



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CFM – CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS**  
**QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS POR  
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL –  
ESTUDO DA CLASSIFICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEIS.**

**ALBERTO WISNIEWSKI JUNIOR**

**FLORIANÓPOLIS – SC**  
**2009**

**ALBERTO WISNIEWSKI JUNIOR**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS POR  
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL –  
ESTUDO DA CLASSIFICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEIS.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

**Orientador:** Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

CFM – CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
FLORIANÓPOLIS, 2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

Wisniewski Jr, Alberto

Caracterização Química dos Produtos obtidos por Craqueamento Térmico de Óleo de Peixe Residual – Estudo da classificação como Biocombustíveis/ Alberto Wisniewski Jr.—Florianópolis: UFSC/ CFM – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas / QMC – Departamento de Química, 2009.

161 f.: il.

Orientador: Luiz Augusto dos Santos Madureira

Tese (doutorado) – UFSC / CFM – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas / QMC – Departamento de Química, 2009.

1. Biocombustíveis 2. Óleo de Peixe Residual 3. Craqueamento Térmico 4. Pirólise 5. Bio-óleo 6. Resíduo - Tese. I. Wisniewski Jr, Alberto. II. Madureira, Luiz Augusto dos Santos. III. Universidade Federal de Santa Catarina, CFM – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas / QMC – Departamento de Química. IV. Título.

CDU 662.75

Título em Inglês: Chemical characterization of products from waste fish oil thermal cracking – Study of classification as biofuels.

Palavras-chave em Inglês: Biofuels, Waste fish oil, Thermal cracking, Pyrolysis, Bio-oil and Waste.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Doutor em Química

Banca examinadora: Luiz Antonio d'Avila, Florival R. de Carvalho, Edésio L. Simionatto, Valfredo T. Fávere e Nito A. Debacher.

Data da defesa: 10/07/2009

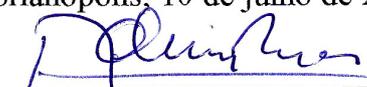
Programa de Pós-Graduação: Química

Alberto Wisniewski Junior

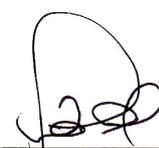
**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS PRODUTOS OBTIDOS POR  
CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL –  
ESTUDO DA CLASSIFICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEIS**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 10 de julho de 2009.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador do Programa

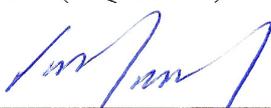
**BANCA EXAMINADORA**

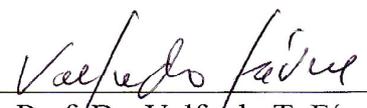
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Antonio d'Avila  
(EQ-UFRJ)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto  
(DQ-FURB)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher  
(DQ-UFSC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira  
Orientador (DQ-UFSC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Florival R. de Carvalho  
(DEQ-UFPE)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Valfredo T. Fávere  
(DQ-UFSC)

***"A sabedoria da natureza é tal que  
não produz nada de supérfluo ou  
inútil. "***

Nicolau Copérnico

Mikołaj Kopernik

19 de Fevereiro de 1473 a 24 de Maio de 1543

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Alberto e Maria, não pela contribuição direta a este trabalho, mas devo muitos agradecimentos os quais gostaria de usar este espaço para eternizar, pelo carinho e sacrifício que dedicaram em me formar um cidadão, responsável e ético, que hoje posso olhar para trás e reconhecer.

A minha esposa, Vanessa, a qual sempre é uma eufórica entusiasta e motivadora, de quando me deparo com obstáculos, que não são poucos, deixo aqui registrado minha eterna gratidão pelo amor, dedicação e companheirismo.

Ao meu filho, Julinho, já não tão pequeno como quando comecei este trabalho, gostaria de resumir toda minha gratidão, dizendo que tenho muito orgulho de ser seu pai.

Aos meus irmãos, Dani e Nando, com os quais aprendi o conceito de compartilhar tempo e amor.

Ao Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, meu profundo agradecimento por acreditar na minha capacidade, e me honrar com sua confiança na conclusão deste trabalho.

Aos professores membros da banca de qualificação, Nito A. Debacher (UFSC), Moacir G. Pizzolatti (UFSC); Santiago F. Yunes (UFSC) e Valfredo T. Fávere (UFSC), agradeço pelas contribuições e orientações no sentido de como conduzir este trabalho científico.

Ao amigo Vinicyus R. Wiggers, que não mediu esforços em me ajudar e apoiar nos processos de craqueamento térmico e durante todo o trabalho.

Ao aluno e amigo Guilherme Isolani de Matos, pela dedicação com que me ajudou no laboratório durante seu estágio.

Aos amigos Edésio L. Simionatto, Clodoaldo Machado e Paulo C. Jesus, pelas palavras de apoio e motivação para desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Henry F. Meier, pela amizade, aos professores Rogério Corrêa e Valdir Cechinel Filho, NIQ-FAR / Univali, pelas análises de RMN.

A Universidade Regional de Blumenau – FURB, Lab. de Combustíveis do IPTB e LDP/DEQ, nos quais desenvolvi toda a parte prática deste trabalho.

A todos aqueles, que injustamente não estão lembrados aqui, mas que participaram e contribuíram para a concretização deste sonho, muito obrigado!

## SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES	i
LISTA DE ESQUEMAS	i
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
<b>I – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
I.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO (CT)	2
I.1.1 Craqueamento Térmico	2
I.1.2 Craqueamento Térmico de Triglicerídeos	5
I.1.2.1 Esquemas do Craqueamento Térmico de Triglicerídeos	5
I.1.3 Bio-óleo	11
I.1.3.1 Craqueamento Térmico de Biomassa de fonte Vegetal	13
I.1.3.2 Craqueamento Térmico de Biomassa de fonte Animal	16
I.1.3.2.1 Óleo de Peixe	18
I.2 PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS	21
I.2.1 Gasolina	21
I.2.1.1 Análise Detalhada de Hidrocarbonetos da Gasolina	22
I.2.1.1.1 PIONA	22
I.2.2 Óleo Diesel	24
I.2.2.1 Análise Detalhada de Hidrocarbonetos do Óleo Diesel	24
I.2.3 Biocombustíveis produzidos a partir de triglicerídeos	25
I.2.3.1 Biodiesel	25
I.2.3.1.1 Composição química detalhada de Biodiesel	26
I.2.3.2 Bio-óleos	28

	<b>I.2.3.2.1 Composição química detalhada de Bio-óleos</b>	<b>28</b>
<b>II –</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>30</b>
II.1	OBJETIVOS GERAIS	30
II.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
<b>III –</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>32</b>
III.1	OBTENÇÃO DO ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL	32
III.2	MÉTODOS ANALÍTICOS GERAIS	32
III.2.1	Determinação da Massa Específica – Método Picnômetro, <i>ASTM D 4052</i>	32
III.2.2	Determinação do Índice de Acidez – <i>ASTM D 974</i>	33
III.2.3	Determinação do Índice de Iodo – pr EN 14111	34
III.2.4	Determinação da Composição de Ácidos Graxos	34
III.2.4.1	Procedimento para derivatização de Ácidos Graxos	35
III.2.4.2	Procedimento para determinação do Índice de Retenção	35
III.2.5	Determinação do Teor de Água por Karl Fischer – <i>ASTM D 6304-07</i>	36
III.2.6	Determinação do Teor de Enxofre – <i>ASTM D 4294</i>	36
III.2.7	Análise de RMN <sup>1</sup> H E <sup>13</sup> C	37
III.3	OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO BRUTO, BIO-ÓLEO LEVE E BIO-ÓLEO PESADO	38
III.3.1	Processo de Craqueamento Térmico	38
III.3.2	Sistema para determinação da composição dos gases gerados no processo de Craqueamento Térmico	40
III.3.3	Processo de Destilação do Bio-óleo Bruto para obtenção do Bio-óleo Leve	43
III.3.4	Processo de Destilação do Bio-óleo Bruto para obtenção do Bio-óleo Pesado	43

III.4	MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO LEVE	43
III.4.1	Físico-Química	43
III.4.1.1	Determinação da Curva de Destilação – <i>ASTM D 86</i>	43
III.4.1.2	Determinação da Pressão de Vapor – <i>ASTM D 5191</i>	44
III.4.2	Química	44
III.4.2.1	Análise por CG-DIC (PIONA)	44
III.4.2.2	Análise por CG-DCE	45
III.4.2.3	Análise por CG-EM	45
III.5	MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PESADO	46
III.5.1	Físico-Química	46
III.5.1.1	Determinação da Curva de Destilação – <i>ASTM D 86</i>	46
III.5.1.2	Determinação do Ponto de Fulgor – <i>ASTM D 56</i>	46
III.5.1.3	Determinação do Ponto de Entupimento – <i>ASTM D 6371</i>	47
III.5.1.4	Determinação da Viscosidade Cinemática – <i>ASTM D 445</i>	47
III.5.1.5	Determinação do Índice de Cetano Calculado – <i>ASTM D 976</i>	48
III.5.2	Química	48
III.5.2.1	Análise por CG-DIC	48
III.5.2.2	Análise por CG-DCE	49
III.5.2.3	Análise por CG-EM	49
IV –	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
IV.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL	52
IV.1.1	Propriedades físico-químicas	52
IV.1.2	Composição de Ácidos Graxos	52
IV.1.2.1	Caracterização do Óleo de Peixe Residual por CG-EM	52
IV.1.2.2	Caracterização do Óleo de Peixe Residual por CG-DIC	55

IV.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO BRUTO (BOB)	57
IV.2.1	Determinação da composição dos Gases gerados no Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual	57
IV.2.2	Rendimentos do Craqueamento Térmico	61
IV.2.3	Propriedades físico-químicas do Bio-óleo Bruto	63
IV.2.4	Análise de RMN <sup>1</sup> H E <sup>13</sup> C	65
IV.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO LEVE	67
IV.3.1	Propriedades físico-químicas	68
IV.3.2	Composição Detalhada de Hidrocarbonetos (PIONA)	70
IV.3.3	Testes preliminares de combustão	94
IV.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PESADO	95
IV.4.1	Propriedades físico-químicas	96
IV.4.2	Composição Detalhada de Hidrocarbonetos	99
V –	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO	109
V.1	CONCLUSÕES	109
V.2	PERSPECTIVAS	109
VI –	PRODUÇÃO COMPLEMENTAR	112
VI.1	RECONHECIMENTO CIENTÍFICO	112
VI.2	ARTIGOS	112
VI.3	CONGRESSOS	112
VI.4	TRABALHOS EXTRAS	112
VI.4.1	Trabalhos de conclusão de curso de graduação	112
VI.4.2	Participação em banca de trabalhos de conclusão	113
VI.4.3	Atuação Profissional	113

<b>VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>115</b>
<b>VIII – ANEXOS</b>	<b>124</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

		<b>Pág.</b>
<b>Equação 1.</b>	Síntese de Fischer-Tropsch (Boerrigter <i>et al.</i> , 2002).	<b>3</b>
<b>Equação 2.</b>	Equação para determinação do Índice de Acidez.	<b>31</b>
<b>Equação 3.</b>	Equação para determinação do Índice de Iodo.	<b>32</b>
<b>Equação 4.</b>	Equação para determinação do IR.	<b>33</b>
<b>Equação 5.</b>	Reação para o processo titulométrico de determinação de água pelo método Karl Fischer.	<b>34</b>
<b>Equação 6.</b>	Relação para determinação da Viscosidade Cinemática.	<b>45</b>
<b>Equação 7.</b>	Equação para determinação do IC.	<b>46</b>

## LISTA DE ESQUEMAS

		<b>Pág.</b>
<b>Esquema 1.</b>	Esquema da unidade de craqueamento térmico por processo contínuo.	<b>37</b>
<b>Esquema 2.</b>	Sistemas cromatográficos para determinação de gases permanentes.	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b>	Adaptação do esquema de reações proposto por Chang e Wan (1947) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos (apud Maher e Bressler, 2007).	<b>7</b>
<b>Figura 2.</b>	Adaptação do esquema de reações proposto por Alencar <i>et al.</i> (1983) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.	<b>8</b>
<b>Figura 3.</b>	Esquema de reações proposto Schwab <i>et al.</i> (1988) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.	<b>9</b>

<b>Figura 4.</b>	Adaptação do esquema proposto por Idem <i>et al.</i> (1996 e 1997) para as reações do processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.	<b>10</b>
<b>Figura 5.</b>	Esquema adaptado para aplicação do bio-óleo (Bridgwater <i>et al.</i> , 2004).	<b>11</b>
<b>Figura 6.</b>	CG-EM do bio-óleo (693 K) (Wang <i>et al.</i> , 2007).	<b>14</b>
<b>Figura 7.</b>	Cromatograma de ésteres metílicos de óleo de peixe encapsulado (Yamamoto <i>et al.</i> , 2008).	<b>20</b>
<b>Figura 8.</b>	Cromatograma de Íons Totais de fração saturada (Pal <i>et al.</i> , 1998).	<b>25</b>
<b>Figura 9.</b>	Esquema da determinação de enxofre segundo a ASTM D 4294.	<b>35</b>
<b>Figura 10.</b>	Vista da unidade de craqueamento térmico contínuo.	<b>36</b>
<b>Figura 11.</b>	TIC para a amostra OPRE (superior) e padrão de FAMES (inferior).	<b>51</b>
<b>Figura 12.</b>	Ampliação do TIC na faixa entre C <sub>14:0</sub> e C <sub>23:0</sub> .	<b>55</b>
<b>Figura 13.</b>	Região ampliada do cromatograma da amostra de Óleo de Peixe Residual Esterificado (OPRE) (superior), FAMES (centro) e n-alcenos (inferior), obtidos por CG-DIC.	<b>56</b>
<b>Figura 14.</b>	Diagrama para amostragem de gases da torre de craqueamento.	<b>58</b>
<b>Figura 15.</b>	Cromatograma das amostras AMT1 (superior), AMT2 (centro) e AMT3 (inferior), para determinação de H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	<b>59</b>
<b>Figura 16.</b>	Cromatograma das amostras AMT1, AMT2 e AMT3, para determinação de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	<b>60</b>
<b>Figura 17.</b>	Esquema do balanço de massa para o processo de Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual.	<b>62</b>
<b>Figura 18.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o Bio-óleo Bruto.	<b>65</b>
<b>Figura 19.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C para o Bio-óleo Bruto.	<b>66</b>
<b>Figura 20.</b>	Curva de destilação para o Bio-óleo Leve (BOL), Gasolina C Comum (GCC) e Gasolina A (GA).	<b>70</b>

<b>Figura 21.</b>	Cromatograma da amostra do BOL obtido pelo método PIONA.	<b>71</b>
<b>Figura 22.</b>	Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 1).	<b>72</b>
<b>Figura 23.</b>	Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 2).	<b>72</b>
<b>Figura 24.</b>	Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 3).	<b>73</b>
<b>Figura 25.</b>	Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 4).	<b>73</b>
<b>Figura 26.</b>	CG-EM/IQ/IE para confirmação do 1-Hexeno (Pico 31).	<b>84</b>
<b>Figura 27.</b>	Ampliação do cromatograma (CG-DIC/PIONA) para a região do Benzeno nas amostras do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).	<b>85</b>
<b>Figura 28.</b>	A esquerda: ampliação do cromatograma de íons totais na região do Benzeno; A direita: Espectro de Massas dos compostos na amostra: Benzeno (superior) e 1-metil-ciclopenteno (inferior).	<b>86</b>
<b>Figura 29.</b>	Espectro de Massas do Pico 64 (esquerdo) e da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>86</b>
<b>Figura 30.</b>	CG-EM/IQ/IE para confirmação da identificação do 1-hepteno (Pico 72).	<b>87</b>
<b>Figura 31.</b>	Espectro de Massas do Pico 95 (esquerdo) e da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>87</b>
<b>Figura 32.</b>	Espectro de Massas do Pico 113 e do 1-Octeno da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>88</b>
<b>Figura 33.</b>	Espectro de Massas do Pico 144 e do Etilbenzeno da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>88</b>
<b>Figura 34.</b>	Espectro de Massas do Pico 171 e do	<b>88</b>

	Isobutilciclopentano da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	
<b>Figura 35.</b>	Espectro de Massas do Pico 315 e do Pentilbenzeno da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>89</b>
<b>Figura 36.</b>	Espectro de Massas do Pico 322 e do Naftaleno da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>89</b>
<b>Figura 37.</b>	Espectro de Massas do Pico 374 e do 2-metil-naftaleno da Espectroteca <i>NIST 02</i> (direito).	<b>89</b>
<b>Figura 38.</b>	Distribuição de hidrocarbonetos por classes PIONA.	<b>90</b>
<b>Figura 39.</b>	Perfil cromatográfico do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).	<b>90</b>
<b>Figura 40.</b>	Cromatograma do Bio-óleo Leve (superior) e Bio-óleo Leve Esterificado (inferior).	<b>92</b>
<b>Figura 41.</b>	Expansão do cromatograma do BOL (superior) e BOLE (inferior) acima de n-C <sub>10</sub> .	<b>92</b>
<b>Figura 42.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H para a amostra de Bio-óleo Leve.	<b>93</b>
<b>Figura 43.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C para o Bio-óleo Leve.	<b>94</b>
<b>Figura 44.</b>	Curva de destilação para o Bio-óleo Pesado.	<b>98</b>
<b>Figura 45.</b>	Análise de CG-DIC para o Bio-óleo Pesado.	<b>99</b>
<b>Figura 46.</b>	Análise de CG-DIC para o BOP (a) x OD (b) x Padrão de n-alcenos (c).	<b>100</b>
<b>Figura 47.</b>	Espectro de Massas e perfil de fragmentação genérico para alcenos presentes no Bio-óleo Pesado.	<b>101</b>
<b>Figura 48.</b>	Cromatograma de Íons Totais do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).	<b>102</b>
<b>Figura 49.</b>	Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).	<b>103</b>
<b>Figura 50.</b>	Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (superior) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (inferior).	<b>104</b>
<b>Figura 51.</b>	Identificação do ácido graxo residual no BOP.	<b>105</b>
<b>Figura 52.</b>	Identificação do ácido graxo residual no BOP.	<b>105</b>
<b>Figura 53.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H do BOP.	<b>105</b>
<b>Figura 54.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C para o Bio-óleo Pesado.	<b>107</b>
<b>Figura 55.</b>	TIC para a mistura padrão de n-alcenos.	<b>126</b>

