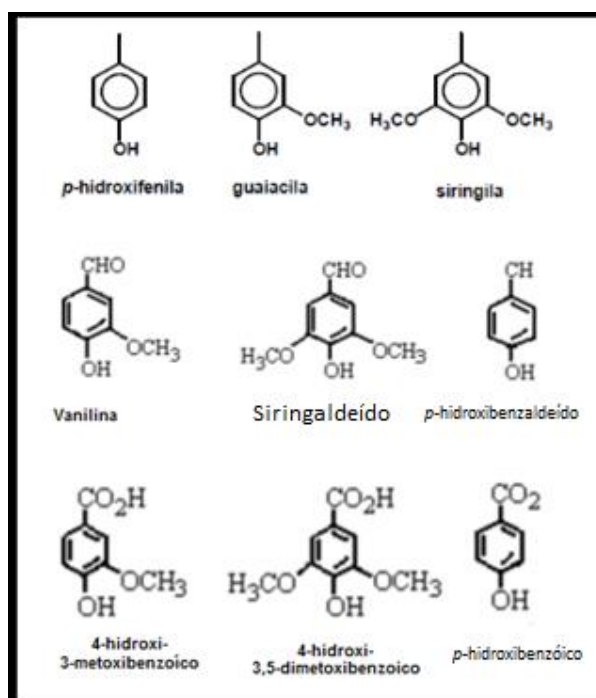
O material polimérico ao amolecer, frequentemente torna-se pegajoso e apresenta-se como um adesivo, tal fato é devido ao aumento da área de contato aliada à interdifusão das cadeias poliméricas, causadas pelo aumento do movimento molecular que se estabelece acima do ponto de transição vítrea. (JANES, 1969). Deste modo, é de se esperar que o comportamento adesivo da lignina varie conforme a temperatura, o que torna indispensável sua eliminação do bio-óleo, ou como proposto no presente trabalho, no qual a lignina sofre quebra de sua estrutura modificando-a de forma a não influenciar negativamente.

**Figura 18** - Esquema estrutural para a lignina da madeira moída de *Eucalyptus globulus*.



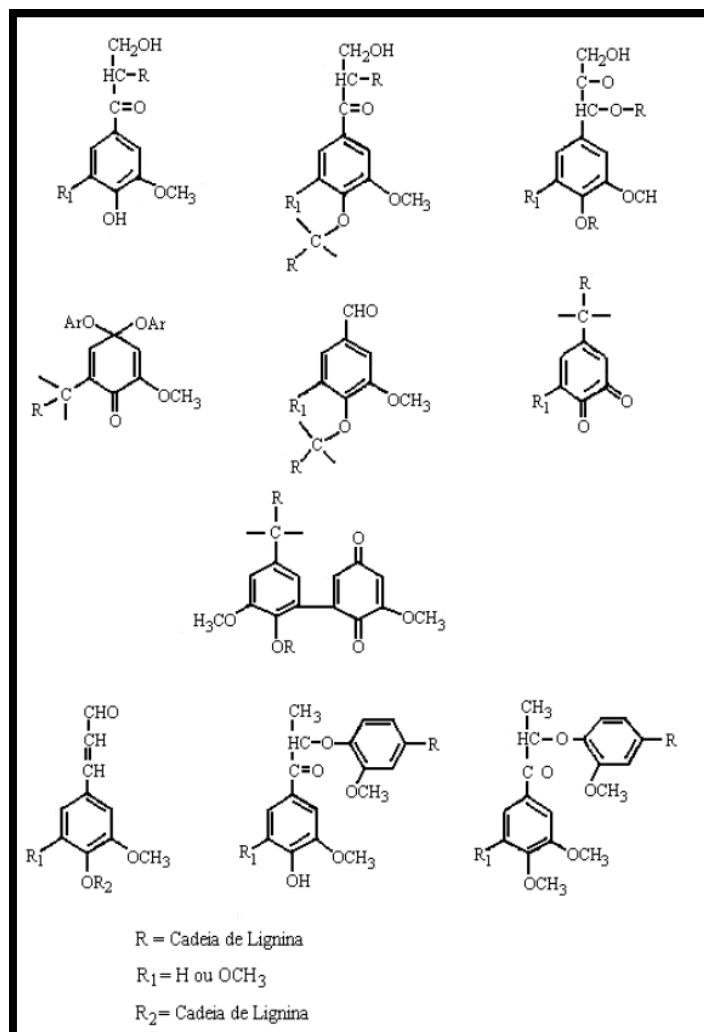
Fonte: PILÓ-VELOSO ET AL., 1993

**Figura 19** - Unidades ou espécies químicas constituintes da lignina.



Fonte: PILÓ-VELOSO ET AL., 1993

**Figura 20 -** Principais estruturas que apresentam carbonila, presentes na lignina.



Fonte: SALIBA ET AL., 2001

Como o bio-óleo é produto da pirólise de biomassa, consiste em diversos e numerosos componentes, tornando muito difícil a tarefa de qualificar e quantificar sua composição.

#### 4.2.1 Misturas do Bio-óleo com o Óleo Combustível A1

Alguns testes preliminares foram realizados com o bio-óleo, a fim de entender melhor muito do que já existe na literatura, como por exemplo, a dificuldade de emulsificação com outros combustíveis devido a sua polaridade decorrente da água presente em sua estrutura.

Foi avaliada a possibilidade de uso do bio-óleo em mistura com

o óleo combustível A1, porém, mesmo quando o bio-óleo foi utilizado em baixas concentrações (0,1 % v/v) não foram obtidas emulsões.

Ikura (2003) foi bem sucedido quando propôs o uso de tensoativos não iônicos na mistura entre diesel e bio-óleo por serem os mais propícios na formação de emulsões do tipo óleo em água (O/A). Assim, foram também utilizados tensoativos não iônicos como Span 80 e Tween 80, na tentativa da mistura entre bio-óleo e óleo combustível, porém nesse caso, também não contribuíram para uma mistura homogênea.

#### 4.2.2 Remoção da Lignina Presente no Bio-óleo

Devido a lignina possuir um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia geralmente entre as temperaturas de 135 ~ 190°C, sendo influenciada pela umidade presente. Abaixo dessa faixa de temperatura o polímero apresenta as características de um vidro (rigidez, etc.). (JANES, 1969)

O material polimérico ao amolecer, frequentemente torna-se pegajoso e apresenta-se como um adesivo, tal fato é devido ao aumento da área de contato aliada à interdifusão das cadeias poliméricas, causadas pelo aumento do movimento molecular que se estabelece acima do ponto de transição vítrea. (JANES, 1969). Deste modo, é de se esperar que o comportamento adesivo da lignina varie com a temperatura, o que torna indispensável sua extração do bio-óleo para que o mesmo possa ser utilizado como combustível em motores estacionários.