<b>Figura 56.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>16:1</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>127</b>
<b>Figura 57.</b>	Avaliação do espectro de Massas para identificação dos <i>FAMES</i> C <sub>18:4+C18:0 ramificado</sub> .	<b>127</b>
<b>Figura 58.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>18:2</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>128</b>
<b>Figura 59.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>18:1</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>128</b>
<b>Figura 60.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>18:1</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>129</b>
<b>Figura 61.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>20:5</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>129</b>
<b>Figura 62.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>20:1</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>130</b>
<b>Figura 63.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>22:6</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>130</b>
<b>Figura 64.</b>	Avaliação do espectro de Massas para identificação do <i>FAME</i> C <sub>22:5</sub> .	<b>131</b>
<b>Figura 65.</b>	Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do <i>FAME</i> C <sub>22:1</sub> comparado com a Espectroteca <i>NIST 02</i> (inferior).	<b>131</b>
<b>Figura 66.</b>	Cromatograma do padrão de n-alcenos por CG-DIC.	<b>132</b>
<b>Figura 67.</b>	Cromatograma do padrão de <i>FAMES</i> por CG-DIC.	<b>133</b>
<b>Figura 68.</b>	Curva de calibração para determinação da concentração de H <sub>2</sub> .	<b>134</b>
<b>Figura 69.</b>	Curva de calibração para determinação da	<b>134</b>

	concentração de O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	
<b>Figura 70.</b>	Curvas de calibrações para determinações das concentrações de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .	<b>135</b>
<b>Figura 71.</b>	Cromatograma Referência do Padrão de Nafta.	<b>136</b>
<b>Figura 72.</b>	Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 1).	<b>136</b>
<b>Figura 73.</b>	Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 2).	<b>137</b>
<b>Figura 74.</b>	Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 3).	<b>137</b>
<b>Figura 75.</b>	Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 4).	<b>138</b>
<b>Figura 76.</b>	Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 5).	<b>138</b>
<b>Figura 77.</b>	Cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC.	<b>139</b>
<b>Figura 78.</b>	Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 1).	<b>139</b>
<b>Figura 79.</b>	Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 2).	<b>140</b>
<b>Figura 80.</b>	Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 3).	<b>140</b>
<b>Figura 81.</b>	Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 4).	<b>141</b>
<b>Figura 82.</b>	Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 5).	<b>141</b>
<b>Figura 83.</b>	Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 1).	<b>145</b>
<b>Figura 84.</b>	Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 2).	<b>145</b>
<b>Figura 85.</b>	Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 3).	<b>146</b>
<b>Figura 86.</b>	Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 4).	<b>146</b>

<b>Figura 87.</b>	Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 5).	<b>147</b>
<b>Figura 88.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 1).	<b>152</b>
<b>Figura 89.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 2).	<b>152</b>
<b>Figura 90.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 3).	<b>153</b>
<b>Figura 91.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 4).	<b>153</b>
<b>Figura 92.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 5).	<b>154</b>
<b>Figura 93.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 1).	<b>154</b>
<b>Figura 94.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 2).	<b>155</b>
<b>Figura 95.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 3).	<b>155</b>
<b>Figura 96.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 4).	<b>156</b>
<b>Figura 97.</b>	Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 5).	<b>156</b>
<b>Figura 98.</b>	Cromatograma das amostras de Bio-óleo Leve (superior), Gasolina C Comum (centro) e Padrão de Nafta (inferior) por CG-DCE.	<b>161</b>

## LISTA DE TABELAS

		Pág.
<b>Tabela 1.</b>	Características de bio-óleos e métodos para modificação (Bridgwater, 1996).	<b>13</b>
<b>Tabela 2.</b>	Propriedades para a “gasolina” de gordura de frango (Hua <i>et al.</i> , 2008).	<b>17</b>
<b>Tabela 3.</b>	Propriedades para o “óleo diesel” de gordura de frango (Hua <i>et al.</i> , 2008).	<b>17</b>
<b>Tabela 4.</b>	Propriedades físico-químicas do bio-óleo de frango (Santos <i>et al.</i> , 2008).	<b>18</b>
<b>Tabela 5.</b>	% ácidos graxos em peixes marinhos (Gutierrez e Silva, 1993).	<b>19</b>
<b>Tabela 6.</b>	Composição percentual de Ácidos Graxos de amostras de óleos vegetais.	<b>26</b>
<b>Tabela 7.</b>	Distribuição de ácidos graxos em gorduras residuais.	<b>27</b>
<b>Tabela 8.</b>	Coeficientes de Condutividades Térmicas de Gases.	<b>39</b>
<b>Tabela 9.</b>	Propriedades físico-químicas do OPR.	<b>50</b>
<b>Tabela 10.</b>	Dados do TIC para a solução padrão de <i>FAMES</i> .	<b>54</b>
<b>Tabela 11.</b>	Dados de integração para os cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM da amostra OPRE.	<b>56</b>
<b>Tabela 12.</b>	Composição do gás gerado no processo de CT do Óleo de Peixe Residual.	<b>61</b>
<b>Tabela 13.</b>	Massa de gases gerados x massa de coque.	<b>63</b>
<b>Tabela 14.</b>	Propriedades físico-químicas do BOB.	<b>64</b>
<b>Tabela 15.</b>	Resultados da análise de RMN <sup>1</sup> H para o Bio-óleo Bruto.	<b>66</b>
<b>Tabela 16.</b>	Resultados da análise de RMN <sup>13</sup> C para o Bio-óleo Bruto.	<b>67</b>
<b>Tabela 17.</b>	Propriedades físico-químicas do BOL.	<b>68</b>
<b>Tabela 18.</b>	Dados da curva de destilação do Bio-óleo Leve conforme a <i>ASTM D86</i> .	<b>69</b>
<b>Tabela 19.</b>	Dados de integração para o cromatograma da análise PIONA do BOL.	<b>74</b>

<b>Tabela 20.</b>	Compostos majoritários da análise PIONA do BOL.	<b>83</b>
<b>Tabela 21.</b>	Resultados da análise de RMN $^1\text{H}$ para o Bio-óleo Leve.	<b>93</b>
<b>Tabela 22.</b>	Composição do gás gerado no processo de Combustão do Bio-óleo Leve.	<b>95</b>
<b>Tabela 23.</b>	Propriedades físico-químicas do BOP.	<b>96</b>
<b>Tabela 24.</b>	Dados da curva de destilação do Bio-óleo Pesado segundo <i>ASTM D86</i> .	<b>97</b>
<b>Tabela 25.</b>	Composição percentual do Bio-óleo Pesado e Óleo Diesel por faixa de carbonos.	<b>100</b>
<b>Tabela 26.</b>	Composição majoritária do BOP por CG-DIC.	<b>103</b>
<b>Tabela 27.</b>	Resultados da análise de RMN $^1\text{H}$ para o Bio-óleo Pesado x Bio-óleo Leve.	<b>106</b>
<b>Tabela 28.</b>	Dados de integração para o TIC para o Óleo de Peixe Esterificado.	<b>125</b>
<b>Tabela 29.</b>	Dados de integração para o TIC do padrão de n-alcanos.	<b>126</b>
<b>Tabela 30.</b>	Dados de integração para o cromatograma do padrão de n-alcanos por CG-DIC.	<b>130</b>
<b>Tabela 31.</b>	Dados da integração para o cromatograma do padrão de <i>FAMES</i> por CG-DIC.	<b>133</b>
<b>Tabela 32.</b>	Áreas e concentrações de $\text{H}_2$ nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.	<b>134</b>
<b>Tabela 33.</b>	Áreas e concentrações de $\text{O}_2$ e $\text{N}_2$ nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.	<b>134</b>
<b>Tabela 34.</b>	Áreas e concentrações de $\text{CO}$ , $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ e $\text{C}_2\text{H}_6$ nas amostras AMT1, AMT2 e AMT3.	<b>135</b>
<b>Tabela 35.</b>	Dados de integração para o cromatograma PIONA do Padrão de Nafta.	<b>142</b>
<b>Tabela 36.</b>	Dados de integração para o cromatograma PIONA da Gasolina C Comum.	<b>148</b>
<b>Tabela 37.</b>	Dados de integração para o cromatograma do Bio-óleo Leve Esterificado.	<b>157</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Methods
<b>BOB</b>	Bio-óleo Bruto
<b>BOL</b>	Bio-óleo Leve
<b>BOLE</b>	Bio-óleo Leve Esterificado
<b>BOP</b>	Bio-óleo Pesado
<b>CG</b>	Cromatografia a gás
<b>CPG</b>	Cromatografia de Permeação em Gel
<b>CT</b>	Craqueamento Térmico
<b>DCT</b>	Detector de Condutividade Térmica
<b>DIC</b>	Detector por Ionização em Chama
<b>DCE</b>	Detector de Captura de Elétrons
<b>DHA</b>	Análise Detalhada de Hidrocarbonetos ( <i>Detailed Hydrocarbon Analysis</i> )
<b>DVB</b>	Divinilbenzeno
<b>EM</b>	Espectrometria de Massas
<b>FAMES</b>	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos ( <i>Fatty Acid Methyl Esthers</i> )
<b>FBP</b>	Ponto Final de Destilação ( <i>Final Boiling Point</i> )
<b>GA</b>	Gasolina A
<b>GCC</b>	Gasolina C Comum
<b>HPA's</b>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<b>IE</b>	Impacto de Elétrons
<b>IQ</b>	Ionização Química
<b>IR</b>	Índice de Retenção
<b>IBP</b>	Ponto Inicial de Destilação ( <i>Initial Boiling Point</i> )
<b>K</b>	Kelvin
<b>m/z</b>	Razão massa/carga ( <i>Mass-to-Charge Ratio</i> )
<b>OPR</b>	Óleo de Peixe Residual
<b>OPRE</b>	Óleo de Peixe Residual Esterificado
<b>PVC</b>	Cloreto de Polivinila

<b>PID</b>	<i>Proportional–Integral–Derivative Controller</i>
<b>PIONA</b>	Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
<b>PONA</b>	Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos
<b>PN</b>	Padrão de Nafta
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
<b>TIC</b>	Cromatograma de Íons Totais ( <i>Total Ion Chromatogram</i> )
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>TR</b>	Tempo de retenção
<b>TMS</b>	Tetrametilsilano
<b>ΔT</b>	Variação de Temperatura

## RESUMO

Este trabalho mostra o estudo para a produção e caracterização de biocombustíveis obtidos através do craqueamento térmico de Óleo de Peixe Residual. O material residual foi submetido ao processo de craqueamento térmico em uma unidade piloto, com capacidade de operação de  $3,2 \text{ kg h}^{-1}$  a uma temperatura de  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ . O Óleo de Peixe Residual empregado neste estudo apresentava em sua composição química majoritária os ácidos graxos  $\text{C}_{16:0}$  (15,87%),  $\text{C}_{18:2}$  (20,96%),  $\text{C}_{18:1}$  (17,29%),  $\text{C}_{20:5}$  (5,11%),  $\text{C}_{20:1}$  (7,59%),  $\text{C}_{22:6}$  (4,53%),  $\text{C}_{22:1}$  (10,42%), dentre outros. O craqueamento térmico deu origem a uma fração gasosa e uma líquida, esta última denominada Bio-óleo Bruto. A fração gasosa foi analisada e caracterizada pela técnica de CG-DCT/DIC, mostrando em sua composição média a presença de  $\text{H}_2$  (4,73%),  $\text{N}_2$  (5,57%),  $\text{O}_2$  (1,94%),  $\text{CO}$  (12,94%),  $\text{CH}_4$  (15,30%),  $\text{CO}_2$  (10,42%),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (22,94%) e  $\text{C}_2\text{H}_6$  (8,64%). A fração líquida, o Bio-óleo Bruto, foi obtido com um rendimento de 73% (m/m). O Bio-óleo Bruto foi submetido a um processo de destilação simples que originou duas novas frações de produtos denominados Bio-óleo Leve (temperatura ambiente a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o Bio-óleo Pesado (de  $150$  a  $326 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas duas frações foram obtidas com rendimentos de 31% e 54% em relação ao Bio-óleo Bruto, e 23% e 39% em relação ao Óleo de Peixe Residual, respectivamente. As frações de Bio-óleo Leve e Pesado foram avaliados por ensaios físico-químicos e pelas técnicas de CG-DIC, CG-DCE, CG-EM, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . As características determinadas para ambos os produtos foram comparadas com as características e com a legislação regulamentadora vigente no país, aplicadas para combustíveis de origem fóssil. Este trabalho mostrou a possibilidade de obtenção de produtos a partir de um resíduo e fonte renovável de energia com características de biocombustíveis. A identificação dos constituintes dos biocombustíveis e de suas propriedades físico-químicas descritas neste trabalho poderão ser aplicadas no estabelecimento de critérios para regulamentar esta classe de combustível.

Palavras-chave: Óleo de Peixe, Resíduo, Pirólise, Craqueamento Térmico, Bio-óleo, Biocombustíveis.

## ABSTRACT

This work shows the study of the production and characterization of biofuels obtained by the thermal cracking process of waste fish oil from a fishery. The waste fish oil was processed in a pilot plant unit with operational capacity of  $3.2 \text{ kg h}^{-1}$  at  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ . The waste fish oil utilized was characterized by chemistry and physico-chemical techniques and the majority composition of fatty acid shows the following compounds:  $\text{C}_{16:0}$  (15.87%),  $\text{C}_{18:2}$  (20.96%),  $\text{C}_{18:1}$  (17.29%),  $\text{C}_{20:5}$  (5.11%),  $\text{C}_{20:1}$  (7.59%),  $\text{C}_{22:6}$  (4.53%),  $\text{C}_{22:1}$  (10.42%) and another ones. The waste fish oil conversion by thermal cracking process leads to a gas and a liquid products, the last one denominated as crude bio-oil. The gas phase was analyzed by GC-TCD/FID and shows  $\text{H}_2$  (4.73%),  $\text{N}_2$  (5.57%),  $\text{O}_2$  (1.94%),  $\text{CO}$  (12.94%),  $\text{CH}_4$  (15.30%),  $\text{CO}_2$  (10.42%),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (22.94%) e  $\text{C}_2\text{H}_6$  (8.64%) in the composition. The liquid phase (crude bio-oil) was obtained with yield of 73% (m/m). A simple distillation process with cuts was done in the way to obtain two new fractions of products: light bio-oil (from Room Temperature to  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and heavy bio-oil (from 150 to  $326 \text{ }^\circ\text{C}$ ). These products were obtained with yields of 31% and 54% from Crude Bio-oil, and yields of 23% and 39% from feedstock, respectively. The light bio-oil and heavy bio-oil were characterized by physico-chemical techniques and by GC-FID, GC-ECD, GC-MS, NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ . The results were compared to gasoline and diesel oil from petroleum and national fuels legislation, it shows the possibility of production of biofuels from waste fish oil. The results shows in this work, about chemical composition and physico-chemical characteristics of biofuel, help to establish a specific regulation laws to this fuel class.

Keywords: fish oil, waste, pyrolysis, thermal cracking, bio-oil, biofuels.

## **I – INTRODUÇÃO**

## I – INTRODUÇÃO

As fontes de energias estão divididas em três categorias: combustíveis fósseis, fontes renováveis e fontes nucleares (Demirbas, 2001). Vários estudos indicam as limitações que as reservas mundiais de petróleo possuem, colocando como pico de exploração e produção de seus derivados dentre os anos de 1996 a 2035 (Demirbas, 2008; Almeida e Silva, 2009).

De todas as fontes renováveis de energia, a biomassa é a única em que ocorre efetivamente o acúmulo de energia solar. Além disso, é a única fonte renovável de carbono apta a ser convenientemente convertida em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (Demirbas, 2001).

Os processos tecnológicos, bioquímicos ou termoquímicos, para obtenção de energia a partir de biomassa, podem utilizar resíduos agrícolas ou urbanos, produção agrícola ou florestal. Esta energia é produzida com baixos índices de emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, quando comparados com fontes de combustíveis fósseis (Demirbas, 2001, 2008). Entre as fontes alternativas e renováveis para a obtenção de combustíveis podem se considerar vários tipos de gorduras e óleos derivados de plantas e animais (Adebanjo *et al.*, 2005).

A iniciativa de buscar desenvolver a produção de biocombustíveis a partir de biomassa está tomando grandes proporções mundiais, como a implantação do Programa de Biomassa pelos EUA (Schell *et al.*, 2008). No Brasil, biocombustíveis como o etanol, vem sendo utilizados desde 1920, porém apenas na década de 70, com o advento do Proálcool e que teve seu papel como substituto da gasolina definido. Nesta mesma época, teve início a busca por um substituto ao diesel, culminando em 2004 na oficialização do Programa Nacional de Produção de Biodiesel no Brasil, o qual estabeleceu a partir de 2008, a obrigatoriedade da adição de 2% deste biocombustível ao diesel de origem fóssil, devendo chegar a 5% até 2013. (Leite e Leal, 2007).

A biomassa aparece como uma matéria-prima atrativa por três principais razões. A primeira é por tratar-se de uma fonte renovável de energia, que pode representar a sustentabilidade no futuro. Segundo, pelo apelo ambiental no sentido de restringir o acréscimo de dióxido de carbono global e

por possuírem baixos índices de enxofre. Terceiro, ela aparece com significativo potencial econômico em relação à perspectiva futura de crescimento dos preços de combustíveis de origem fóssil (Demirbas, 2008).

Aos combustíveis líquidos e gasosos predominantemente obtidos a partir de biomassa, atribui-se a denominação de "biocombustíveis". Os biocombustíveis herdam várias vantagens oriundas da matéria-prima, como: são facilmente obtidos a partir de fontes comuns de biomassa; sua combustão integra o ciclo do dióxido de carbono; possuem alto apelo ambiental, econômico e social; são biodegradáveis e contribuem para a sustentabilidade (Demirbas, 2008).

Dentro da classe "biocombustíveis" encontramos o bioetanol, biobutanol, biodiesel, óleos vegetais, biometanol, óleos de pirólise (craqueamento térmico), biogás e biohidrogênio (Demirbas, 2009; Hamelinck e Faaij, 2006). O Brasil lidera a produção mundial de biocombustíveis líquidos, como Bioetanol e Biodiesel, seguidos pelos Estados Unidos da América e por países da União Européia como a Alemanha e França (Demirbas, 2009).

A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis através de dois processos termoquímicos: o craqueamento térmico ou pirólise; e a gaseificação. Em ambos é a obtenção de moléculas de pequeno tamanho a partir da quebra de moléculas maiores através de energia térmica na ausência de oxigênio (Wample, 2007; Demirbas, 2001; Bridgwater, 2004).

## I.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO (CT)

### I.1.1 – Craqueamento Térmico

Os principais produtos deste processo estão distribuídos em duas frações distintas: a fração gasosa composta majoritariamente por hidrogênio ( $H_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), além de outros hidrocarbonetos gasosos; e uma fração líquida de hidrocarbonetos. A fração líquida é denominada bio-óleo (Demirbas, 2007). Esta conversão apresenta uma eficiência superior a 70% quando aplicado o

processo de craqueamento térmico rápido (*fast or flash pyrolysis*), que é caracterizado por operar a temperaturas em torno de 500 °C (Czernik e Bridgwater, 2004). O bio-óleo caracteriza-se pela presença de componentes químicos similares aos dos combustíveis convencionais derivados do petróleo (Maher e Bressler, 2007; Demirbas, 2008).

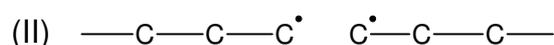
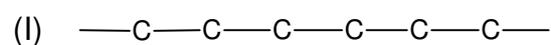
O processo de gaseificação desloca o equilíbrio para a formação de gases, os quais podem dar origem ao diesel verde, termo empregado para a mistura ultra-pura de hidrocarbonetos obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch, catalisada por ferro ou cobalto como mostra a Equação 1 abaixo.



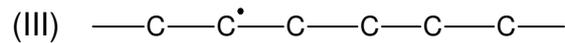
**Equação 1.** Síntese de Fischer-Tropsch (Boerrigter *et al.*, 2002).

Durante o processo de craqueamento térmico, as degradações das moléculas são causadas pelas dissociações de ligações químicas e a produção de radicais livres. A classe, estrutura e característica dos fragmentos gerados neste processo que darão origem as moléculas menores, depende do tipo de ligações químicas envolvidas e a estabilidade das moléculas menores produzidas (Wampler, 2007). O oxigênio presente na biomassa é preferencialmente eliminado na forma de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O, porque o calor de combustão destas moléculas é zero e toda a energia permanece concentrada nos produtos remanescentes (Petrus e Noordermeer, 2006).

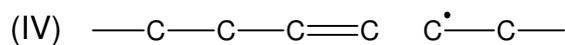
Quando a cadeia carbônica da molécula apresenta todas as ligações C—C com a mesma característica, não há razão para que haja a quebra de uma ligação em específico em relação às demais. Poliolefinas (I) são bons exemplos de materiais para demonstrar este processo. A quebra da cadeia carbônica produz hidrocarbonetos com radicais livres terminais (II), que podem ser estabilizados de diversas maneiras.



O radical livre formado pode abstrair um hidrogênio de uma molécula vizinha, formando uma extremidade saturada e criando um novo radical livre nesta molécula (III), que poderá se estabilizar entre outras formas pela quebra “beta”, que dará origem a uma molécula com extremidade insaturada e um novo radical livre (IV).



↓ quebra “beta”



Este processo funciona de forma contínua, de maneira que o bio-óleo quando analisado por CG-EM, apresenta moléculas de dienos, alcenos e alcanos (Wampler, 2007).

Diversos tipos de reatores podem ser utilizados no processo de craqueamento térmico rápido, como leito fluidizado, leito fluidizado circulante, cone rotativo, leito móvel sob vácuo, leito de arrasto, etc (Bridgwater e Peacocke, 2000). Estudos de craqueamento térmico de serragem através de um reator ciclone demonstraram que o bio-óleo obtido, possui as mesmas características que os obtidos por outros reatores de craqueamento térmico rápido convencionais (Lede *et al.*, 2007).

O uso de catalisadores no processo de craqueamento térmico visa melhorar o rendimento e a qualidade dos biocombustíveis produzidos. As influências na qualidade de bio-óleos pela aplicação de alguns catalisadores, como zeolitas ZSM-5, ou pela aplicação do processo de hidrotratamento catalítico, empregando sulfeto de molibidênio/cobalto ou seus óxidos, suportados em sílica ou alumina como catalisadores, são discutidos por Bridgwater (1996).

## **I.1.2 – Craqueamento Térmico de Triglicerídeos**

Sabe-se que triglicerídeos são à base da composição de óleos vegetais e gorduras animais, e que estes são uma fonte de biomassa (Maher e Bressler, 2007). Gorduras animais entretanto, não foram estudadas na mesma extensão como os óleos vegetais, e isto o torna uma matéria-prima interessante por apresentar aproximadamente a metade do valor de óleos vegetais na forma bruta (Adebanjo *et al.*, 2005).

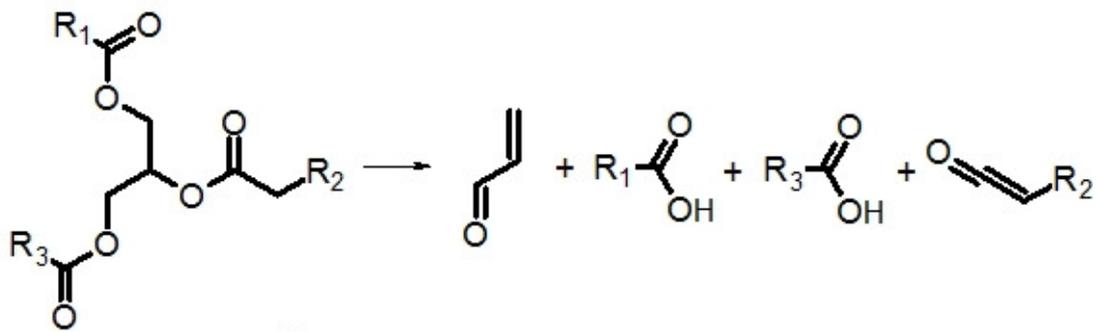
Data de 1888, com os trabalhos de Engler e Seidner, os primeiros registros da obtenção de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica de triglicerídeos. O craqueamento térmico de óleo de peixe em sistema pressurizado apresentado por eles, serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (Gonzales *et al.*, 2003).

Diversos trabalhos demonstram que triglicerídeos, base da composição de óleos vegetais e gorduras animais, podem ser totalmente convertidos em hidrocarbonetos com pontos de ebulição na faixa equivalente a gasolina de origem fóssil, através de processos de craqueamento térmico, descarboxilização, desoxigenação ou craqueamento catalítico (Demirbas, 2008; Gonzales *et al.*, 2003).

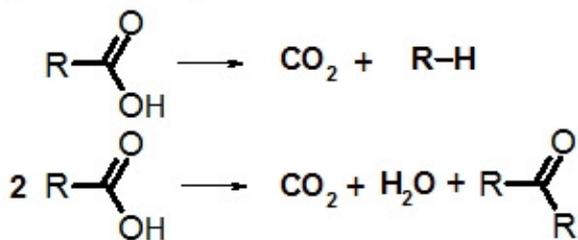
### **I.1.2.1 – Esquemas do Craqueamento Térmico de Triglicerídeos**

A maioria dos estudos são realizados em escala de laboratório, com ênfase no estudo cinético e do mecanismo de reação (Fortes e Baugh, 2004). Chang e Wan (1947), estabeleceram o primeiro processo de craqueamento térmico em larga escala, aplicado para o óleo de tunge (Ma e Hanna, 1999) e propuseram o primeiro esquema das reações para o craqueamento térmico de triglicerídeos como mostra a Figura 1 (apud Maher e Bressler, 2007).

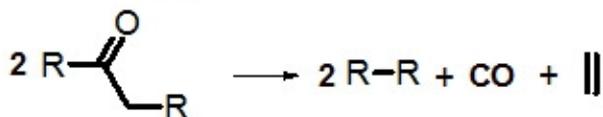
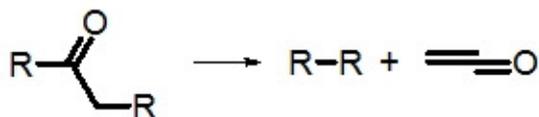
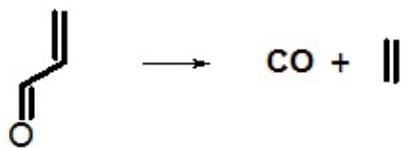
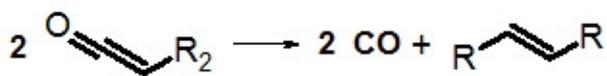
## 1) Decomposição de Triglicerídeos



## 2) Decomposição dos Ácidos Graxos



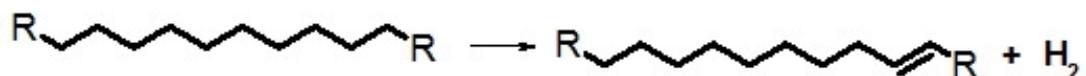
## 3) Decomposição de Cetenos e da Acroleína



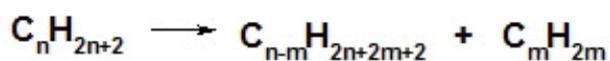
## 4) Decomposição em Elementos

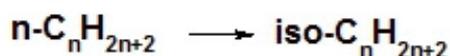
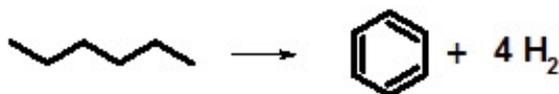
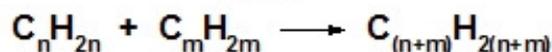
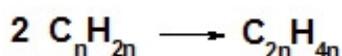
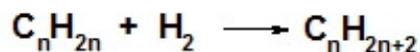
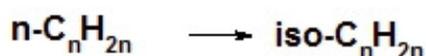


## 5) Desidrogenação de Parafinas



## 6) Decomposição Parcial de Parafinas



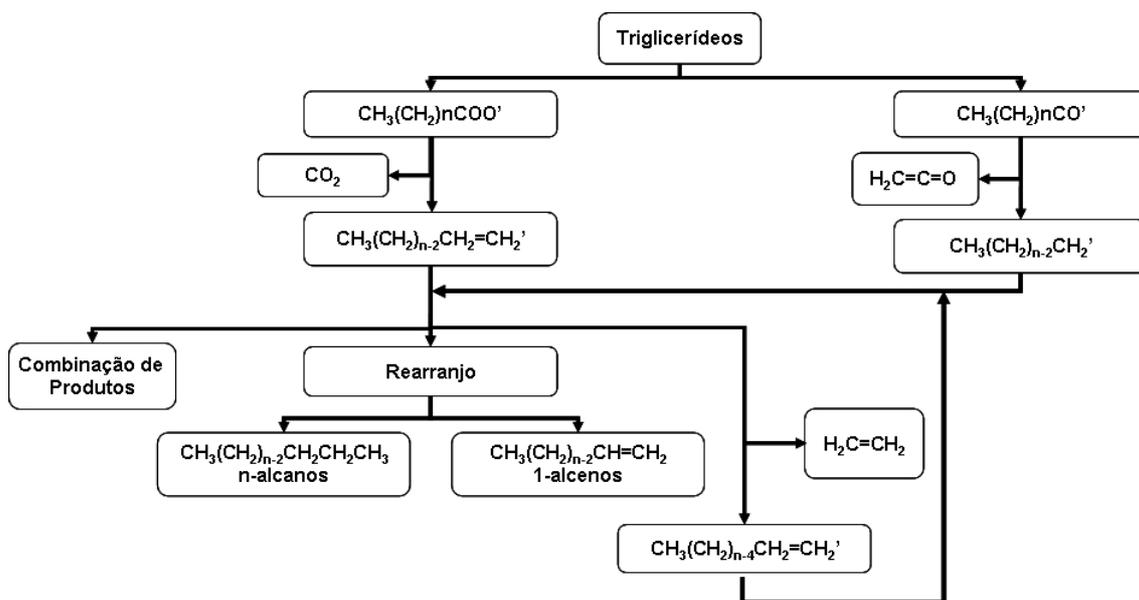
**7)Alquilação de Parafinas (Reação Reversa de 6)****8)Isomerização de Parafinas****9)Aromatização de Parafinas****10)Polimerização de Olefinas****11)Decomposição de Olefinas -Reação Reversa de 10)****12)Decomposição de Olefinas para Diolefinas****13)Decomposição de Olefinas para Hidrocarbonetos Acetilênicos****14)Aromatização ou Ciclização de Olefinas****15)Hidrogenação de Olefinas****16)Isomerização de Olefinas**

**Figura 1.** Adaptação do esquema de reações proposto por Chang e Wan (1947) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos (apud Maher e Bressler, 2007).

O hidrocraqueamento de óleo vegetal, sob pressão de hidrogênio, a temperaturas de 350 °C a 400 °C, catalisado por Ni/SiO<sub>2</sub> ou sulfeto de Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, levou à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na equação (1) da Figura 1. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por

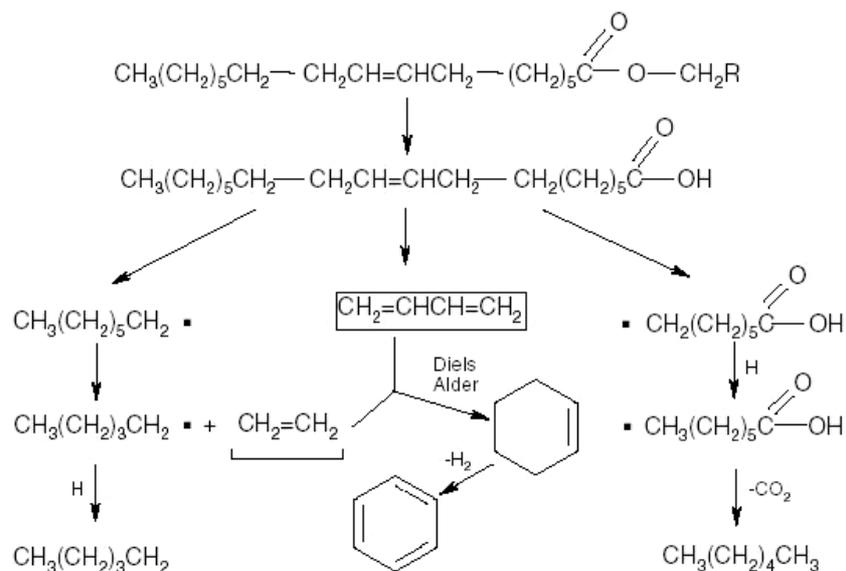
descarbonilação ou descarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente pelas reações (2) e (3) da Figura 1 (Suarez, *et al.*, 2007).

Outra proposta é a quebra radicalar de glicerídeos, seguindo duas vertentes: a primeira de descarboxilação, rearranjo radicalar, eliminação de etileno, originando alcenos e alcanos; e a segunda eliminando cetenos e através de rearranjos radicalares originando também alcenos e alcanos como demonstrado na Figura 2 (Alencar *et al.*, 1983).