Assim, foram feitos testes preliminares na tentativa de retirar a lignina do bio-óleo, sem que este sofresse muitas alterações químicas em sua composição. Foi utilizado um método já patenteado (patente US 2645633 de 1949), que baseia-se em uma alteração de pH do meio com ácido (HCl) e base (NaOH), a fim de precipitar a lignina e separá-la da fase líquida através de centrifugação seguida de filtração à vácuo.

O método foi bastante eficaz para isolar a lignina, porém não foi possível obter o bio-óleo como desejado, devido a formação de alta quantidade de sal no processo de precipitação da lignina. Com isso, a metodologia para a retirada da lignina presente no bio-óleo foi descartada.

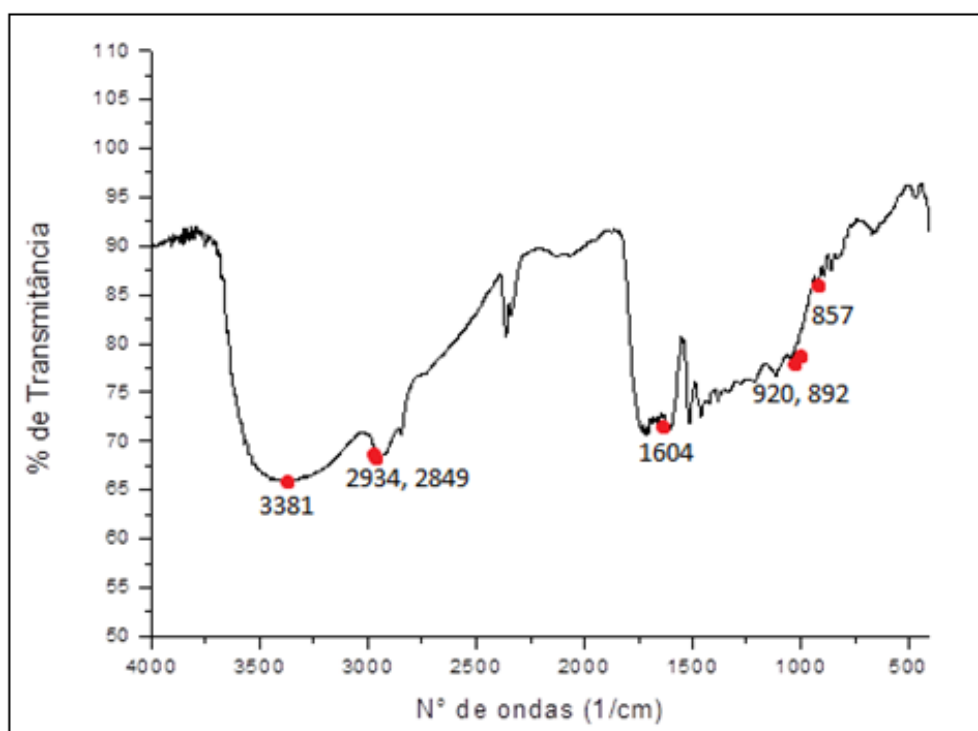
### 4.2.3 Análises Realizadas a Partir do Bio-óleo

O bio-óleo foi analisado por espectroscopia no infravermelho e teor de umidade.

#### 4.2.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

O espectro da Figura 21 apresenta bandas características de anéis aromáticos e grupos hidroxila, além da presença de grupos carbonila, correspondentes às cetonas, ésteres e éteres. Na Tabela 7, estão apresentados esses grupamentos.

**Figura 21** - Espectro de absorção no infravermelho do bio-óleo da biomassa de *Eucalyptus globulus*.



Fonte: A AUTORA

**Tabela 7** - Caracterização dos constituintes do bio-óleo por FT-IR.

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (literatura)	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) bio-óleo	Grupo característico	Classe de composto
3600-3300	3381	O-H	Fenóis, álcoois
3050-2800	2934, 2849	C-H	Alcanos
1667-1640	~1604	C=C	Aromáticos ou alcenos
915-650	920, 892, 857	C-H	Aromáticos

Fonte: SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000.

#### 4.2.3.2 Determinação do teor de água

O teor de água no bio-óleo foi de 4,1 %, valor considerado baixo, uma vez que bio-óleos citados na literatura apresentam teor de umidade acima de 22 %, atingindo às vezes, valores próximos a 40 % (CHIARAMONTI *et al.*, 2003). O baixo teor de umidade contribui para o aumento da viscosidade do bio-óleo, pois quanto maior o teor de umidade, menos viscoso torna-se o bio-óleo (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000), e quanto mais viscoso o bio-óleo, mais facilmente ocorre a polimerização, portanto o baixo teor de água presente no bio-óleo é favorável tanto para a viscosidade quanto para sua estabilidade.

#### 4.2.4 Destilação Fracionada do Bio-óleo

Devido aos milhares de componentes presentes no bio-óleo apresentarem pontos de ebulição muito próximos, foi utilizado um aparelho de destilação construído pela BIOWARE Tecnologia com possibilidade de atingir temperaturas superiores aquelas obtidas em um destilador convencional.

Foram submetidos a destilação, três litros de bio-óleo, e recolhidas seis frações com as características descritas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Faixa de destilação e volume recolhido das frações destiladas do bio-óleo.

Fração destilada	Faixa de temperatura (°C)	Volume recolhido (mL)
1	30 a 105	1676
2	105 a 115	434
3	115 a 130	165
4	130 a 200	161
5	200 a 240	153
6	240 a 260	156

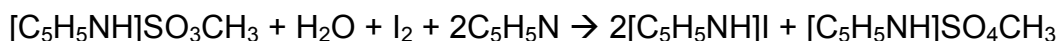
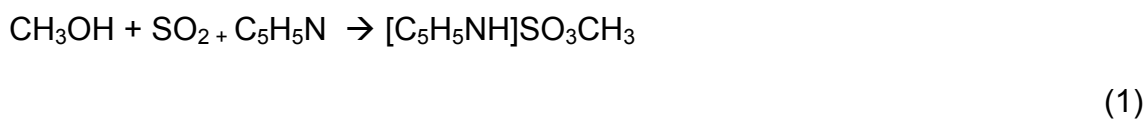
Considerando as faixas de temperatura nas quais foram obtidas cada uma das frações, estimou-se que a fração obtida na maior faixa de temperatura seria a mais interessante, devido à temperatura ser suficientemente superior à temperatura de ebulição da água, concentrando assim, menos quantidade de água, tornando-se a fração menos polar e mais adequada a mistura com óleo combustível. Através da análise dessas frações por Karl Fischer, foi possível confirmar esse resultado obtido.

#### 4.2.4.1 Teor de água nas frações destiladas do bio-óleo

A partir da destilação, foram 2745 mL distribuídos em 6 frações destiladas, o restante ficou distribuído entre sólidos, biomassa não convertida, e gás, não controlado pelo sistema de destilação. Foram realizadas análises de teor de água pelo método de Karl Fischer nas amostras retiradas em cada faixa de temperatura.