**Figura 2.** Adaptação do esquema de reações proposto por Alencar *et al.* (1983) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

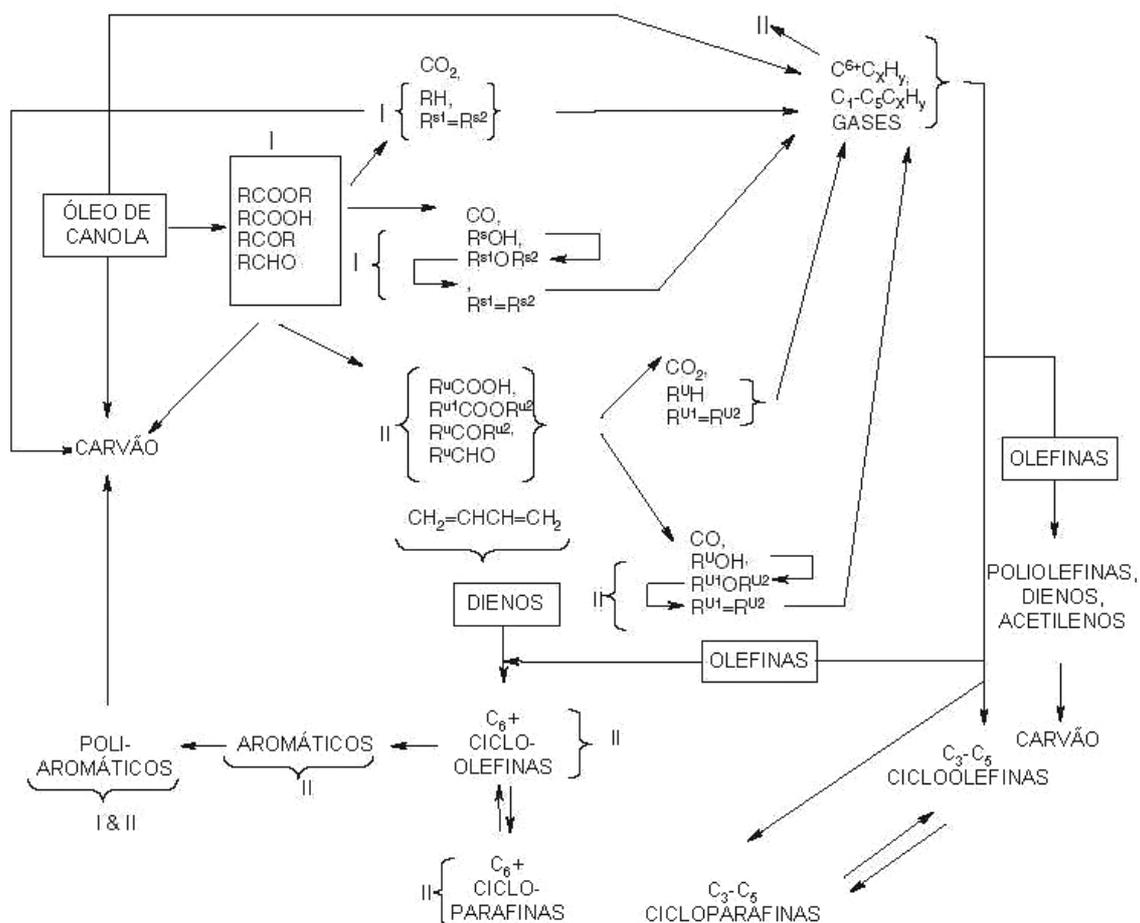
Em 1988, Schwab *et al.* propôs um esquema (Figura 3), explicando o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos para a formação de alcanos, alcenos, alcadienos, aromáticos e ácidos carboxílicos.



**Figura 3.** Esquema de reações proposto Schwab *et al.* (1988) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

O esquema apresentado por Schwab *et al.* trouxe uma proposta para explicar a formação de compostos aromáticos, o processo ocorre através da adição de Diels-Alder de etileno a dienos conjugados.

Idem *et al.* (1996) estudou o craqueamento térmico do óleo de canola e propôs um esquema baseado em todos os anteriores, porém mais complexo. O esquema mostrado na Figura 4, apresenta-se mais completo já que propõe a formação de compostos oxigenados como cetonas, aldeídos e ésteres, monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , alcoóis, dentre outros.

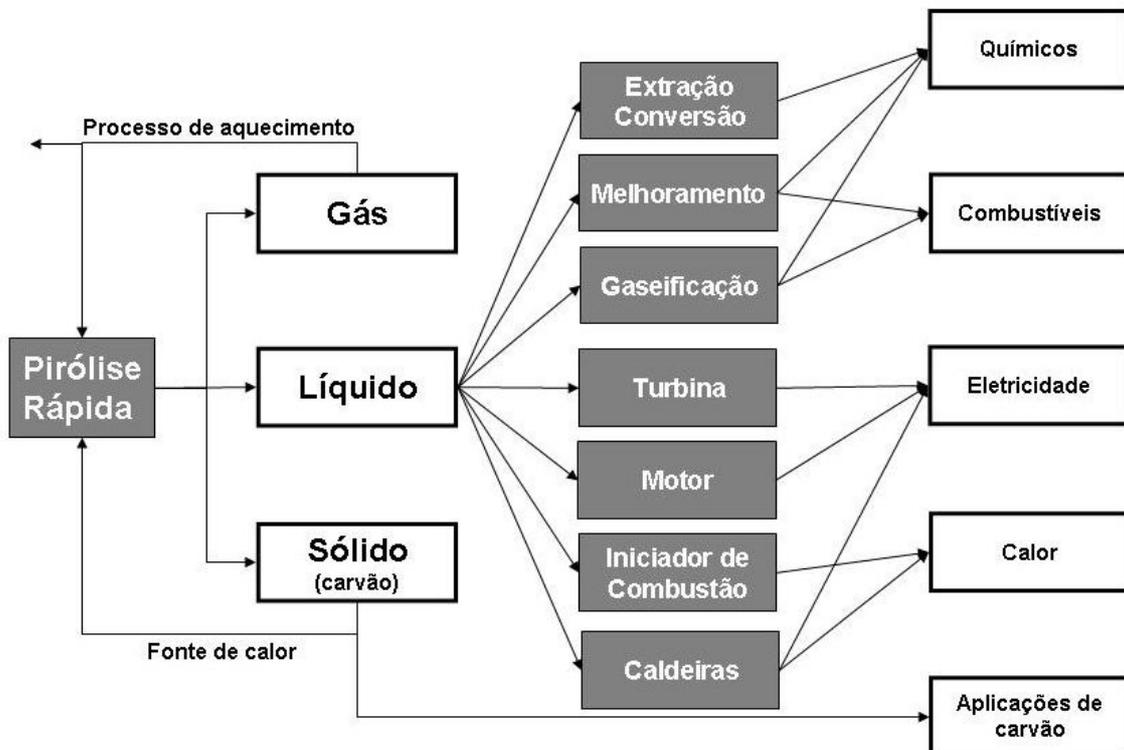


**Figura 4.** Adaptação do esquema proposto por Idem *et al.* (1996 e 1997) para as reações do processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

O grau de insaturação dos triglicerídeos apresenta um significativo efeito no processo de craqueamento, por exemplo, radicais intermediários gerados em função destas insaturações, podem eventualmente reagir para formar hidrocarbonetos  $C_1$ - $C_5$  pela decomposição de compostos oxigenados pesados por diferentes rotas. A descarboxilação e a descarbonilação pode ocorrer antes ou depois da clivagem das ligações C-C. Se os triglicerídeos apresentam insaturações a clivagem ocorre preferencialmente antes a descarboxilação e a descarbonilação (Idem *et al.*, 1996).

### I.1.3 – Bio-óleo

O rendimento e as propriedades do bio-óleo depende da matéria-prima, do tipo de processo e das condições de obtenção (Adebanjo *et al.*, 2005; Bridgwater, 2004). O bio-óleo surge com a expectativa de tornar-se um combustível líquido alternativo, porém também apresenta algumas potenciais aplicações emergentes como combustão em fornos e “boiler”, em motores a diesel, em turbinas e na obtenção de compostos químicos de interesse industrial. A Figura 5 apresenta um resumo destas aplicações (Bridgwater, 2004).



**Figura 5.** Esquema adaptado para aplicação do bio-óleo (Bridgwater *et al.*, 2004).

O passo mais importante no sentido de regulamentar biocombustíveis no Brasil, foi a publicação da Lei nº 11097 de 13 de Janeiro de 2005, autorizando e tornando obrigatório a mistura de 2% de biodiesel (B2) ao Óleo Diesel de origem fóssil a partir de 2008, devendo atingir 5% (B5) até 2013. No artigo 4 desta lei, define-se biodiesel como “biocombustível derivado de fonte

renovável de biomassa para o uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou para a geração de outro tipo de energia que possa substituir total ou parcialmente combustíveis fósseis”. De acordo com esta definição não é imposta restrição quanto ao processo de obtenção do biodiesel, podendo ser ele obtido por transesterificação, esterificação ou craqueamento térmico. Entretanto, a ANP, através da resolução ANP 42 de 24 de novembro de 2004, regulamenta apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que podem ser produzidos por transesterificação e esterificação (Pousa *et al.*, 2007).

Para a aplicação comercial de bio-óleos como combustíveis líquidos, se faz necessário o estabelecimento de especificações de propriedades químicas e físico-químicas. Atualmente, não há especificações regulamentadas para bio-óleos. As propriedades mais críticas do bio-óleo incluem homogeneidade, estabilidade, capacidade calorífica, pH, água, ponto de fulgor, sólidos, cinzas, viscosidade e lubrificidade. Sabe-se que bio-óleos não são produtos de um equilíbrio termodinâmico, e suas propriedades podem mudar durante o armazenamento, podendo ocorrer reações de polimerização ou policondensação (Qiang *et al.*, 2008).

Bio-óleos apresentam composições muito complexas (Qi *et al.*, 2007). Uma análise completa do bio-óleo requer a combinação de várias técnicas analíticas, sendo que até o momento não se alcançou uma descrição precisa da composição de um bio-óleo (Garcia-Perez *et al.*, 2007) (Fortes e Baugh, 2004). Uma maneira de caracterizá-lo é a estratégia de utilizar as propriedades da polaridade e/ou acidez para fracionar do bio-óleo em classes. Um dos fatores que dificultam esta caracterização é que a composição do bio-óleo é dependente da matéria-prima utilizada e do processo de craqueamento empregado (Garcia-Perez *et al.*, 2007).

Algumas características negativas que podem estar presentes em bio-óleos estão discutidas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características de bio-óleos e métodos para modificação (Bridgwater, 1996).

Características	Efeito	Solução
Carvão em suspensão	Erosão; Bloqueio do equipamento; Alta emissão de CO.	Filtrar a fase vapor e/ou líquida; Modificação do carvão; Modificação da aplicação.
Metais Alcalinos	Deposição de sólidos na combustão; Danos à turbina.	Filtração de vapores quentes; Processo de óleos; Modificação da aplicação; Pré-tratamento da matéria-prima para remover cinzas.
Baixo pH	Corrosão dos vasos e tubulações.	Cuidados na seleção de materiais.
Incompatibilidade química	Destruição de selos e gaxetas.	Cuidados na seleção de materiais.
Sensibilidade Térmica	Decomposição em superfícies quentes; Adesão de gotas em superfícies abaixo de 400 °C.	Reconhecimento dos problemas e sistemas apropriados de refrigeração.
Alta viscosidade	Alta pressão de injeção aumenta o custo do equipamento; vazamentos e rupturas.	Manter as superfícies quentes abaixo de 500 °C; Cuidados nos aquecimentos a baixas temperaturas e/ou adição de água, e/ou adição de co-solventes.
Presença de água	Complexo efeito na viscosidade, calor específico, densidade, estabilidade, pH etc.	Reconhecimento do problema; Otimizar a aplicação.
Heterogeneidade	Formação de camada ou separação parcial de fases; Problemas de filtração.	Modifique ou troque o processo; Trocar a matéria-prima para outra com baixo teor de lignina; Aditivos; Controle do teor de água.

As propriedades danosas como alta viscosidade, instabilidade térmica e corrosividade, aparecem como grandes obstáculos para a substituição de combustíveis fósseis por bio-óleos. Recentes estudos avaliam a modificação de processos na obtenção de bio-óleos para neutralizar estes efeitos, como a hidroxigenação, craqueamento catalítico de vapores, emulsificação, reforma gasosa e extração química de compostos (Qi *et al.*, 2007).

Bio-óleos compreendem quantias consideráveis de ácidos carboxílicos, como ácido acético e fórmico, que levam a valores de pH em torno de 2 – 3. A acidez torna o bio-óleo muito corrosivo e extremamente severo a elevadas temperaturas, o que impõem mais requisitos em relação aos materiais utilizados na construção de reservatórios, e um melhoramento nos processos de obtenção antes do seu uso como combustível aplicado ao transporte (Qi *et al.*, 2007).

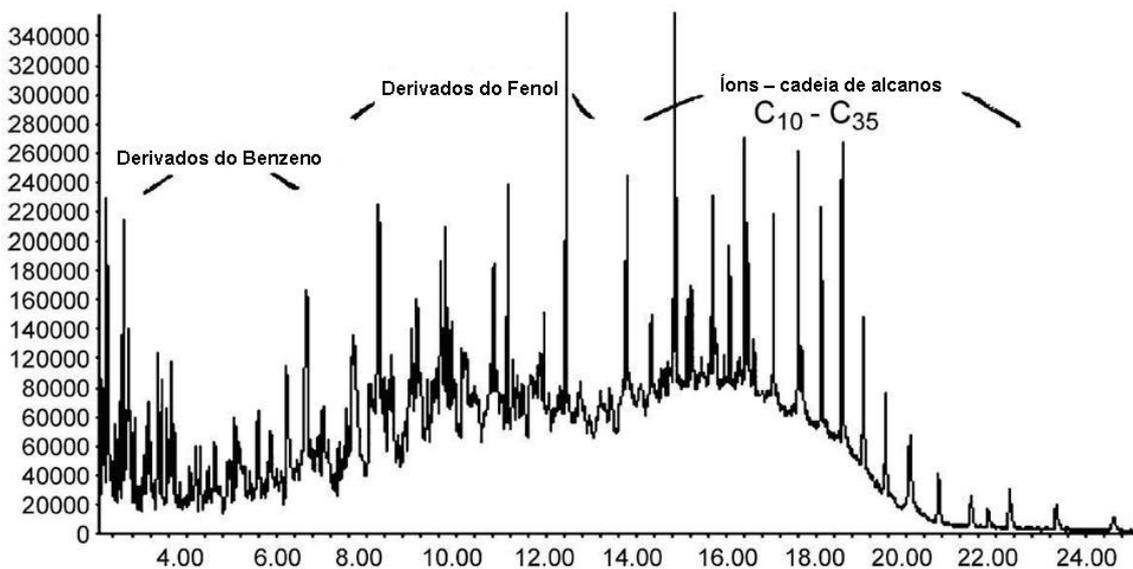
### I.1.3.1 – Craqueamento Térmico de Biomassa de fonte vegetal

Garcia-Perez *et al.* (2007) trabalhou na determinação da composição química do bio-óleo, obtido pelo craqueamento térmico de dois resíduos da

industria madeireira, classificando a composição em termos de macro-famílias de compostos empregando a extração por solvente e analisando as frações pelas técnicas de TG, CG-EM e CPG. Este tipo de matéria-prima apresentou um grande número de fenóis e dióis.

A caracterização por CG-EM do bio-óleo obtido por craqueamento térmico rápido da espécie *Pterocarpus indicus*, planta que apresenta uma boa produção de bio-óleo, também apresenta um número significativo de compostos fenólicos (Luo *et al.*, 2004).

O bio-óleo proveniente da casca de arroz apresenta em sua composição química, ácidos, álcools, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, açúcares, furanos, guaiacols e compostos multifuncionalizados. A presença de ácidos carboxílicos aparecem como a razão para o baixo valor de pH do bio-óleo (Qiang *et al.*, 2008). A palha do arroz da origem a um bio-óleo rico em compostos aromáticos, fenólicos e alcanos (Wang *et al.*, 2007).



**Figura 6.** CG-EM do bio-óleo (693 K) (Wang *et al.*, 2007).

Uma grande variedade de óleos foram estudados em relação aos seus processos de craqueamento térmico. Lima *et al.* (2004) descreve a obtenção de bio-óleo a partir de Óleo de Soja, Óleo de Palma (*Elaeis* sp.) e Óleo de Mamona (*Ricinus communis*). O bio-óleo obtido foi fracionado por destilação em função de faixas de temperaturas e as propriedades físico-químicas destes

produtos foram determinadas e comparadas com a regulamentação brasileira vigente. A análise por CG-EM destes produtos, identificou a presença de alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos.

O bio-óleo proveniente de serragem apresenta em geral, compostos característicos da quebra de algumas classes de substâncias inerentes a matéria-prima. Compostos derivados da holocelulose como, propanol, ácido acético, furfural; derivados da lignina como, fenóis, guaiacol, vanilina e HPA's que estão presentes na matéria-prima e que resistem ao processo térmico (Lede *et al.*, 2007).

A casca e o talo da Couve-Nabiça (*Brassica napus*), planta característica da União Européia, Canadá, Estados Unidos da América, Austrália, China e a Índia, foi estudada em relação ao rendimento de produto líquido em função da temperatura de craqueamento térmico. O bio-óleo foi caracterizado por técnicas físico-químicas e através de análise elementar e infra-vermelho (Karaosmanoglu *et al.*, 1999). O craqueamento térmico da biomassa residual remanescente após o processo de extração de óleo da soja por prensamento, deu origem a um bio-óleo que foi caracterizado pela análise elementar, cromatográfica, por infra-vermelho e por RMN  $^1\text{H}$  (Senzoz e Kaynar, 2006).

O produto líquido proveniente do craqueamento térmico catalítico do óleo de girassol, obtido com rendimento igual a 32,8%, consiste em uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, alcanos e alcenos, com ponto de ebulição equivalentes a gasolina (Dandik e Aksoy, 1999). A aplicação de catalisadores para o óleo de palma apresentou comportamento semelhante (Tamunaidu e Bhatia, 2007).

A presença de diferentes classes de compostos que compõem o pirolisato do óleo extraído do fruto da Macaúba (*Acrocomia sclerocarpa M.*) foram confirmados usando o cromatograma de íons totais (TIC) e o cromatograma de íon seletivo (SIM), em acréscimo a comparação do padrão de fragmentação relacionado a espectroteca *NIST*. O estudo abrange a identificação dos compostos formados no craqueamento térmico do óleo, obtido de diferentes partes do fruto, sob condições inertes e oxidativas, em

específicos compostos que apresentam em seu espectro de massas o fragmento do íon base com relação  $m/z$  54, 67 e 71 (Fortes e Baugh, 2004).

Outra opção para triglicerídeos é sua conversão nos respectivos ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos presentes em sua composição, dando origem ao biodiesel. O biodiesel também pode ser obtido de outras matérias-primas como gorduras animais e resíduos de restaurantes. O problema associado a estas fontes de matérias-primas é o alto teor de ácidos graxos livres, os quais não podem ser convertidos em biodiesel através da catálise básica (Demirbas, 2008; Gonzáles *et al.*, 2003).