A análise 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, o qual consiste em uma mistura de iodo e dióxido de enxofre. O solvente utilizado para a titulação foi o metanol P.A. (pureza 99,8%). A reação da titulação,

proposta por Karl Fischer em 1935 (MENDHAN *et al.*, 2002), é mostrada na equação abaixo.



O metanol reage com o dióxido de enxofre formando um bissulfito, que é oxidado pelo iodo do reagente de Karl Fisher. A oxidação consome água, e se encerra quando a mesma é toda consumida, havendo uma mudança de cor. O teor de água nas amostras foram determinados através do volume de reagente de Karl Fischer consumido na titulação.

Os resultados de teor de água de cada fração destilada estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Teor de água presente nas frações destiladas do bio-óleo.

Fração destilada	Faixa de temperatura (°C)	Teor de água (%)
1	30 - 105	92
2	105 - 115	87
3	115 - 130	71
4	130 - 200	48
5	200 - 240	21
6	240 - 260	12

As três primeiras frações foram recolhidas próximas a temperatura de ebulição da água, sendo assim, já era de se esperar que o teor de água dessas amostras fossem os mais elevados, assim como o grande volume recolhido nas mesmas frações, uma vez que já se sabia da grande

quantidade de água presente no bio-óleo e liberada através das reações químicas de polimerização recorrentes no bio-óleo.

Apesar dos volumes das duas primeiras frações do bio-óleo recolhidas serem muito maiores do que os demais volumes das demais frações, elas apresentam um conteúdo energético muito menor, uma vez que apresentam elevado teor de água (92 e 87 %), ao contrário da fração 6 (240 - 260°C), que apresenta apenas 12 % de água em sua composição, sendo essa a fração com maior potencial energético, por possuir menor teor de água e maior concentração de alcanos e fenóis.

#### 4.2.4.2 Análise das frações do bio-óleo por cromatografia em fase gasosa

As frações obtidas na destilação fracionada do bio-óleo foram analisadas por cromatografia gasosa bidimensional no laboratório de cromatografia da UFRGS.

A partir dos cromatogramas foram obtidos gráficos apresentados nas figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27, onde foram registrados os percentuais dos principais componentes de cada fração do bio-óleo (1, 2, 3, 4, 5 e 6) recolhidas durante a destilação fracionada.

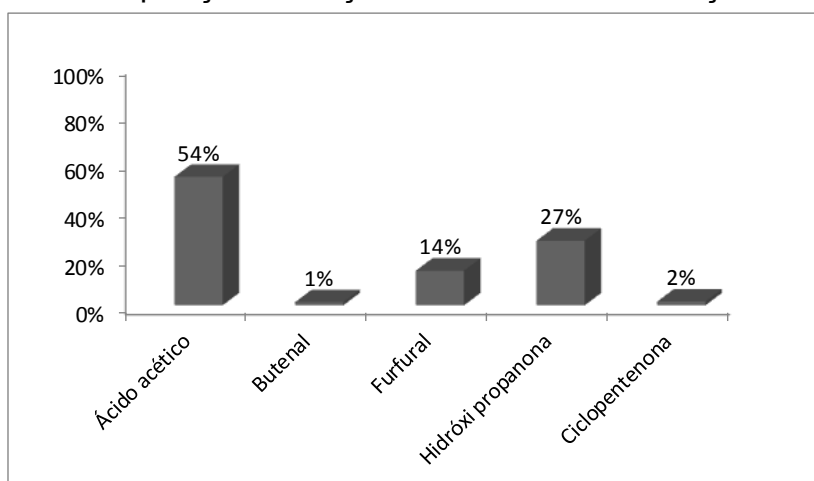
Os componentes das frações do bio-óleo foram genericamente classificados da seguinte forma: hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, anidridos, ésteres, éteres, cetonas e fenóis. As lactonas estão incluídas no grupo das cetonas.

Os componentes contendo dois grupos funcionais característicos foram agrupados, por exemplo, da seguinte maneira: hidróxi benzaldeído, classificado como aldeído; hidróxi hexanona, classificada como cetona; metoxi furano, classificado como éter. Os compostos cíclicos foram agrupados e denominados da seguinte forma: ramificações em cadeia longa foram desconsideradas levando em conta apenas o número total de carbono e hidrogênio. Exemplo: 2,3 dimetil hexanona, chamado simplesmente de octanona; 3 etil 2-pentanona, denominada heptanona, etc. As cadeias alquílicas em compostos cíclicos foram representadas por um C seguido de um índice numérico, indicando a quantidade de carbonos na cadeia lateral.

Exemplo: 2 metil 3 etil fenol, denominado fenol assim como o 1,2,3 trimetil fenol.

A partir dessa composição foi possível selecionar fração 6. (240 a 260 °C) devido às porcentagens elevadas e significativas de compostos com maior potencial combustível, como heptano e fenóis em suas composições.

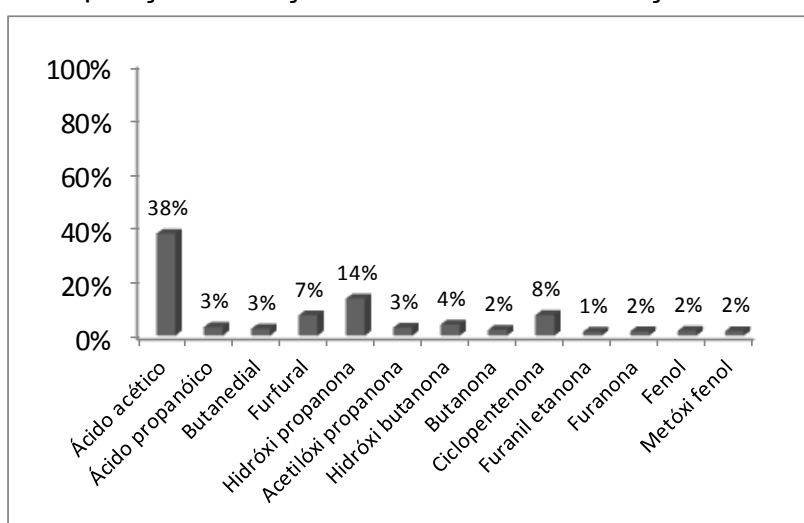
**Figura 22** - Composição da fração 1 recolhida na destilação do bio-óleo.



**Fonte:** A AUTORA

A partir da Figura 22, é possível observar que majoritariamente a fração um é composta por ácido acético, cerca de 29% são cetonas e 15% aldeídos, sendo que desses 15, 14% são furfurais, compostos orgânico heterocíclicos aromáticos e apenas 1% de butenal.