### **I.1.3.2 – Craqueamento Térmico de Biomassa de fonte animal**

Hua *et al.* (2008) apresentaram o craqueamento térmico catalítico isolado de óleo de soja, de palmeira e de gordura de frango. O processo é desenvolvido em dois estágios de forma a favorecer a produção de olefinas. A soma da concentração de olefinas e aromáticos da “gasolina” obtida no primeiro estágio de craqueamento térmico, respectivamente para o óleo de palma e para a gordura de frango, foi de 83,2% e 84%. O segundo estágio favorece o aumento de maneira significativa no teor de aromáticos. Algumas características da “gasolina” e do “óleo diesel” obtidos da gordura de frango estão apresentadas nas Tabela 2 e Tabela 3.

**Tabela 2.** Propriedades para a “gasolina” de gordura de frango (Hua *et al.*, 2008).

Propriedade	Valor	GB17930-2006 <sup>1</sup>
RON/min	95,6	93
Temperatura de destilação/°C	10% recuperado	≤ 70
	50% recuperado	≤ 120
	90% recuperado	≤ 190
	Ponto final de destilação	≤ 205
Goma/mg.(100mL) <sup>-1</sup>	3	≤ 5
Período de Indução/min	132	≥ 480
Enxofre/% (m/m)	0	≤ 0,05
Corrosão ao cobre (50 °C, 3 h)	> 1	1
Benzeno/% (v/v)	1,75	≤ 2,5
Aromáticos/% (v/v)	28,19	≤ 40
Olefinas/% (v/v)	41,24	≤ 35
Oxigênio/% (v/v)	2,11	≤ 2,7

**Tabela 3.** Propriedades para o “óleo diesel” de gordura de frango (Hua *et al.*, 2008).

Propriedade	Valor	GB252-2000 <sup>2</sup>
Cor	2,5	3,5
Estabilidade a oxidação/mg.(100 mL) <sup>-1</sup>	2,1	≤ 2,5
Enxofre/% (m/m)	0	≤ 0,2
Acidez/mg KOH (100 mL) <sup>-1</sup>	1,9	≤ 7
Resíduo de carbono/% (m/m)	0,44	≤ 0,3
Cinzas/% (m/m)	0,002	≤ 0,01
Corrosão ao cobre (50 °C, 3 h)	1	1
Viscosidade cinemática/mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,91	3,0 – 7,0
Ponto de solidificação/ °C	< - 30	Sem especificação. – 20 diesel
Ponto de fulgor/ °C	72	≥ 45
Índice de cetano/min	31,5	≥ 45
Temperatura de destilação/°C	50% recuperado	≤ 300
	90% recuperado	≤ 355
	95% recuperado	≤ 365

As principais propriedades físico-químicas especificadas para o diesel de petróleo comercializado no Brasil foram determinadas para o bio-óleo de frango e seus resultados estão resumidos na

Tabela 4, assim como os valores especificados para o diesel (Santos *et al.*, 2008).

<sup>1</sup> Regulamentação Chinesa para Gasolina.

<sup>2</sup> Regulamentação Chinesa para Diesel.

**Tabela 4.** Propriedades físico-químicas do bio-óleo de frango (Santos *et al.*, 2008).

Propriedade Físico-Química	Unidade	Amostra		Diesel de petróleo (ANP)	Método de ensaio
		Gordura de frango			
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	840		820-880	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt (mm <sup>2</sup> /s)	4,93		2,0-5,0	ASTM D445
Destilação	Ponto inicial	87,6		1	ASTM D86
	50 %	265,3		245,0-310,0	
	85 %	341,7		370,0 (max)	
	Ponto final	343,7		1	
Resíduo de carbono	% massa	0,46		0,25	ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	2		1	ASTM D130
Índice de Cetano	-	50,57		45	ASTM D4737
Ponto de entupimento a frio	°C	1,0		0-12 <sup>2</sup>	ASTM D6371
Índice de acidez	mgKOH/g	114,43		-	ASTM D664
Capacidade calorífica	cal/g (kJ/g)	10 365 (43,3)		10 000 (41,8)	ASTM D240

<sup>1</sup> A norma supracitada apenas determina que se anotem tais valores, não estabelecendo limites específicos.

<sup>2</sup> Os limites para essa propriedade variam conforme a região do território brasileiro e a época do ano.

O micro craqueamento térmico (5 g h<sup>-1</sup>; 500 - 650 °C) de banha de porco, composta basicamente por ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub> e C<sub>18:2</sub>, sem a utilização de catalisador, deu origem a um produto líquido com rendimento de 37% em relação a matéria-prima. O produto líquido apresentou em sua composição alcanos e alcenos lineares e cíclicos, compostos aromáticos, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Esta fração apresentou poder calorífico de 40 MJ kg<sup>-1</sup> e IC = 46. A fração gasosa apresentou em sua composição basicamente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (Adebanjo *et al.*, 2005).

#### I.1.3.2.1 – Óleo de Peixe

A principal característica que diferencia peixes de água doce quando comparados com peixes de origem marinha, são os altos índices de ácidos carboxílicos C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, e os baixos índices de ácidos C<sub>20</sub> e C<sub>22</sub>. Esta variação é

atribuída principalmente as diferentes condições de alimentação. Entretanto, novos estudos indicam que peixes de água doce apresentam grandes quantidades de ácidos eicosapentadecanóico (C<sub>20:5</sub>) e docosahexadecanóico (C<sub>22:6</sub>) (Gutierrez e Silva, 1993) (Saify *et al.*, 2003). A Tabela 5, apresenta a composição percentual de ácidos graxos de peixes de origem marinha comercialmente importantes no Brasil (Gutierrez e Silva, 1993).

**Tabela 5.** % ácidos graxos em peixes marinhos (Gutierrez e Silva, 1993).

Ácido Graxo	Peixe								
	Abroteia	Cabrinha	Cavalinha	Manjuba	Pescada	Porquinho	Ray	Sardinha	Atum
12:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND
14:0	1,1	1,8	7,6	3,7	0,9	0,8	1,0	9,8	2,0
14:1	ND	ND	0,5	ND	ND	ND	ND	0,4	ND
16:0	17,2	22,8	14,1	24,2	15,5	17,8	17,1	16,2	22,7
16:1	1,3	5,1	5,0	5,7	8,5	3,7	8,1	11,3	3,4
18:0	8,0	8,1	2,6	6,6	7,2	8,8	10,1	1,3	9,5
18:1	12,8	15,7	14,4	16,8	18,8	15,7	16,9	9,8	13,7
18:2	0,4	0,6	2,0	0,9	0,9	1,1	0,2	4,3	0,8
20:0	ND	ND	ND	0,2	ND	ND	ND	0,3	0,2
18:3 + 20:1	0,6	1,5	11,1	1,1	0,9	3,0	2,6	2,6	1,2
20:2	ND	0,6	4,2	0,8	ND	0,5	0,8	2,5	0,4
22:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,1	ND	ND
22:3 + 22:1	7,1	5,4	16,9	1,8	4,9	7,6	14,6	4,8	3,6
20:4	ND	0,2	ND	0,7	ND	ND	0,4	0,2	ND
20:5	11,4	10,1	6,2	8,8	7,7	8,6	4,1	24,2	7,8
22:3	1,1	1,2	1,3	0,7	ND	0,9	3,2	ND	ND
22:4	1,6	1,3	ND	1,2	0,9	0,7	1,5	2,4	1,6
22:5	3,2	4,3	1,0	2,8	2,9	3,3	5,1	2,2	0,4
22:6	34,3	21,2	13,0	23,7	19,2	26,6	11,6	6,5	32,5
X <sub>1</sub> *	ND	ND	ND	ND	11,6	0,9	0,8	0,8	ND
X <sub>2</sub> *	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,6	0,1	ND

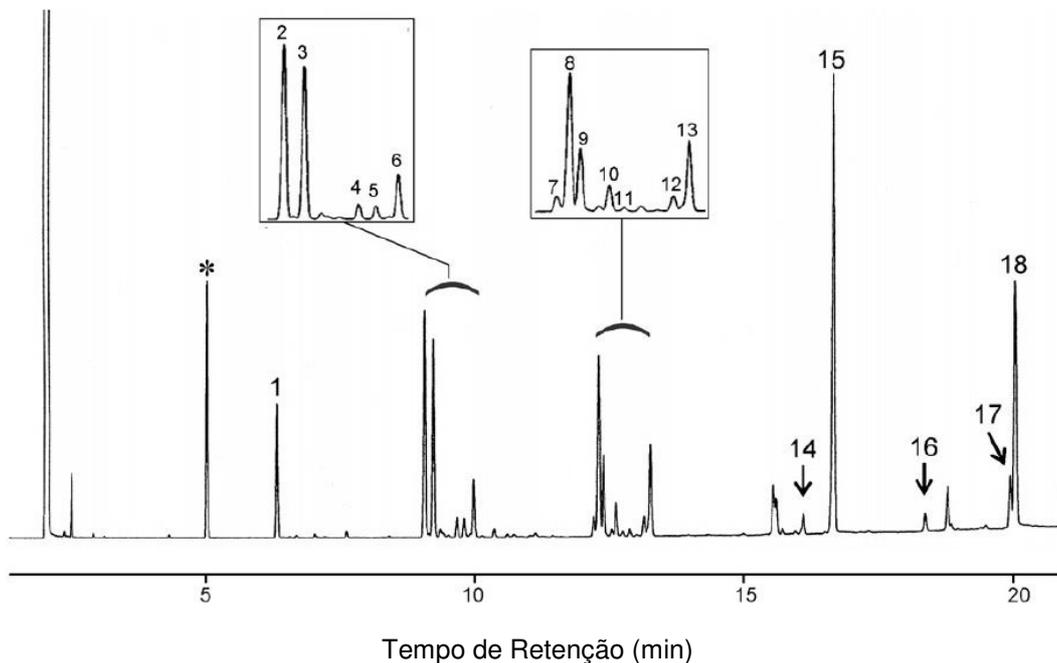
\*picos não identificados

A composição de ácidos graxos de duas espécies de tubarões *Eusphyra blochii* (tubarão martelo) e *Carcharhinus bleekeri* (Cação galhudo) apresentam os ácidos saturados C<sub>16:0</sub> e C<sub>18:0</sub>, e o ácido insaturado C<sub>18:1</sub>, como componentes majoritários (Saify *et al.*, 2003).

Esta mesma característica de composição foi observada para a análise dos ácidos graxos presentes no intestino de dois peixes marinhos da espécie “*M. freycineti*” e “*M. trachylepis*”. A composição de ácidos graxos, derivatizados com hidróxido de tetrametilamônio em metanol e analisados por CG-EM, foi

estudada em relação aos ácidos graxos presentes nas dietas dos animais, baseadas em algas, epiflora (invertebrados) e epifauna (algas vermelhas). Este estudo reforça a teoria que a composição dos ácidos graxos da fração lipídica dos animais é função de sua dieta (McIntyre *et al.*, 2007).

O estudo de Yamamoto *et al.* (2008), mostrou a aplicação das técnicas de CG-DIC e CG-EM equipadas com coluna capilar de média polaridade, para a caracterização de óleo de peixe encapsulado comercial. O óleo estudado era enriquecido com ácidos  $C_{20:5}$  e  $C_{22:6}$ . Todos os ácidos presentes na amostra foram convertidos em seus respectivos ésteres metílicos (1= 14:0; 2= 16:0; 3= 16:1; 4= 16:2; 5= 16:3; 6= 16:4; 7= 18:0; 8= 18:1 (9); 9= 18:1 (11); 10= 18:2; 11=  $\gamma$ -18:3; 12=  $\alpha$ -18:3; 13= 18:4; 14= 20:4; 15= 20:5; 16= 21:5; 17= 22:5; 18= 22:6), através da metanólise com KOH/metanol. O trabalho mostrou a eficiência no uso deste sistema na identificação dos componentes de óleos de origem tanto animal quanto vegetal.



**Figura 7.** Cromatograma de ésteres metílicos de óleo de peixe encapsulado (Yamamoto *et al.*, 2008).

O relatório *The State of Fisheries and Aquaculture - 2006* publicado em 2007 pela *FAO – Fisheries and Aquaculture Department*, órgão do *Food and Agriculture Organization of United Nations*, divulgaram a previsão para a

produção mundial total de pescados em 2005 de 142 milhões de toneladas. Os maiores produtores mundiais de pescados em 2004, foram a China seguida pelo Peru, sendo que o Brasil não aponta com participações expressivas frente a produção mundial de pescados . A região noroeste do Pacífico foi a mais explorada, sendo a Anchoa o principal produto. Estima-se que 75% da produção é destinada para o consumo humano direto e os 25% restantes para ração animal e obtenção de óleo (FAO, 2007).

Em 2003, foram identificadas na região do Vale do Itajaí, 11 empresas na cidade de Itajaí e 11 em Navegantes responsáveis por uma produção de aproximadamente 60 mil toneladas ano de pescados. Considerando uma taxa média de aproveitamento de 50%, a previsão é da geração de 30 mil toneladas ano de resíduos, dos quais 68% são encaminhados a industria de farinhas de pescado, 23% são dispostos em aterros sanitários e 9% despejados diretamente no Rio Itajaí-Açú, constituindo um grave impacto ambiental (Pessati *et al.*, 2003). No trabalho de Ferraz de Arruda *et al.* (2007), fica confirmado que 50% de toda a produção mundial de pescados torna-se resíduo, e que destes, entre 46% a 65% e a base lipídica do resíduo.

## 1.2 – PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS

A conversão de petróleo em produtos com aplicações depende do tipo de óleo que será refinado. O processo de refino do petróleo inicia com a destilação a pressão atmosférica até a temperatura aproximada de 370 °C. Desta fração retira-se gases leves, nafta, querosene e combustíveis líquidos. Os produtos finais desejados, como a gasolina, querosene e óleo diesel, sempre apresenta uma razão hidrogênio-carbono maior que as frações de óleos pesados (Blomberg *et al.*, 2002).

### 1.2.1 – Gasolina

Gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos na faixa de C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, com ponto final de

ebulição aproximado de 220 °C. A composição geral da gasolina varia entre  $[-CH]_n$  e  $[-CH_2-]_n$ , com número de octano próximo a 95 (Petrus e Noordermeer, 2006).

### **I.2.1.1 – Análise Detalhada de Hidrocarbonetos da Gasolina**

A análise detalhada de gasolina é necessária para o controle dos processos de refino, como por exemplo, no processo de destilação do petróleo, reforma, craqueamento e hidrotratamento. Este detalhamento pode ser usado na previsão de propriedades de gasolinas como pressão de vapor e octanagem (RON). Inúmeros métodos baseados na técnica de CG com colunas capilares têm sido descritos nos últimos 20 anos. Com os recentes avanços nos sistemas de CG, a identificação automática de compostos pode ser viabilizada, entretanto podem-se elencar três dificuldades: cromatogramas complexos (mais de 200 compostos); pequena diferença entre os tempos de retenção (menor que 5 s); e reprodutibilidade nos tempos de retenção (Durand, *et al.*, 1987) (Kosal *et al.*, 1990).

Estudos também mostram a eficiência na aplicação da CG, perante os métodos físico-químicos, na identificação de adulterações de gasolinas, através da avaliação do perfil cromatográfico ou da identificação individual de componentes (Wiedemann *et al.*, 2005).

#### **I.2.1.1.1 – PIONA**

A identificação de compostos geralmente são feitas através do tempo de retenção relativo com uma janela de identificação e pelo CG-EM. A repetibilidade é excelente e fornece uma identificação automática, mas a repetibilidade diminui com o tempo quando a coluna é usada em processo rotineiro de análises. Alcanos, naftênos e aromáticos com pontos de ebulição < 200 °C e olefinas com pontos de ebulição < 100 °C podem ser identificados. Olefinas com pontos de ebulição > 100 °C podem apresentar baixa resolução dependendo da coluna capilar empregada (Durand, *et al.*, 1987).

Uma das caracterizações fundamentais da gasolina ou nafta revela a composição relativa de hidrocarbonetos. Muitos métodos são empregados para este tipo de análise em CG-DIC de coluna única para parafinas (P), olefinas (O), naftênos (N) e aromáticos (A) (PONA) e CG-EM (PIONA). Em função da complexidade das amostras de gasolina e da necessidade de identificação de hidrocarbonetos, CG-EM é o método mais comum para a identificação, porém difícil de estabelecer análises de rotina e distinguir entre isômeros ou entre naftênos e olefinas (Zhu *et al.*, 1999).

CG-EM é freqüentemente usada para a análise e caracterização de misturas contendo hidrocarbonetos derivados de petróleo na faixa da gasolina. Muitos destes compostos possuem estruturas moleculares similares e isto dificulta a separação e a caracterização. Colunas, freqüentemente de 100 metros de comprimento, foram desenvolvidas para esta aplicação em conjunto com a EM para quando se faz necessário uma análise da composição mais completa. O recente desenvolvimento da técnica de espectrometria de massas “*Time-of-flight*” (TOF) associada a CG de alta velocidade é aplicada na análise e caracterização de complexas misturas de hidrocarbonetos (Veriotti e Sacks, 2000).

O método *ASTM D 6729 – 01*, cobre a determinação individual de hidrocarbonetos que compõem combustíveis para motor a ignição por centelha e suas misturas com compostos oxigenados, como o etanol, com faixa de ebulição até 225 °C. A concentração individual dos componentes e a precisão é determinada na faixa de 0,01 até aproximadamente 30 % em relação a massa. Este método quando aplicado para a distribuição dos hidrocarbonetos por grupos (PONA), deve-se tomar cuidados em relação a co-eluição de compostos.