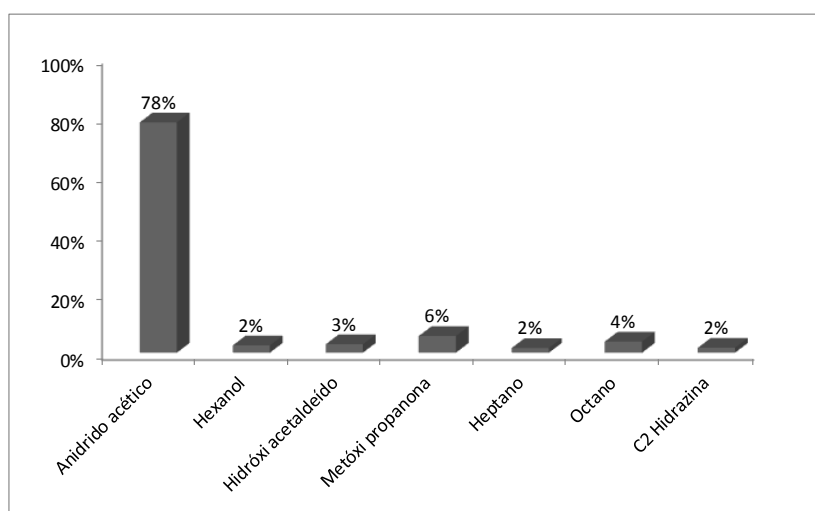
**Figura 23** - Composição da fração 2 recolhida na destilação do bio-óleo.



**Fonte:** A AUTORA

Conforme a Figura 23, a fração 2 possui mais variedades de grupamentos, sendo que ainda há maior proporção de ácido acético (38%) seguida das cetonas (34%), também aparecem os aldeídos (10%), sendo que 7% são furfurais, e pequenas quantidades de fenol (4%) e ácido propanoico (3%).

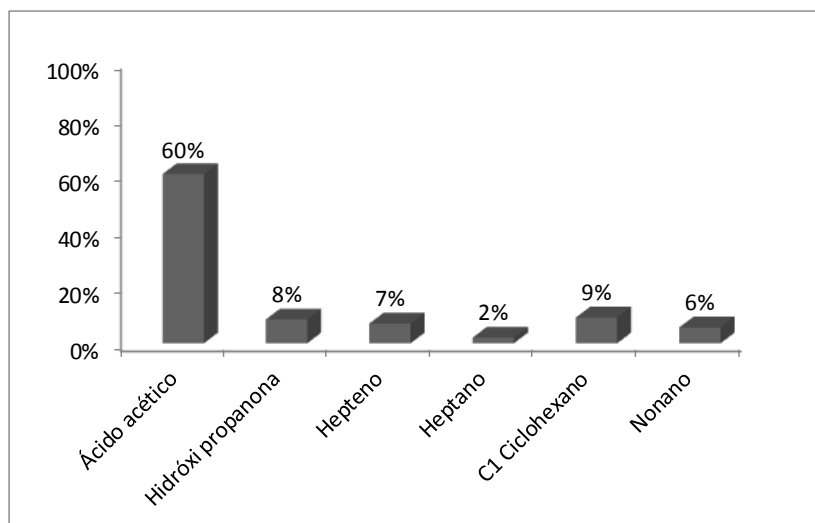
**Figura 24** - Composição da fração 3 recolhida na destilação do bio-óleo.



**Fonte:** A AUTORA

A fração 3 concentra 78% de anidrido acético, como apresentado na Figura 24, também é possível identificar proporções relativamente baixas de alcanos e cetonas (8%), aldeído (3%) e álcool (2%).

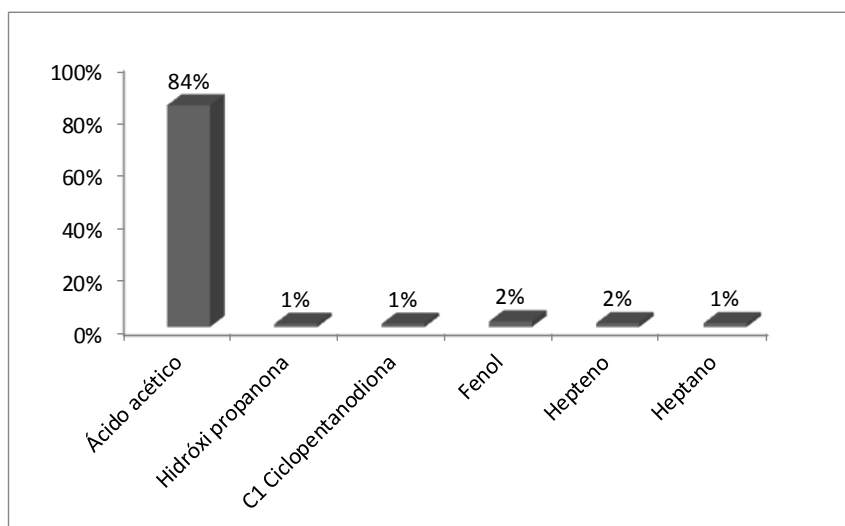
**Figura 25** - Composição da fração 4 recolhida na destilação do bio-óleo.



**Fonte:** A AUTORA

A fração 4 volta a ser constituída majoritariamente por ácido acético, 60%, seguida de 17% de alcanos, 8% de cetona, e 6% de alceno (hepteno), como apresenta a Figura 25.

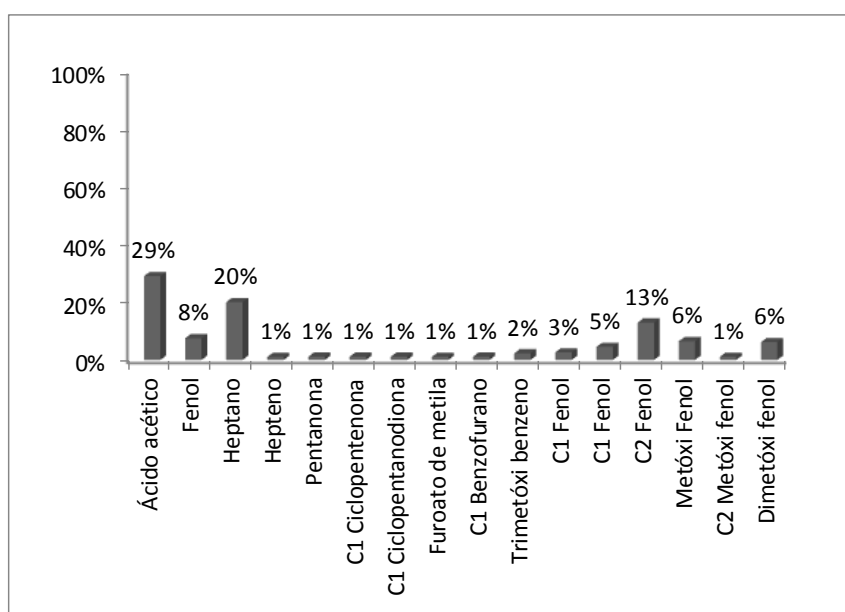
**Figura 26** - Composição da fração 5 recolhida na destilação do bio-óleo.



Fonte: A AUTORA

Com base na Figura 26, a fração 5 apresenta grande concentração de ácido acético, representando 84% de sua composição, seguida de 2% de fenol, hepteno e cetonas e apenas 1% de heptano.

**Figura 27** - Composição da fração 6 recolhida na destilação do bio-óleo.



Fonte: A AUTORA

Como é possível observar, a fração 6 obtida entre 240 e 260°C (Figura 27) é a que apresenta maior quantidade de fenóis (42%) e alcanos (20%), sabe-se que esses compostos são de potencial altamente combustíveis, assim somado isso ao baixo teor de água (12 %) foi possível selecionar essa amostra para uma nova destilação, na tentativa de eliminar ainda mais a água presente, e assim torná-la mais apolar, para melhor aproveitamento da amostra na mistura com o óleo combustível A1.

#### 4.3 DESTILAÇÃO DA FRAÇÃO 6 (240 A 260 °C) OBTIDA NA DESTILAÇÃO DO BIO-ÓLEO

Devido aos componentes detectados na fração 6, esta se tornou muito interessante a ser utilizada, então, foi submetida a uma nova destilação, para que fosse possível separar água, tornando a fração do bio-óleo menos polar, misturando-se com o óleo combustível.

Durante a destilação da fração 6 do bio-óleo, foram obtidas 5 sub-frações de diferentes tonalidades (Figura 28) nas seguintes faixas de temperatura: até 115 °C, de 115 a 130 °C; de 130 a 150 °C; de 150 a 180 °C; 180 a 220 °C.

**Figura 28** - Sub-frações obtidas a partir da destilação da fração 6 (240 a 260 °C) do bio-óleo.



**Fonte:** A AUTORA

Os volumes obtidos foram variados para cada sub-fração conforme mostra a Tabela 10.

**Tabela 10** - Faixa de obtenção e volume recolhido das sub-frações destiladas da fração 6 (240 a 260 °C).

Sub-Fração	Faixa de Temperatura (°C)	Volume obtido (mL)
1	Até 115	60
2	115 a 130	26
3	130 a 150	17
4	150 a 180	23
5	180 a 220	25

A partir das faixas de temperatura, novamente a última fração recolhida, 5, possivelmente seria a fração com menor teor de água, assim, para confirmar e quantificar, as sub-frações foram submetidas a análises de Karl Fischer. Em seguida também foram realizadas análises de determinação de fenóis totais, para avaliar a possibilidade de mistura das sub-frações com o óleo combustível.

#### 4.3.1 Teor de Água nas Sub-frações

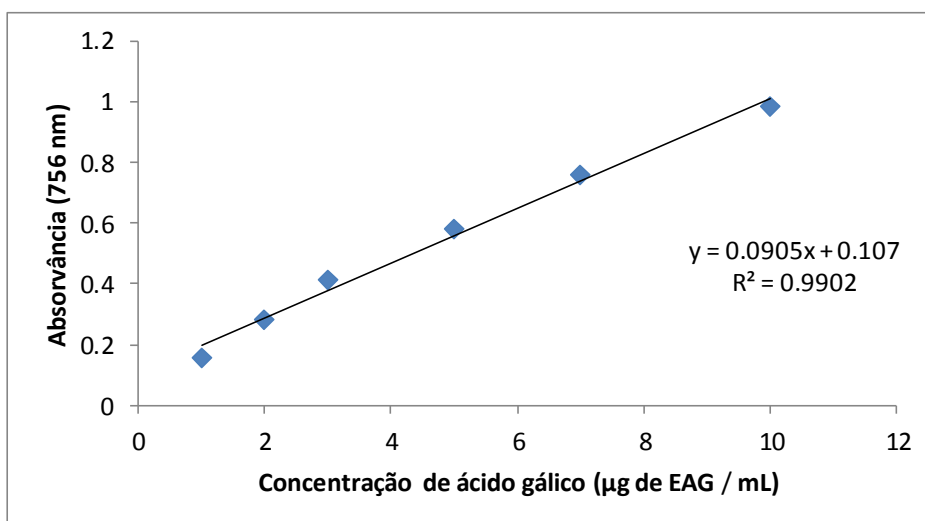
As sub-frações destiladas do bio-óleo foram analisadas quanto ao teor de água pelo método de Karl Fischer, a fim de selecionar a amostra que apresentasse a menor quantidade de água em sua composição. Os resultados obtidos nas análises encontram-se na Tabela 11.

**Tabela 11** - Teor de água presente nas sub-frações destiladas a partir da fração 6 (240 a 260 °C).

Sub-fração destilada da fração 6	Faixa de temperatura (°C)	Teor de água (%)
1	Até 115	72,1
2	115 a 130	45,7
3	130 a 150	17,7
4	150 a 180	11,9
5	180 a 220	2,1



**Figura 30** - Curva de calibração para determinação de fenóis totais.



**Fonte:** A AUTORA

Apenas duas amostras apresentaram presença de fenóis através desta análise, as sub-frações 4 e 5.

A sub-fração 5 precisou ser diluída na proporção de 1:100, ambas as amostras tiveram suas absorvâncias obtidas em triplicata com uma média de 0,126 para a sub-fração 4 e 0,238 em 756 nm para a sub-fração 5, assim substituindo-se na equação 1, foi possível calcular a concentração de fenóis totais presentes nas amostras:

$$Y = 0,0905x + 0,107 \quad (2)$$

Cálculo da sub-fração 4:  $0,126 = 0,0905x + 0,107 \rightarrow x = 1,29$  µg de EAG / mL.

Cálculo da sub-fração 5:  $0,238 = 0,0905x + 0,107 \rightarrow x = 2,52$  µg de EAG / mL. Considerando a diluição em 100 vezes, pode-se calcular que a concentração de fenólicos totais na sub-fração 5 é de 0,252 mg de EAG / mL.

Sendo assim, é possível confirmar a presença de maior concentração de fenóis na sub-fração 5, o que a torna, dentre as outras frações obtidas, a mais interessante devido a presença de fenóis.

No entanto, o reagente de Folin-Ciocalteu não é específico para grupos fenólicos sofrendo interferências de outras substâncias redutoras

presentes na amostra, tais como ácido ascórbico e açúcares redutores, superestimando os valores. Porém nas análises cromatográficas realizadas anteriormente com a fração a ser destilada para obtenção da sub-fração 5, não foram detectados açúcares ou ácido ascórbicos, tornando a análise com uma precisão relativamente alta.