Ré-Poppi *et al.* (2009), empregou o método PIONA (CG-DIC/StarDHA<sup>®</sup>) para determinar a composição química detalhada de um conjunto de 44 amostras de Gasolina C, comercializadas no estado do Mato Grosso do Sul. A composição química foi agrupada por classes (PIONA) e estas correlacionadas com os respectivos parâmetros físico-químicos através de análise estatística pelo método hierárquico de aglomeração (Dendograma), através do qual foi possível identificar o grau de similaridade das amostras. A análise dos dados

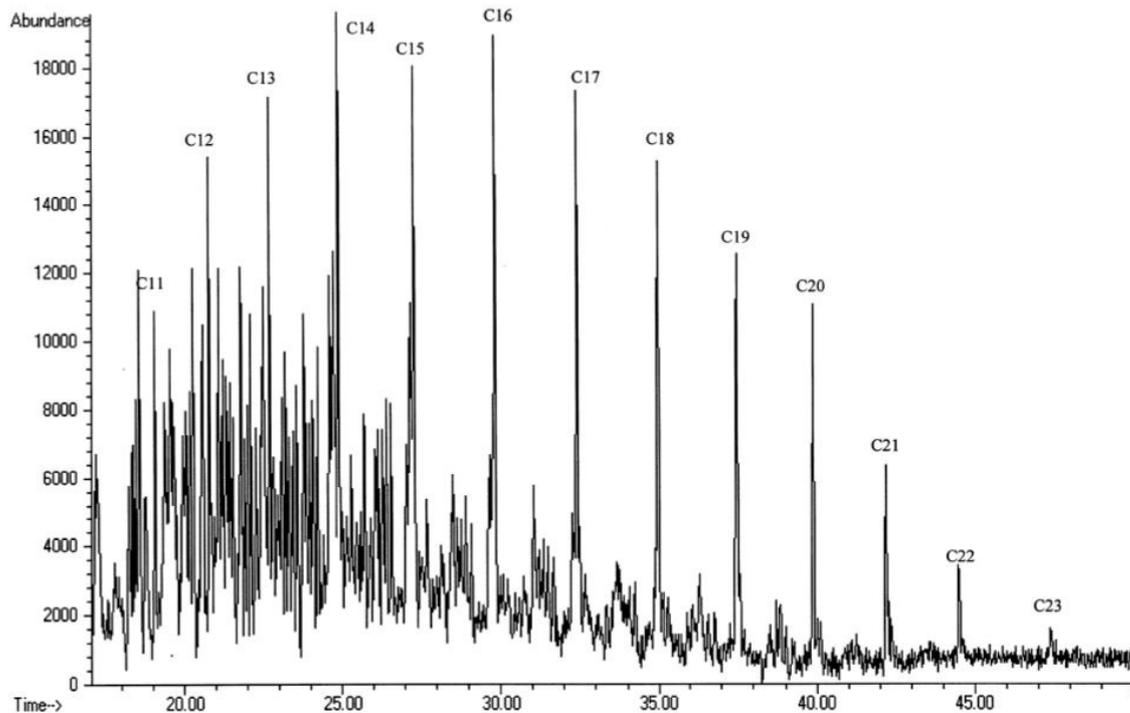
revelou amostras que apresentaram desvios de comportamento indicando, adulterações da gasolina por solventes orgânicos industriais.

## **I.2.2 – Óleo Diesel**

O Óleo Diesel, fração de hidrocarbonetos do petróleo, usualmente é caracterizado pelo seu número de cetano (próximo de 45), índice o qual mede a qualidade de ignição, e pela faixa de destilação (~250-360 °C). Sua composição compreende hidrocarbonatos de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> (Petrus e Noordermeer, 2006).

### **I.2.2.1 – Análise Detalhada de Hidrocarbonetos do Óleo Diesel**

O grande desafio na análise da fração de petróleo da faixa do diesel é separar o vasto número de hidrocarbonetos presentes na amostra. O número possível de hidrocarbonetos nesta faixa, C<sub>10</sub> a C<sub>25</sub>, é da ordem de milhões. Sistemas de CG-DIC são otimizados e combinados para a análise de amostras de diesel dentre eles a cromatografia a gás por fluido supercrítico acoplada a espectrometria de massas (Pal *et al.*, 1998).



**Figura 8.** Cromatograma de Íons Totais de fração saturada (Pal *et al.*, 1998).

### **I.2.3 – Biocombustíveis produzidos a partir de triglicerídeos**

#### **I.2.3.1 – Biodiesel**

O Biodiesel apresenta-se como um biocombustível alternativo aos combustíveis baseados no petróleo, obtido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e resíduos de óleos empregados no preparo alimentício. O processo mais empregado para a obtenção deste biocombustível, é a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool, na maioria dos casos o metanol, na presença de um catalisador, para formar os respectivos ésteres e glicerina. (Balat e Balat, 2008) (Suarez *et al.*, 2007).

Em recente trabalho, foi produzido Biodiesel a partir de Óleo de Peixe Refinado. A matéria-prima foi obtida de resíduos de peixes marinhos submetidos a vários processos de tratamento, os quais deram origem ao Óleo de Peixe Bruto, em 37% de rendimento, que ainda foi submetido a um processo de pré-tratamento para refino. O processo de transesterificação metanólica ocorreu com 92% de rendimento, e o Biodiesel foi avaliado quanto a

sua composição e suas propriedades físico-químicas, das quais destacam-se o índice de acidez, o resíduo de carbono e a viscosidade pelos seus altos valores quando comparado com biodiesel de outras fontes, e em contra ponto, pelo alto valor do índice de cetano, que denota uma boa qualidade de combustão (Lin e Li, 2009).

### I.2.3.1.1 – Composição química detalhada de Biodiesel

Biodiesel é definido como mono-alquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e gorduras animais. A composição química desta classe de biocombustível está diretamente relacionada a fonte da matéria-prima (Pinto *et al.*, 2005). A Tabela 6, apresenta o detalhamento da composição de alguns óleos vegetais comumente usados na obtenção de Biodiesel (Demirbas, 2003).

**Tabela 6.** Composição percentual de Ácidos Graxos de amostras de óleos vegetais.

<b>Matéria-prima</b>	<b>C<sub>16:0</sub></b>	<b>C<sub>16:1</sub></b>	<b>C<sub>18:0</sub></b>	<b>C<sub>18:1</sub></b>	<b>C<sub>18:2</sub></b>	<b>C<sub>18:3</sub></b>	<b>Outros</b>
Semente de algodão	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Semente de Papoula	12,6	0,1	4,0	22,3	60,2	0,5	0
Semente de Canola	3,5	0	0,9	64,1	22,3	8,2	0
Semente de Cártamo	7,3	0	1,9	13,6	77,2	0	0
Semente de Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Semente de Gergelim	13,1	0	3,9	52,8	30,2	0	0
Semente de Linhaça	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	0
Grãos de Trigo <sup>a</sup>	20,6	1,0	1,1	16,6	56,0	2,9	1,8
Óleo de Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Polpa de Milho	11,8	0	2,0	24,8	61,3	0	0,3
Óleo de Mamona <sup>b</sup>	1,1	0	3,1	4,9	1,3	0	89,6
Sebo	23,3	0,1	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0
Folha de Louro <sup>c</sup>	25,9	0,3	3,1	10,8	11,3	17,6	31,0
Amendoim <sup>d</sup>	11,4	0	2,4	48,3	32,0	0,9	4,0
Avelã	4,9	0,2	2,6	83,6	8,5	0,2	0
Semente da Nogueira	7,2	0,2	1,9	18,5	56,0	16,2	0
Amendoa	6,5	0,5	1,4	70,7	20,0	0	0,9

Azeitona	5,0	0,3	1,6	74,7	17,6	0	0,8
Coco <sup>e</sup>	9,7	0,1	3,0	6,9	2,2	0	65,7

<sup>a</sup> Óleo do Grão de Trigo contem os ácidos graxos C<sub>8:0</sub> (11,4%) e C<sub>14:0</sub> (0,4%).

<sup>b</sup> Mamona contem 89,6% de ácido ricinoléico.

<sup>c</sup> Óleo da folha de Louro contem os ácidos graxos C<sub>12:0</sub> (26,5%) e C<sub>14:0</sub> (4,5%).

<sup>d</sup> Óleo de Amendoim contem os ácidos graxos C<sub>22:0</sub> (2,7%) e C<sub>24:0</sub> (1,3%).

<sup>e</sup> Óleo de Coco contem os ácidos graxos C<sub>10:0</sub> (6,0 – 10,0%), C<sub>12:0</sub> (44,0 – 52,0%) e C<sub>14:0</sub> (13,0 – 19,0%).

De forma a fornecer informações sobre a composição de Biodieseis, a Tabela 7 apresenta a composição química dos principais óleos e gorduras animais empregados na obtenção deste biocombustível pelo processo de transesterificação (Wiggers, 2007).

**Tabela 7.** Distribuição de ácidos graxos em gorduras residuais.

Óleos Residuais	Composição de ácidos graxos (% em massa)								Total
	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	Outros	
Óleo de fritura	1,45	20,51	3,58	11,43	41,87	13,98	1,41	5,77	100
Óleo de aves	0,57	22,76	8,37	5,36	42,07	17,14	1,07	2,66	100
Óleo de suínos	1,40	24,10	2,4	14,00	39,40	14,20	0,8	3,70	100
Sebo bovino	2,73	22,99	2,86	19,44	41,60	3,91	0,49	5,98	100
Óleo animal misturado com óleo de fritura	1,52	22,39	3,14	12,81	42,53	12,07	0,81	4,73	100
Óleo de caixa de gordura	2,20	23,00	3,73	13,60	41,60	11,50	0,30	4,07	100

Para esta classe de biocombustível, segundo a RESOLUÇÃO ANP N<sup>o</sup> 7, de 19.3.2008, institui-se a determinação no produto final dos teores residuais do álcool empregado no processo de transesterificação e de glicerina livre e glicéris totais (mono, di e tri). Ambos os métodos, que empregam a técnica de cromatografia a gás, seguem procedimentos normatizados.

As propriedades do biodiesel obtido a partir de óleo de peixe residual, mostram algumas peculiaridades, como a composição majoritária por ésteres C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>20</sub> e C<sub>22</sub>, o que lhe confere maior índice de acidez e viscosidade cinemática, índice de peróxido instável, alta capacidade calorífica, e alto

resíduo de carbono e índice de cetano, dentre outras, quando comparado ao biodiesel obtido de óleos vegetais (Lin e Li, 2009).

### **I.2.3.2 – Bio-óleos**

O calor de combustão de biocombustíveis obtidos pelo processo de craqueamento térmico (bio-óleos) é maior que o fornecido por biocombustíveis obtidos por alcóólise, através da transesterificação de triglicerídeos (biodiesel). Esta característica, dos bio-óleos, desponta como uma boa vantagem sob este último (DeOliveira *et al.*, 2006).

#### **I.2.3.2.1 – Composição química detalhada de Bio-óleos**

A composição química de Bio-óleos está relacionado diretamente a fonte da biomassa empregada no processo de craqueamento térmico. A composição química de Bio-óleos obtidos pelo craqueamento térmico de biomassa de origem vegetal e animal estão apresentados nos itens I.1.3.1 e I.1.3.2 respectivamente.

## **II – OBJETIVOS**

## II – OBJETIVOS

### II.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é determinar a composição química dos produtos obtidos por Craqueamento Térmico de Óleo de Peixe Residual, e avaliar as propriedades físico-químicas destes produtos, visando o emprego destes como Biocombustíveis.

### II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação Físico-Química do Óleo de Peixe Residual através de ensaios de Índice de Acidez, Índice de Iodo, Massa Específica e Teor de Água;
- Determinação da Composição Química Relativa do Óleo de Peixe Residual;
- Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual em unidade piloto;
- Avaliação Físico-Química do Bio-óleo Bruto através dos ensaios de Índice de Acidez, Índice de Iodo, Massa Específica e Teor de Água;
- Obtenção Bio-óleo Leve a partir do Bio-óleo Bruto;
- Avaliação Físico-Química da Bio-óleo Leve através dos ensaios de Índice de Acidez, Índice de Iodo, Massa Específica, Teor de Água, Pressão de Vapor e da Curva de Destilação;
- Análise Detalhada de Hidrocarbonetos do Bio-óleo Leve através das técnicas de CG-DIC (PIONA), CG-DCE, CG-EM, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ;
- Obtenção do Bio-óleo Pesado a partir do Bio-óleo Bruto;
- Avaliação Físico-Química do Bio-óleo Pesado através dos ensaios de Índice de Acidez, Índice de Iodo, Massa Específica, Teor de Água, Ponto de Fulgor, Ponto de Entupimento, Viscosidade Cinemática e da Curva de Destilação;
- Análise Detalhada de Hidrocarbonetos do Bio-óleo Pesado através das técnicas de CG-DIC, CG-DCE, CG-EM, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

### **III – MATERIAIS E MÉTODOS**

### III – MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 – OBTENÇÃO DO ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL

O Óleo de Peixe Residual submetido ao processo de Craqueamento Térmico, objetivo de estudo deste trabalho, foi obtido na estação de tratamento de resíduos da empresa Gomes da Costa S/A, localizada no município de Itajaí, no estado de Santa Catarina, região sul do Brasil.

O resíduo é gerado no processo de industrialização de pescados (70% - Sardinha e 30% - Atum) que é carreado à estação de tratamento de efluentes (ETE), onde é retirado da fase aquosa pelo processo de flotação do efluente. No processo de flotação, bolhas de ar são insufladas através do efluente, forçando a separação da fase hidrofóbica, a qual é levada a superfície para posterior retirada.

A empresa fornecedora do resíduo é responsável por industrializar 1 milhão de latas de pescado por dia, gerando aproximadamente 360 toneladas<sup>\*3</sup> anuais, apenas deste resíduo de Óleo de Peixe, as quais são destinadas a queima em caldeira junto com óleo BPF de origem fóssil. Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados 50 kg deste resíduo de Óleo de Peixe.

#### III.2 – MÉTODOS ANALÍTICOS GERAIS

##### III.2.1 – Determinação da Massa Específica – Método Picnômetro e *ASTM D 4052*

As amostras de Óleo de Peixe Residual e Bio-óleo Bruto, foram submetidas a determinação da Massa Específica através do Método Picnômetro, o qual emprega uma vidraria volumétrica calibrada, para determinar gravimetricamente a relação massa/volume da amostra, através de uma balança analítica também calibrada. Nestes dois casos, foram

---

<sup>3</sup> Informação fornecida pela Empresa Gomes da Costa S/A.

determinadas as massas de 1 mL das amostras, previamente ajustadas a temperatura de 20 °C. O procedimento foi realizado em triplicata.

As amostras do Bio-óleo Leve e Pesado, foram submetidas a determinação da Massa Específica através do método *ASTM D 4052*, o qual utiliza um Densímetro Digital Automático, que determina a Massa Específica da amostra a qualquer temperatura, convertendo o resultado para a temperatura padrão de 20 °C, pela relação com um fator de conversão fornecido e pré-programado no equipamento.

### III.2.2 – Determinação do Índice de Acidez – *ASTM D 974*

O Índice de Acidez pelo método *ASTM D 974*, foi determinado solubilizando-se uma massa conhecida da amostra em uma solução 1:1 Éter Etilíco:Etanol, a qual foi titulada com solução aquosa de NaOH 0,1 M, previamente padronizada com Biftalato de Potássio, utilizando solução alcoólica 1% de Fenolftaléina como indicador.

Uma solução em branco contendo todos os reagentes com a ausência da amostra é titulada inicialmente para determinar a influência dos reagentes.

O Índice de Acidez é expresso em mg KOH g<sup>-1</sup> e pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}) \times f \times 5,61}{\text{Massa da amostra em gramas}}$$

**Equação 2.** Equação para determinação do Índice de Acidez.

onde:

*Vbranco* = volume em mL gastos da solução de NaOH na titulação do branco;

*Vamostra* = volume em mL gastos da solução de NaOH na titulação da amostra;

### III.2.3 – Determinação do Índice de Iodo – pr EN 14111

A determinação do Índice de Iodo seguiu o procedimento pr EN 14111, também reconhecido como Método de Wijs.

O método consiste em solubilizar uma massa da amostra em cicloexano, adiciona-se um volume de solução de Wijs (1,5% monocloroiodo, 98,5% ácido acético glacial) e o sistema é lacrado e deixado em repouso a temperatura ambiente e na ausência de luz. Após um período de 30 minutos, uma solução de Iodeto de Potássio a 15% (m/v) e adicionada, junta-se uma quantidade de água e titula-se a solução resultante com solução de Tiosulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente padronizada com Dicromato de Sódio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Utiliza-se solução 1% de amido como indicador. Um branco contendo todos os reagentes sem possuir amostra é titulado como referência.

Fórmula para o cálculo do Índice de Iodo:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) \times \text{Molaridade do } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times f \times 12,69}{\text{Massa da amostra em gramas}}$$

**Equação 3.** Equação para determinação do Índice de Iodo.

onde:

$V_{\text{branco}}$  = volume em mL gastos da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na titulação do branco;

$V_{\text{amostra}}$  = volume em mL gastos da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na titulação da amostra;

### III.2.4 – Determinação da Composição de Ácidos Graxos

Após a amostra ser submetida ao processo de derivatização (III.2.4.1), a mesma foi analisada em Cromatógrafo a gás, marca Varian CP-3800, equipado com DIC e EM, coluna CP-Sil 8 Cb Low Bleed (30 m x 0,25 mm, filme: 0,25  $\mu\text{m}$ ). As análises foram realizadas nas seguintes condições: temperatura do injetor = 250 °C; temperatura do DIC = 280 °C; gás de arraste = He, fluxo

constante de 1,2 mL min<sup>-1</sup> para análise por CG-DIC e 1 mL min<sup>-1</sup> para análise por CG-EM, razão de split 1:50. Temperatura do forno: 80 °C (3 min), 5 °C min<sup>-1</sup> @ 250 °C (15 min).

#### III.2.4.1 – Procedimento para derivatização de Ácidos Graxos

Em um vial com capacidade para 3 mL, adiciona-se 100 µL da amostra, 1 mL de Metanol e 1 gota de Ácido Sulfúrico concentrado. O vial é fechado e submetido a aquecimento a 70 °C durante 30 minutos. Após o tempo adiciona-se 1 mL de solução 10% de NaCl e 0,5 mL de n-pentano. O sistema é agitado vigorosamente e deixado em repouso até a separação de fases. A fase orgânica é separada e submetida a análise por CG (Saify *et al.*, 2003).

\* Para o Bio-óleo Leve, utiliza-se 1 mL de amostra e elimina-se o n-pentano, para que o mesmo não interfira na composição da amostra.

#### III.2.4.2 – Procedimento para determinação do Índice de Retenção (IR)

Para a determinação do IR dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes no Óleo de Peixe Residual e no Bio-óleo Pesado, uma solução padrão contendo n-alcenos de C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub> foi submetida a análise pela técnica de cromatografia a gás nas mesmas condições que a amostra. Para a determinação do IR dos componentes do Bio-óleo Leve, uma solução de nafta obtida comercialmente da Supelco<sup>®</sup>, foi submetida a análise nas mesmas condições que a amostra.

O IR foi determinado conforme a Equação 4 (ADAMS, 2007).

$$IR = 100 \times nC_{inf} + 100 \times \frac{TR_{comp} - TR_{C_{inf}}}{TR_{C_{sup}} - TR_{C_{inf}}}$$

**Equação 4.** Equação para determinação do IR.

onde:

$nC_{inf}$  = número de Carbonos do padrão de n-alceno que antecede o composto;

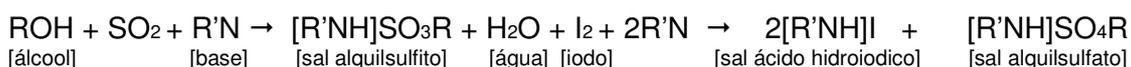
$TR_{comp}$  = tempo de retenção do composto;

$TR_{Cinf}$  = tempo de retenção do n-alceno que antecede o composto;

$TR_{Csup}$  = tempo de retenção do n-alceno que sucede o composto.

### III.2.5 – Determinação do Teor de Água por Karl Fischer – ASTM D 6304-07

A determinação do teor de água pelo método Karl Fischer (Coulométrico), foi realizado em equipamento Methron, modelo 737 KF Coulometer. Após a determinação da massa específica, 100 uL da amostra são injetados na célula, onde a água contida na amostra na presença de iodo, mais base (Piridina), oxidam o sal alquilsulfito à alquilsulfato, conforme o esquema abaixo. O Iodo gerado eletroquimicamente, e consumido numa proporção 1:1 com a água da amostra, até que o equipamento detecte voltametricamente o primeiro excesso de Iodo, caracterizando o ponto final da titulação.



**Equação 5.** Reação para o processo titulométrico de determinação de água pelo método Karl Fischer.

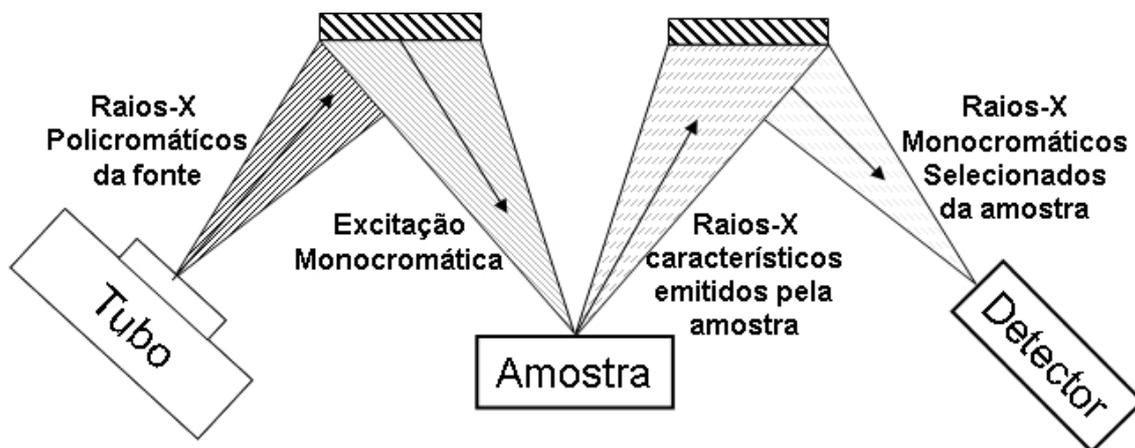
Como o Iodo é gerado eletroquimicamente, o equipamento determina a carga (Q) necessária para a geração de Iodo até o ponto de excesso, com isso relaciona a carga empregada, com a quantidade de água injetada e posteriormente com a quantidade de amostra, conforme a relação abaixo:

$$\begin{aligned} Q &= 1 \text{ C (Coulomb)} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s} \\ 1 \text{ mg H}_2\text{O} &= 10,72 \text{ C} \end{aligned}$$

### III.2.6 – Determinação do Teor de Enxofre – ASTM D 4294

As amostras do Bio-óleo Bruto, Leve e Pesado, foram analisadas quanto ao teor total de enxofre através do método por Fluorescência de Raios-X por Dispersão, conforme a ASTM D 4294. Neste método um filme da amostra é

formada entre folhas de filme de Mylar (espessura 0,05 mm). A amostra é incidida por um feixe de Raios-X que excitam os elétrons de valência dos átomos de enxofre os quais ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de Fluorescência de Raios-X que são receptados em um detector seletivo para o comprimento de onda específico.



**Figura 9.** Esquema da determinação de enxofre segundo a ASTM D 4294.

### III.2.7 – Análise de RMN $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$

As análises foram realizadas no Serviço de Ressonância Magnética Nuclear, do Laboratório de Instrumentação Analítica, do NIQFAR - UNIVALI.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker (Karlsruhe, Germany), modelo AC-300, interfaceado com módulo de gerenciamento pelo software ACD Specmanager 11.0.

As amostras foram solubilizadas em  $\text{CDCl}_3$ , com 0,01% de TMS, e analisadas à temperatura de  $22^\circ\text{C}$ , nas frequências de 300.13 MHz ( $^1\text{H}$ ) e 75.47 MHz ( $^{13}\text{C}$ ).

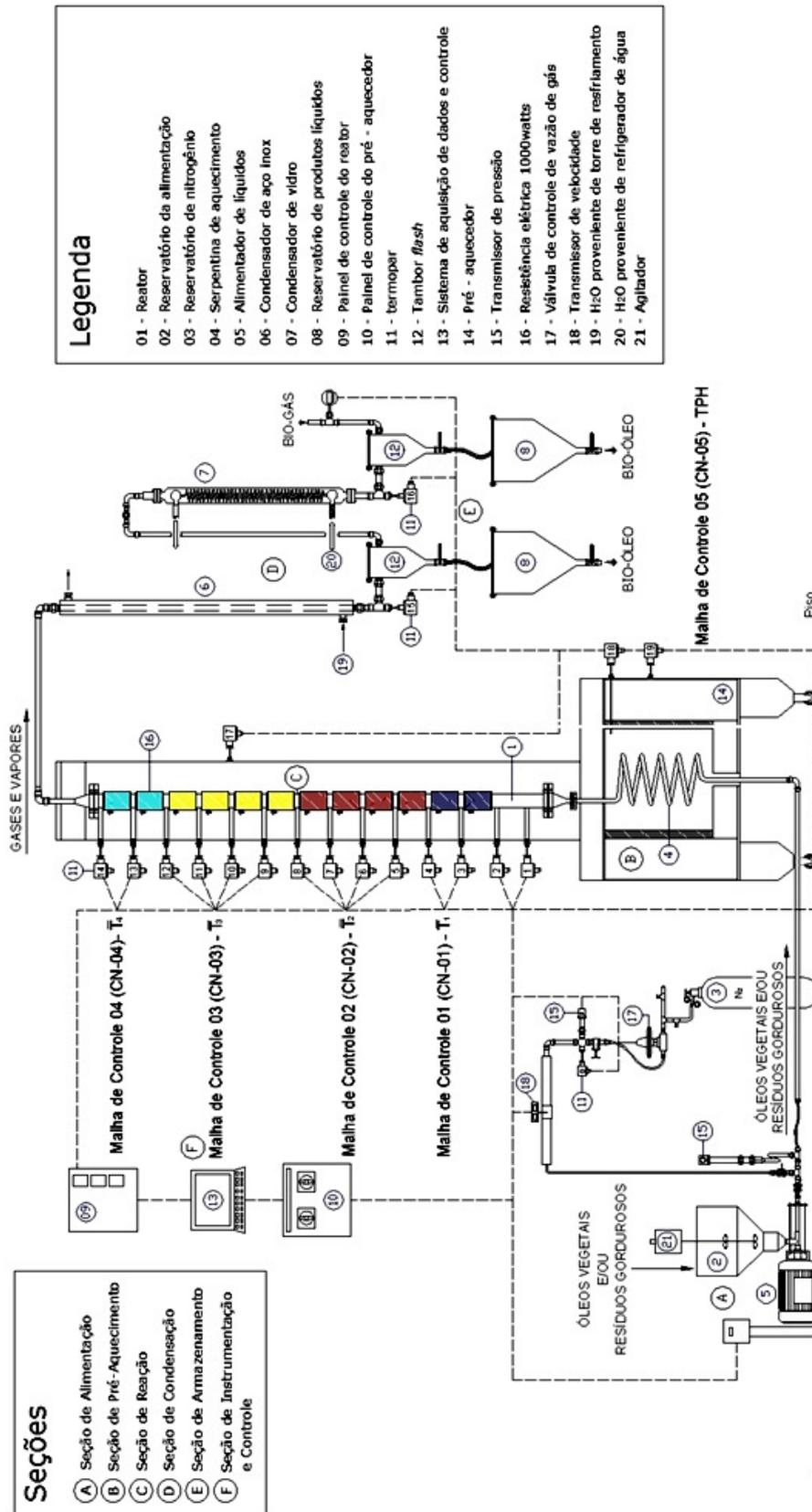
### III.3 – OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO BRUTO, BIO-ÓLEO LEVE E BIO-ÓLEO PESADO

#### III.3.1 – Processo de Craqueamento Térmico

O processo de Craqueamento Térmico foi realizado em uma unidade piloto, localizada no Depto. de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau – FURB. A unidade foi projetada e construída em aço inoxidável 316 por Wiggers (2007), e foi concebida para operar por processo contínuo com capacidade de até  $3,2 \text{ kg h}^{-1}$ . O Esquema 1, representa a unidade piloto de craqueamento térmico. A seguir está apresentado o registro fotográfico da unidade.



**Figura 10.** Vista da unidade de craqueamento térmico contínuo.



**Esquema 1.** Esquema da unidade de craqueamento térmico por processo contínuo.

Para o início de operação da unidade, a temperatura do pré-aquecedor (6000 x 18 mm) foi configurada para 450 °C e do reator para 525 °C. Inicia-se o processo, passando-se água pelo sistema até obter a estabilidade da temperatura no reator (2310 x 67 mm). A estabilização da temperatura pela secção do reator dá-se por 12 resistências (1 kW) distribuídas e controladas em 4 redes PID. A amostra de Óleo de Peixe Residual foi preparada acrescentando-se 5% de água e então transferida para o Reservatório da Alimentação. A principal função da água, além da estabilização térmica pelo incremento da transferência de calor por radiação, que nestas condições de temperatura é o fenômeno mais significativo ocorrendo no interior do reator através do vapor gerado. A outra função é a diminuição da pressão parcial que auxilia na diminuição da formação de coque no interior do reator. Iniciou-se o bombeamento com um fluxo controlado de 3,2 kg h<sup>-1</sup> até atingir novamente a estabilidade térmica do sistema. Após este período iniciou-se a coleta dos produtos provenientes do craqueamento térmico do Óleo de Peixe Residual.

### **III.3.2 – Sistema para determinação da composição dos gases gerados no processo de Craqueamento Térmico**

Para a determinação da composição do gás gerado pelo processo de Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual, um cromatógrafo a gás foi adaptado, visando determinar os principais gases permanentes (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) através de uma única injeção de amostra. A avaliação inicial deu-se da seguinte forma:

- procurou-se uma coluna (fase estacionária) a qual atendesse resolver todos os gases de interesse. Os equipamentos convencionais trabalham com sistema de válvula e duas colunas, uma de peneira molecular 5 Å (alumínio-silicato sintético de sódio, potássio ou cálcio) e outra Haysep<sup>®</sup>/Porapak-n<sup>®</sup> (polímero de Divinilbenzeno – DVB – substituído). A primeira é responsável pela resolução de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e a segunda pelos demais. Visando dispensar o uso de válvula, encontrou-se uma coluna capaz de atender as duas exigências, a coluna

Supelco® 60/80 Carboxen-1000 (peneira molecular  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (5 m x 2 mm), que foi adquirida no mercado nacional através da representante Sigma-Aldrich no Brasil;

- A coluna foi instalada em um cromatógrafo a gás equipado com Detector de Condutividade Térmica (DCT). O sistema operando com Argônio como gás de arraste mostrou-se parcialmente eficiente por apresentar pouca sensibilidade para o  $\text{CO}_2$ , em função da similaridade do coeficiente de condutividade térmica destes gases;

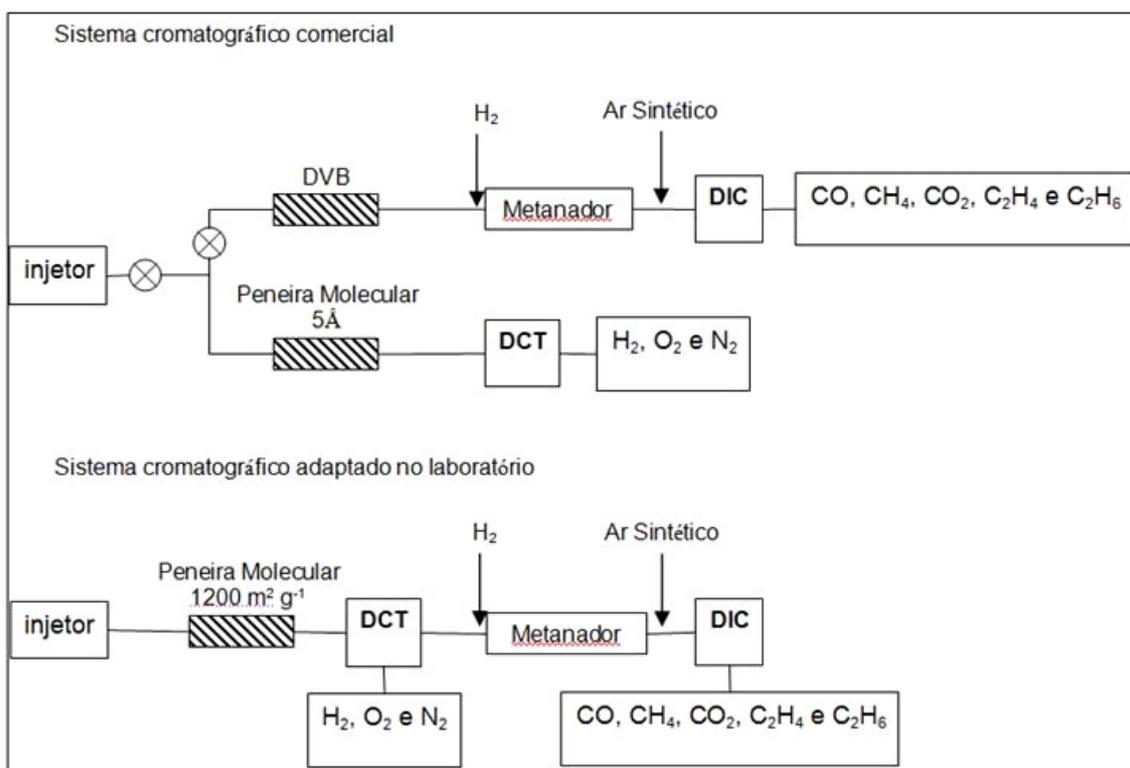
**Tabela 8.** Coeficientes de Condutividades Térmicas de Gases.

Composto	Coeficiente de Condutividade Térmica a 400 K ( $\text{mW mK}^{-1}$ )
He	190,6
Ar	22,6
$\text{H}_2$	230,4
$\text{O}_2$	33,7
$\text{N}_2$	32,3
CO	32,3
$\text{CH}_4$	49,1
$\text{CO}_2$	25,1
$\text{C}_2\text{H}_4$	34,6
$\text{C}_2\text{H}_6$	35,4

- A tentativa de utilização de Hélio (He) como gás de arraste inverteu as respostas, apresentando pouca sensibilidade principalmente para o  $\text{H}_2$ .

- A solução seguiu então, direcionar o fluxo do gás de arraste após o DCT, o qual é um detector não destrutivo, para um Detector de Ionização por Chama (DIC), empregando-se o Argônio como gás de arraste. Com este sistema foi possível determinar  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$  pelo DCT e  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  pelo DIC. Neste processo ainda permaneciam sem possibilidade de análise o CO e o  $\text{CO}_2$ ;

- para ampliar os gases detectados pelo sistema, foi instalado um metanador entre os detectores. Este sistema pelo processo de hidrogenação, através do emprego de um catalisador de Paládio em carvão ativo, com fluxo de  $\text{H}_2$ , converte CO e  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$ , o qual passa a ser detectado pelo DIC.