#### 4.3.3 Mistura do Óleo Combustível com a Sub-fração 5 (180 a 220 °C)

A partir dessas análises, a sub-fração 5 foi a que apresentou menor quantidade de água (2,1 %) e maior quantidade de fenóis, sendo ela a de maior potencial combustível.

Assim foi preparada a emulsão da sub-fração 5 com o óleo combustível, da seguinte maneira; primeiramente foi aquecido o óleo combustível a 70 graus para que a viscosidade do óleo ficasse próxima a da sub-fração 5, em seguida, sob agitação mecânica à 800 rpm foi adicionada a sub-fração 5. As misturas 1, 2, 3, 4 e 5 foram feitas em diferentes proporções (Tabela 12).

**Tabela 12** - Composição e estabilidade de emulsão.

Mistura	Massa de óleo Combustível (g)	Massa da sub fração 5 (g)	Formação de emulsão estável visível
1	99	1	Sim
2	95	5	Sim
3	90	10	Sim
4	75	25	Não
5	50	50	Não

As amostras que formaram emulsão foram levadas para análise de densidade, ponto de fulgor e viscosidade (Tabela 13), para que assim pudessem ser comparadas aos parâmetros de óleo combustível utilizado em termelétricas, e avaliado sua utilização como combustível alternativo ao óleo combustível puro.

#### 4.3.4 Análises Físico-Químicas da Mistura

Os combustíveis comerciais são todos certificados pela Portaria ANP n°80, para que seus valores limites sejam obedecidos. Sendo assim, formada a mistura de bio-óleo com o óleo combustível, a mistura foi submetida a ensaios de densidade, ponto de fulgor e viscosidade cinemática, para que pudessem ser comparados aos limites especificados para o óleo combustível A1 componente majoritário utilizado nas misturas.

**Tabela 13** - Densidade, ponto de fulgor e viscosidade cinemática obtida a partir emulsões estáveis e do óleo combustível.

% de Óleo combustível A1 (m/m)	% da sub-fração 5 (m/m)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de Fulgor (°C)	Viscosidade cinemática a 60°C mm <sup>2</sup> /s (cSt)
99	1	1,037	75	305,2
95	5	1,037	61	287,1
90	10	1,034	43	258,8
100	0	1,038	82	320,3
ANP n°80 de 1999		Nda	66 Mín.	620 Máx.

A partir dos resultados, foi possível observar que apenas a emulsão contendo 1% da sub-fração 5 atende à regulamentação da Portaria ANP N° 80/1999, pois o ponto de fulgor das demais amostras estão abaixo do regulamentado. Porém ambas as viscosidades estão dentro do estabelecido pelas normas.

##### 4.3.4.1 Ponto de fulgor das misturas do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C)

O ponto de fulgor é a indicação da temperatura máxima em que o produto pode ser armazenado e manuseado sem risco de incêndio, é a propriedade que indica a capacidade de ignição do óleo combustível e a segurança no manuseio.

Define-se como ponto de fulgor, a menor temperatura na qual o produto se vaporiza em quantidades suficientes para formar uma mistura com o ar, capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma centelha, ou uma chama sobre a mesma.

Sabe-se que o óleo combustível é aquecido para facilitar o deslocamento até os equipamentos de queima, devido a sua alta viscosidade, sendo assim, os valores de ponto de fulgor abaixo do estabelecido pela Portaria ANP Nº 80/1999, apresentariam riscos devido aos vapores inflamáveis no ambiente. Porém, sabendo-se que com a adição da sub-fração 5 o combustível se torna menos viscoso e portanto com maior facilidade de manuseio e deslocamento, uma nova logística de deslocamento até os equipamentos de queima pode ser estabelecida para que seu manuseio seja realizado com temperaturas mais brandas, assim os riscos ocasionados pelo ponto de fulgor abaixo do estabelecido seriam praticamente eliminados, podendo assim utilizar as misturas de óleo combustível com a sub-fração 5.

#### 4.3.4.2 Viscosidade da mistura do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C)

A viscosidade do combustível é altamente significativa para o óleo combustível, porque indica a facilidade com que o produto flui, é bombeado e é atomizado. É importante para o estabelecimento das condições de preaquecimento nas instalações industriais, para obter boa atomização e permitir o bombeio.

Essa característica mede a resistência ao escoamento e está correlacionada com a consistência do óleo combustível. Quanto maior a viscosidade, mais consistente é o óleo e maiores as dificuldades de bombeio, manuseio e as pulverizações nos bicos queimadores industriais. A pulverização do óleo no bico queimador, também é chamada de atomização. A adição da sub-fração 5 nesse sentido foi muito positiva, uma vez que diminuiu a viscosidade do óleo combustível.

A unidade de viscosidade cinemática, medida pela norma ASTM D 445, é o centistoke (cSt), que é igual a mm<sup>2</sup>/s. Outras unidades estão em uso como, por exemplo, a viscosidade Saybolt Furol a 50°C (SSF). Quanto

maior a viscosidade, maior deve ser a temperatura de aquecimento para o seu manuseio, pois a viscosidade reduz-se com o aumento da temperatura. O óleo combustível deve ser aquecido a uma temperatura ideal para a viscosidade atingir valores entre 15 a 40 mm<sup>2</sup>/s no momento da queima, de acordo com o modelo do queimador. Os fabricantes desses equipamentos fornecem essa informação.

Assim, pode-se concluir que os valores obtidos pelas emulsões formadas estão dentro do que estabelece a portaria e por sua vez são mais vantajosos do que os valores do próprio óleo combustível, uma vez que apresentam viscosidades menores, ou seja, tem um melhor poder de escoamento, assim para o momento da queima seria necessário atingir uma temperatura menor.

#### 4.3.4.3 Densidade relativa da mistura do óleo combustível com a sub-fração 5 (180 a 220 °C)

A densidade relativa é a relação entre a massa específica do produto a 20°C e a massa específica da água a 4°C. Como dado isolado, essa característica é usada para fins de faturamento para a conversão dos volumes transferidos nas vendas em massa. A propriedade também é usada para o cálculo do Poder Calorífico do óleo combustível e dessa forma calcular o consumo e a eficiência do produto nos equipamentos onde ele é consumido. A densidade específica da única mistura estável, foi de 1,035 g/cm<sup>3</sup>, o que representa que não há alteração significativa no poder calorífico da amostra, uma vez que não há alteração na densidade do óleo combustível A1 (1,038 g/cm<sup>3</sup>).

## 5 CONCLUSÃO

Através da planta de pirólise rápida instalada na Bioware tecnologia, foi possível obter o bio-óleo de eucalipto.

Após a produção do bio-óleo, foi verificada a impossibilidade de processá-lo a fim de retirar a lignina presente, dificultando a utilização como combustível devido a instabilidade desse polímero. Porém foi proposta uma destilação como método alternativo, para remover compostos de interesse (derivados de óleo combustível), com essa destilação, foi possível separar frações com potencial energético o suficiente para ser utilizada como combustível.

Os derivados do óleo combustível foram obtidos após realizadas 2 destilações, de forma a destilar primeiro o bio-óleo pirolítico, do qual foram recolhidas seis frações, e em seguida destilar a última fração obtida na faixa de temperatura de 240 a 260 °C, desta, foram recolhidas outras cinco sub-frações, a sub-fração 5, recolhida entre 180 e 220 °C apresentou menor teor de água, 2,1%, e ao ser adicionada ao óleo combustível formou emulsão estável em três das proporções testadas, 10%, 5% e 1%.

As emulsões estáveis formadas pela sub-fração 5 do bio-óleo em mistura com o óleo combustível A1 apresentou alguns parâmetros físico-químicos importantes, como a baixa viscosidade (em relação ao combustível A1) e a ausência de enxofre, características essas que o tornaria tal emulsão uma fonte mais limpa e mais fácil de ser manuseada, sem a necessidade de aquecimento para melhor fluidez.

Contudo, os valores correspondentes ao ponto de fulgor das emulsões estáveis, foram de 75, 61 e 43 °C, apresentando-se reduzidos em relação a este valor para o combustível fóssil, de 82 °C, o tornando um pouco mais perigoso seu manuseio.

Com isso, um estudo mais aprofundado a fim de aumentar o ponto de fulgor, e o potencial energético dessas emulsões poderia tornar os derivados de bio-óleo uma fonte alternativa e viável para “misturar” ao combustível e talvez futuramente substituí-lo.

## REFERÊNCIAS

ADÃO, Daniele Cristina. **AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIO-ÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEL COMO ADITIVO PARA COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS**. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química dos Recursos Naturais, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

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

ALMEIDA, S.R.; **PIRÓLISE RÁPIDA DE CASCA DE ARROZ: ESTUDO DE PARÂMETROS E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS** (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR - NM - 248. Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, p. 6, 2003.

\_\_\_\_\_. NBR - 7148: **Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro**. Rio de Janeiro, p. 8, 2001.

\_\_\_\_\_. NBR - 14498: **Produtos de petróleo - Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens**. Rio de Janeiro, p. 15, 2007..

\_\_\_\_\_. NBR - 10441: **Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica**. Rio de Janeiro, p. 19, 2007.

\_\_\_\_\_. MB-37/75 - **Determinação de água em petróleo e outros materiais betuminosos**. Rio de Janeiro, p. 19, 1975.

\_\_\_\_\_. MB-902 - **Determinação de enxofre em produtos de petróleo - Método de alta temperatura**. Rio de Janeiro, p. 19, 1975.

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

BRIDGWATER, A. V.; Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass; **Chemical Engineering Journal**, 91, p 87 – 102, 2003

\_\_\_\_\_. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1–2, p. 3-22, 1999.

\_\_\_\_\_. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, n. 0, p. 68-94, 2012.

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

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

BULUSHEV, D. A.; ROSS, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, v. 171, n. 1, p. 1-13, 2011.

CARDOSO, André de Lima. **BIORREFINARIA: INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICO, FERMENTATIVO E TÉRMICO PARA O APROVEITAMENTO DE SERRAGEM DE EUCALIPTO**. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

CARDOSO, André de Lima. **PIRÓLISE LENTA DE SERRAGEM DE EUCALIPTO PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E CARVÃO**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Mariana, 2004.

CHIARAMONTI, D.; BONINI, M.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A. V.; GRIMM, H. P.; SOLDAINI, I.; WEBSTER, A.; BAGLIONI, P. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines – Part 1: emulsion production. *Biomass and Bioenergy*, 25, p.85-99, 2003.

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

CORTEZ, L. A.B; LORA, E. S.; **Biomassa para Energia**; Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 2006.

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

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

FAAIJ, A.; WALTER, A.; BAUEN, A.; BEZZON, G.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, J. R. CRAIG, K. R.; OVEREND, R. P.; BAIN, R. L. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia de Biomassa. In: ROSILLE-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 339-411, 2005.

FONTS, I. et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2781-2805, 2012.

GEORGES, L.P.F.C.; **AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DE EFICIÊNCIA DE ANTIOXIDANTES NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL DE MAMONA** (Dissertação de Mestrado); Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2011.

GOMES, M.S.; **Produção de Bio-óleo através do Processo Termoquímico de Pirólise** (Trabalho de conclusão de curso); Faculdade de Tecnologia de Araçatuba – FAAP, Araçatuba, SP, 2010.

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

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

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

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 3, p. 221-232, 2003.

JANES, R.L. - The Chemistry of Wood and Fibres. In: **The Pulping of Wood**. Joint Textbook Committee of the Paper Industry. Second edition, Vol. I. McGrawHill Book Company. New York. 1969.

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

LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X.-F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376-1383, 2009.

JIANG, X.; ELLIS, N.; ZHONG, Z. Characterization of Pyrolytic Lignin Extracted from Bio-oil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 1018-1022, 2010.

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

MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**, 6 ed., Rio de Janeiro – RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L.A., BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L.E.. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para

transformar biomassa em energia limpa. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 4, p. 32-36, 2003.

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

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**. São Paulo, v. 34, n. 2, p. 279-283, 2011.

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

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

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

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

PELÁEZ-SAMANIEGO, Manuel Raúl. **USO DE BIOCOMBUSTÍVEL DA PIRÓLISE RÁPIDA DA PALHA DE CANA EM UM MOTOR DE CICLO OTTO**. 2007. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade De Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 2007.

PETROBRAS. **Produtos. Indústria e Termoelétricas. Óleo Combustível**. Disponível em: <<http://www.br.com.br>>. Acesso em: 19 maio 2011.

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

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

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

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.

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

- SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.
- SAINZ-DIAZ, C. I.; KELLY, D. R.; AVENELL, C. S.; GRIFFITHS, A. G. Pyrolysis of furniture and tire waste in a flaming pyrolyser minimizes discharges to the environment. **Energy & Fuel**, 11, p.1061-1072, 1997.
- SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D.. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928 2001.
- SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 1, p. 167-178, 2009.
- SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, 83, p.1469-1482, 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI JUNIOR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic–phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, 16, p. 144-158, 1965.
- SONG, C.; HU, H.; ZHU, S.; WANG, G.; CHEN, G. Nonisothermal catalytic liquefaction of corn stalk in subcritical and supercritical water. **Energy and Fuels**, , 18, p.90-96, 2004.
- TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 17, p. 2697-2711, 2004.

## **ANEXOS**

## **ANEXO A – MANUAL DO PRODUTO: ADD CLEANER PETROBRÁS**

### **ÓLEO COMBUSTÍVEL**

Denomina-se óleo combustível a mistura das frações residuais de alta viscosidade resultantes do processo de refino do petróleo, como o resíduo de vácuo, diluído com frações mais leves como o óleo decantado.

A consistência do óleo combustível varia conforme a viscosidade, ou seja, resistência ao escoamento. Este tipo de óleo pode ser definido como um produto intermediário entre o óleo diesel e o asfalto, em termos de viscosidade. Este produto é empregado como combustível pela indústria, de modo geral; em equipamentos destinados a geração de calor (fornos, caldeiras e secadores) ou indiretamente em equipamentos destinados a produzir trabalho a partir de uma fonte térmica e nas centrais termelétricas

A central termelétrica é uma instalação que produz energia elétrica a partir da queima de carvão, óleo combustível ou gás natural em uma caldeira projetada para esta finalidade específica.

O funcionamento das centrais termelétricas é semelhante, independentemente do combustível utilizado. O combustível é armazenado em parques ou depósitos adjacentes, de onde é enviado para a usina, onde será queimado na caldeira. Esta gera vapor a partir da água que circula por uma extensa rede de tubos que revestem suas paredes. A função do vapor é movimentar as pás de uma turbina, cujo rotor gira juntamente com o eixo de um gerador que produz a energia elétrica.

A principal vantagem das centrais termelétricas é que podem ser construídas onde são mais necessárias, economizando assim o custo das linhas de transmissão, entretanto, o alto preço do combustível é um fator desfavorável. Dependendo do combustível, os impactos ambientais, como poluição do ar, aquecimento das águas, o impacto da construção de estradas para levar o combustível até a usina.

A composição do óleo combustível é bastante complexa, dependendo não só do petróleo que o originou, como também dos processos e misturas que sofreram nas refinarias, de modo que pode-se atender à várias exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade, adequada às suas aplicações, como exemplo fornos, caldeiras, motores pesados, entre outros.

Esses óleos são manuseados e aquecidos. Devem ser homogêneos, livres de ácidos inorgânicos e isentos, tanto quanto possível, de partículas sólidas ou fibrosas, partículas estas que determinam a freqüência necessária da limpeza ou troca dos filtros de combustíveis.

Em sua composição predominam as cadeias longas de hidrocarbonetos, particularmente alcanos, cicloalcanos e aromáticos. Possui entre estes compostos de carbono e hidrogênio, derivados que contêm enxofre, nitrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de derivados compostos de metais como sódio, ferro, níquel, vanádio, entre outros. O óleo combustível sempre deve ter um tratamento posterior à destilação fracionada para reduzir sua corrosividade, e para remoção de alguns contaminantes como por exemplo compostos sulfurados e nitrogenados.

O produto, como outros derivados de petróleo, é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. A agência especifica em sua Portaria Nº 80 / 1999 somente quatro tipos de óleos: A1, B1, A2 e B2. Os números 1 e 2 identificam a consistência do óleo pelo grau de viscosidade. O óleo tipo 2 possui maior resistência ao escoamento e precisa ser aquecido a uma temperatura mais alta do que o do tipo 1 para ser manuseado: escoado e transportado. As letras A e B indicam o teor máximo de enxofre permitido no óleo, ou seja, o tipo A possui um teor máximo de enxofre de 2,5 % em massa, enquanto o tipo B possui um teor máximo de 1,0 % em massa. Apesar da regulamentação, a ANP permite a comercialização de óleos combustíveis com viscosidades diferentes das especificadas mediante acordo entre comprador e vendedor.

A Petrobras oferece ao mercado, além dos óleos especificados pela Portaria ANP Nº 80/1999, os óleos combustíveis tipo A3, A4, A6, A7 e A8. O tipo a ser ofertado depende da demanda da região e da estrutura de produção e armazenagem na refinaria. Esses óleos combustíveis são denominados ultraviscosos e as identificações seguem a mesma lógica da Portaria ANP Nº 80/1999, ou seja, quanto maior o número (4,6,7) mais elevada a viscosidade.

Para efeito de comercialização deste produto devem ser atendidos os limites estabelecidos na Portaria ANP Nº 80/1999 para ponto de fulgor, teores de enxofre e vanádio, água e sedimento.

### **Classificação dos óleos Combustíveis**

Os óleos combustíveis podem ser classificados com relação a sua viscosidade, basicamente em:

- Óleos combustíveis leves

Menor viscosidade. Aqui entra o óleo diesel não volátil, cuja principal característica é não inflamar em contato com chama, quando encontra-se a pressão e temperatura ambiente. No Brasil, o óleo diesel é volátil, são empregados em motores de combustão por compressão de médias e altas rotações (motores diesel).

- Óleos combustíveis pesados

São divididos por sua vez em óleos APF, de alto ponto de fluidez e óleos BPF de baixo ponto de fluidez. São utilizados em motores de grande porte e de baixa rotação, como os motores de grandes navios.

Os óleos combustíveis podem também ser classificados quanto ao seu conteúdo de enxofre. No Brasil, são produzidos especialmente pela Petrobrás em duas variedades básicas de óleos combustíveis com relação ao seu teor de enxofre:

- Óleos combustíveis “ATE” - Alto Teor de Enxofre

São óleos empregados normalmente em combustão contínua, como os maçaricos ou queimadores nos fornos de produção de cuja presença de enxofre não seja contaminante do produto final, como por exemplo, cerâmicas e vidros de baixo custo e diversos materiais de construção.

- Óleos combustíveis “BTE” - Baixo Teor de Enxofre

Utilizados nas indústrias em que o teor de enxofre deve ser mantido baixo seja muito importante na qualidade do produto final fabricado, como por exemplo, certos tipos de cerâmicas, vidros finos (cristal, por exemplo), metalurgia de metais não ferrosos; ou quando existem restrições legais quanto às emissões ambientais.

Os óleos combustíveis são produzidos tendo como base uma fração pesada da destilação a vácuo do petróleo (resíduo de vácuo - RV) ou de um processo intermediário chamado desasfaltação a propano (resíduo asfáltico - RASF). Esses óleos bases pesados recebem diluentes menos viscosos, como por exemplo, os óleos decantados e óleo leve de reciclo provenientes do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). A viscosidade ou consistência do óleo combustível é ajustada pela proporção de diluente em relação ao total de óleo base pesado.

As refinarias não produzem necessariamente todos os tipos de óleo combustível. Produzem apenas os tipos consumidos em seu mercado regional e de acordo com os tipos de petróleo processados.

Quanto às características da combustão, a variável mais importante na aplicação de um óleo combustível em motores estacionários, é o “retardo de ignição”, e quanto menor for, melhor desempenho terá o óleo combustível em suas aplicações. Pode-se definir o retardo de ignição como o tempo decorrido entre a entrada do óleo combustível na câmara de combustão do motor e o início da ignição por compressão e elevação da temperatura. Ou seja, quanto menos volátil o óleo combustível, menor o seu retardo de ignição.