**Esquema 2.** Sistemas cromatográficos para determinação de gases permanentes.

O sistema adaptado no laboratório, como demonstrado no Esquema 2, foi desenvolvido em um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A, equipado com Detector de Ionização por Chama e Condutividade Térmica. A coluna 60/80 Carboxen 1000 possui 5 m de comprimento com diâmetro de 2 mm em tubo de aço inoxidável. As condições de operação otimizadas são: temperatura do injetor = 100 °C; injeção no modo Splitless; volume de injeção = 100 µL – seringa tipo Gastight®; temperatura do DCT = 200 °C, corrente de 40 mA; temperatura do DIC = 250 °C; gás de arraste = Argônio, programação da pressão: 220 kPa (6 min), -2 kPa min<sup>-1</sup> @ 230 kPa (19 min); temperatura do forno = 40 °C (6 min), 20 °C min<sup>-1</sup> @ 220 °C (20 min). Metanador Shimadzu modelo MTN-1, operando a 375 °C. Vazão de H<sub>2</sub> = 50 mL min<sup>-1</sup> e Ar Sintético = 300 mL min<sup>-1</sup>.

### **III.3.3 – Processo de Destilação do Bio-óleo Bruto para obtenção do Bio-óleo Leve**

Em um balão de destilação com capacidade para 3 L, montado sob uma manta de aquecimento, adiciona-se 2 kg do Bio-óleo Bruto. O balão é equipado com um termômetro na extremidade superior para controle da temperatura de destilação. Acopla-se o balão a um condensador, o qual é mantido a 4 °C com o auxílio de um banho termostático. O condensado é recolhido em um balão mantido sob isolamento térmico. O balão é submetido a aquecimento gradativo até início da destilação. Monitora-se a temperatura do destilado na entrada do condensador, o qual é coletado da temperatura ambiente até a temperatura de 220 °C. A esta fração denomina-se Bio-óleo Leve (BOL).

### **III.3.4 – Processo de Destilação do Bio-óleo Bruto para obtenção do Bio-óleo Pesado**

Em um balão de destilação com capacidade para 3 L, montado sob uma manta de aquecimento, adiciona-se 2 kg de Bio-óleo Bruto. O balão é equipado com um termômetro na extremidade superior para controle da temperatura de destilação. Acopla-se o balão a um condensador o qual é mantido a 4 °C com o auxílio de um banho termostático. O condensado é recolhido em um balão mantido sob isolamento térmico. O balão é submetido a aquecimento gradativo até início da destilação. Monitora-se a temperatura do destilado na entrada do condensador, e descarta-se a fração coletada entre a temperatura ambiente até 150 °C. Coleta-se a fração que compreende a temperatura de destilação entre 150 °C e 326 °C. A esta fração denomina-se Bio-óleo Pesado (BOP).

## **III.4 – MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO LEVE**

### **III.4.1 – Físico-Química**

#### **III.4.1.1 – Determinação da Curva de Destilação – ASTM D 86**

A determinação da curva de destilação do Bio-óleo Leve, foi realizada em um equipamento Herzog<sup>®</sup>, modelo HDA 628, com as configurações estabelecidas para derivados de petróleo com ponto de ebulição de até 250 °C, conforme indicação da ASTM D 86. Uma alíquota de 100 mL da amostra foi transferida para um balão de destilação o qual foi submetido a uma programação de aquecimento. O líquido evaporado é passado por um condensador mantido a 4 °C e recebido em uma proveta acondicionada a 17 °C. Durante o processo é monitorado o volume do destilado em relação a temperatura de evaporação mantendo um fluxo de destilação de aproximadamente 4 mL min<sup>-1</sup>.

#### III.4.1.2 – Determinação da Pressão de Vapor – ASTM D 5191

O ensaio de pressão de vapor foi realizado utilizando-se o equipamento HVP 970-Herzog<sup>®</sup>. O ensaio ocorreu na temperatura de 21°C e pressão ambiente de 1003 hPa.

### III.4.2 – Química

#### III.4.2.1 – Análise por CG-DIC (PIONA)

As análises do BOL foram realizadas em cromatógrafo Varian CP-3800<sup>®</sup>, amostrador automático CP-8410<sup>®</sup>, equipado com Detector de Ionização por Chama e coluna CP-Sil PONA<sup>®</sup> (100 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,5 µm). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250 °C.

Temperatura do detector: 280 °C.

Gases do detector:

H<sub>2</sub> = 30 mL min<sup>-1</sup>

Make up (He) = 25 mL min<sup>-1</sup>

Ar Sintético = 300 mL min<sup>-1</sup>

Gás de arraste: He, pressão constante de 50,5 psi, *split* 1:100.

Programação de temperatura do forno: 35 °C (15 min), 1 °C min<sup>-1</sup> @ 60 °C (20 min), 2 °C min<sup>-1</sup> @ 200 °C (10 min).

Volume de injeção: 0,3 µL da amostra pura.

#### III.4.2.2 – Análise por CG-DCE

As análises do BOL foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC-14B<sup>®</sup>, equipado com Detector de Ionização por Chama e Detector de Captura de Elétrons, coluna HP-1<sup>®</sup> (50 m x 0,32 mm; espessura do filme 1,05 µm). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250 °C.

Temperatura dos detectores: 280 °C.

Gases do detector:

H<sub>2</sub> = 30 mL min<sup>-1</sup>

*Make up* (N<sub>2</sub>) = 25 mL min<sup>-1</sup> (DIC); 30 mL min<sup>-1</sup> (DCE)

Ar Sintético = 300 mL min<sup>-1</sup>

Gás de arraste: N<sub>2</sub>, pressão constante de 50 kPa, *split* 1:20.

Programação de temperatura do forno: 40 °C (20 min), 2 °C min<sup>-1</sup> @ 220 °C (0 min).

Volume de injeção: 0,2 µL da amostra pura.

#### III.4.2.3 – Análise por CG-EM

As análises do BOL foram realizadas em cromatógrafo Varian CP-3800<sup>®</sup>, amostrador automático CP-8410<sup>®</sup>, acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn 2000 MS/MS<sup>®</sup> e coluna CP-Sil PONA<sup>®</sup> (100 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,5 µm). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250 °C.

Temperatura da Linha de Transferência: 240 °C.

Espectrômetro de Massas:

Temperatura do *Mainfold* = 80 °C

Temperatura do *Ion Trap* = 175 °C

IE = 70 eV



Gás de arraste: He, fluxo constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , *split* 1:100.

Programação de temperatura do forno:  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  (15 min),  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  @  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 min),  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  @  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (10 min).

Volume de injeção:  $0,3 \text{ } \mu\text{L}$  da amostra pura.

### III.5 – MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PESADO

#### III.5.1 – Físico-Química

##### III.5.1.1 – Determinação da Curva de Destilação – ASTM D 86

A determinação da curva de destilação do Bio-óleo Pesado foi realizado em um equipamento Herzog<sup>®</sup>, modelo HDA 628, com as configurações estabelecidas para derivados de petróleo com ponto de ebulição de até  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , conforme indicação da ASTM D 86. Uma alíquota de  $100 \text{ mL}$  da amostra foi transferida para um balão de destilação o qual foi submetido a uma programação de aquecimento. O líquido evaporado é passado por um condensador mantido a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  e recebido em uma proveta acondicionada a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o processo é monitorado o volume do destilado em relação a temperatura de evaporação mantendo um fluxo de destilação de aproximadamente  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .

##### III.5.1.2 – Determinação do Ponto de Fulgor – ASTM D 93

A determinação do Ponto de Fulgor foi realizado em equipamento PetroTest<sup>®</sup>, modelo PMA4 (Pensky Matins). Neste teste  $75 \text{ mL}$  da amostra são colocados em um compartimento e aquecidos lentamente respeitando-se um gradiente de temperatura por tempo. Periodicamente um filamento aquecido é exposto à fase acima da superfície da amostra. Um sensor identifica a ignição dos vapores e correlaciona com a temperatura em que a amostra se encontra.

### III.5.1.3 – Determinação do Ponto de Entupimento – ASTM D 6371

Este ensaio foi realizado em um equipamento Herzog<sup>®</sup>, modelo HCP 842 (Cold Filter Plugging Point). 45 mL da amostra são colocados em um cilindro o qual é submetido a refrigeração através de um banho termostático. Periodicamente em função da temperatura a amostra é succionada através de um tubo até atingir uma altura pré-definida. O Ponto de Entupimento se dá na temperatura em que a amostra não consegue acender ao tubo.

### III.5.1.4 – Determinação da Viscosidade Cinemática – ASTM D 445

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada conforme norma ASTM D 445. Neste ensaio uma alíquota da amostra é acondicionada em um viscosímetro de Ostwald, o qual está instalado em um banho termostático mantido a 40°C. Succiona-se a amostra para a parte superior do viscosímetro liberando-a na seqüência para escoar. Mede-se o tempo de escoamento de um volume definido da amostra através do capilar do viscosímetro. Compara-se o tempo de escoamento da amostra em relação a uma substância padrão. A viscosidade é determinada pela Equação 6:

$$\frac{\eta_A}{\eta_P} = \frac{d_A \times t_A}{d_P \times t_P}$$

**Equação 6.** Relação para determinação da Viscosidade Cinemática.

onde:

$\eta_A$  e  $\eta_P$  = viscosidade da Amostra e do Padrão respectivamente em  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$  (cSt).

$d_A$  e  $d_B$  = densidade da Amostra e do Padrão respectivamente em  $\text{g cm}^{-3}$ .

$t_A$  e  $t_B$  = tempo de escoamento da Amostra e do Padrão respectivamente em segundos.

### III.5.1.5 - Determinação do Índice de Cetano (IC) – ASTM D 976

O IC segundo a ASTM D 976, é determinado utilizando-se os valores da densidade do produto e da temperatura média de destilação ( $T_{50}$ ) conforme a equação abaixo.

$$IC = 454,74 - 1641,416(G) + 774,74(G)^2 - 0,554(T_{50}) + 97,803(\log T_{50})^2$$

**Equação 7.** Equação para determinação do IC.

onde:

$T_{50}$  = temperatura do ponto médio de destilação ( $^{\circ}\text{C}$ );

G = gravidade específica a temperatura ambiente.

## III.5.2 – Química

### III.5.2.1 – Análise por CG-DIC

As análises do Bio-óleo Pesado foram realizadas em cromatógrafo Varian CP-3800<sup>®</sup>, amostrador automático CP-8410<sup>®</sup>, equipado com Detector de Ionização por Chama e coluna CP-Sil 8 Cb Low Bleed<sup>®</sup> (30 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,25  $\mu\text{m}$ ). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250  $^{\circ}\text{C}$ .

Temperatura do detector: 280  $^{\circ}\text{C}$ .

Gases do detector:

$$\text{H}_2 = 30 \text{ mL min}^{-1}$$

$$\text{Make up (He)} = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

$$\text{Ar Sintético} = 300 \text{ mL min}^{-1}$$

Gás de arraste: He, fluxo constante de 1,2  $\text{mL min}^{-1}$ , *split* 1:50.

Programação de temperatura do forno: 100  $^{\circ}\text{C}$  (5 min), 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  @ 250  $^{\circ}\text{C}$  (20 min).

Volume de injeção: 0,5  $\mu\text{L}$  da amostra pura.

### III.5.2.2 – Análise por CG-DCE

As análises do Bio-óleo Pesado foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC-14B<sup>®</sup>, equipado com Detector por Ionização em Chama e Detector de Captura de Elétrons, coluna HP-1<sup>®</sup> (50 m x 0,32 mm; espessura do filme 1,05  $\mu\text{m}$ ). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250 °C.

Temperatura dos detectores: 280 °C.

Gases do detector:

$\text{H}_2 = 30 \text{ mL min}^{-1}$

*Make up* ( $\text{N}_2$ ) = 25  $\text{mL min}^{-1}$  (DIC); 30  $\text{mL min}^{-1}$  (DCE)

Ar Sintético = 300  $\text{mL min}^{-1}$

Gás de arraste:  $\text{N}_2$ , pressão constante de 100 kPa, *split* 1:20.

Programação de temperatura do forno: 100 °C (2 min), 5 °C  $\text{min}^{-1}$  @ 250 °C (0 min).

Volume de injeção: 0,2  $\mu\text{L}$  da amostra pura.

### III.5.2.3 – Análise por CG-EM

As análises do Bio-óleo Pesado foram realizadas em cromatógrafo Varian CP-3800<sup>®</sup>, amostrador automático CP-8410<sup>®</sup>, acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn 2000 MS/MS<sup>®</sup> e coluna CP-Sil 8 Cb Low Bleed<sup>®</sup> (30 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,25  $\mu\text{m}$ ). As condições operacionais foram:

Temperatura do Injetor: 250 °C.

Temperatura da Linha de Transferência: 240 °C.

Espectrômetro de Massas:

Temperatura do *Mainfold* = 80 °C

Temperatura do *Ion Trap* = 175 °C

IE = 70 eV

IQ =  $\text{CH}_3\text{CN}$

Gás de arraste: He, fluxo constante de 1  $\text{mL min}^{-1}$ , *split* 1:50.

Programação de temperatura do forno: 100 °C (5 min), 5 °C min<sup>-1</sup> @ 250 °C (20 min).

Volume de injeção: 0,5 µL da amostra pura.

## **IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE PEIXE RESIDUAL

#### IV.1.1 – Propriedades físico-químicas

O Óleo de Peixe Residual (OPR) utilizado no experimento foi avaliado segundo algumas características e propriedades físico-químicas, através de ensaios realizados, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Propriedades físico-químicas do OPR.

Ensaio	Resultados	Unidade
Aspecto Visual	Líquido, viscoso, de coloração marrom, com odor característico.	---
Teor de água	0,2605 (2605)	% (mg kg <sup>-1</sup> )
Índice de Acidez	28	mg KOH g <sup>-1</sup>
Índice de Iodo	88	cg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
Massa Específica	978,9	kg m <sup>-3</sup>
Teor de Enxofre	0,0305 (305)	% (mg kg <sup>-1</sup> )

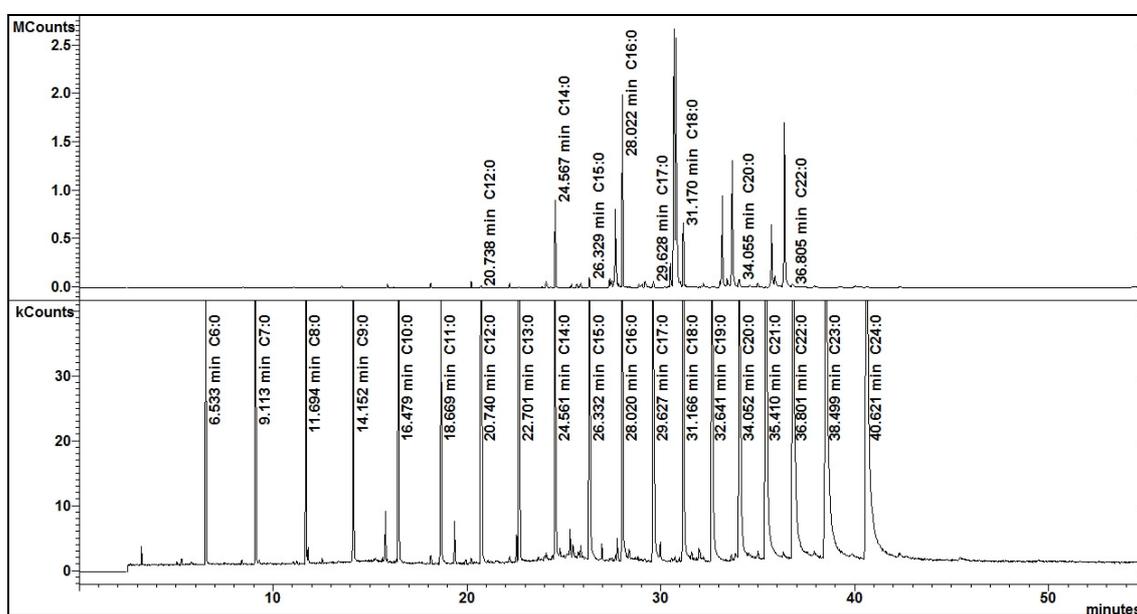
Os óleos de origem animal destacam-se pelo Índice de Acidez superiores a 1 mg KOH g<sup>-1</sup>, reflexo da presença de ácidos graxos na forma livre (Canakci, 2007). Em função deste índice, torna esta matéria-prima economicamente desfavorável para o processo de transesterificação para obtenção de Biodiesel, por aumentar o processo em uma etapa (Ma e Hanna, 1999).

#### IV.1.2 – Composição de Ácidos Graxos

##### IV.1.2.1 – Caracterização do Óleo de Peixe Residual por CG-EM

Para a determinação da composição do OPR, os ácidos graxos presentes na amostra são convertidos nos seus respectivos ésteres metílicos

(FAMES), através do processo de derivatização conforme descrito no item III.2.4.1. À amostra derivatizada atribuiu-se o nome de Óleo de Peixe Residual Esterificada (OPRE), a qual foi submetida a análise por CG-EM. A Figura 11, mostra o Cromatograma de Íons Totais (TIC) da amostra OPRE e da solução padrão de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados ( $C_{6:0}$  a  $C_{24:0}$ , Tabela 10) utilizada para auxiliar na identificação dos FAMES do OPRE e consequentemente os ácidos graxos que compõe a amostra de OPR. Uma solução padrão de n-alcenos ( $C_{10}$  a  $C_{30}$ ) foi empregada para a determinação dos Índices de Retenção dos compostos (Figura 55, pág. 126).



**Figura 11.** TIC para a amostra OPRE (superior) e padrão de FAMES (inferior).

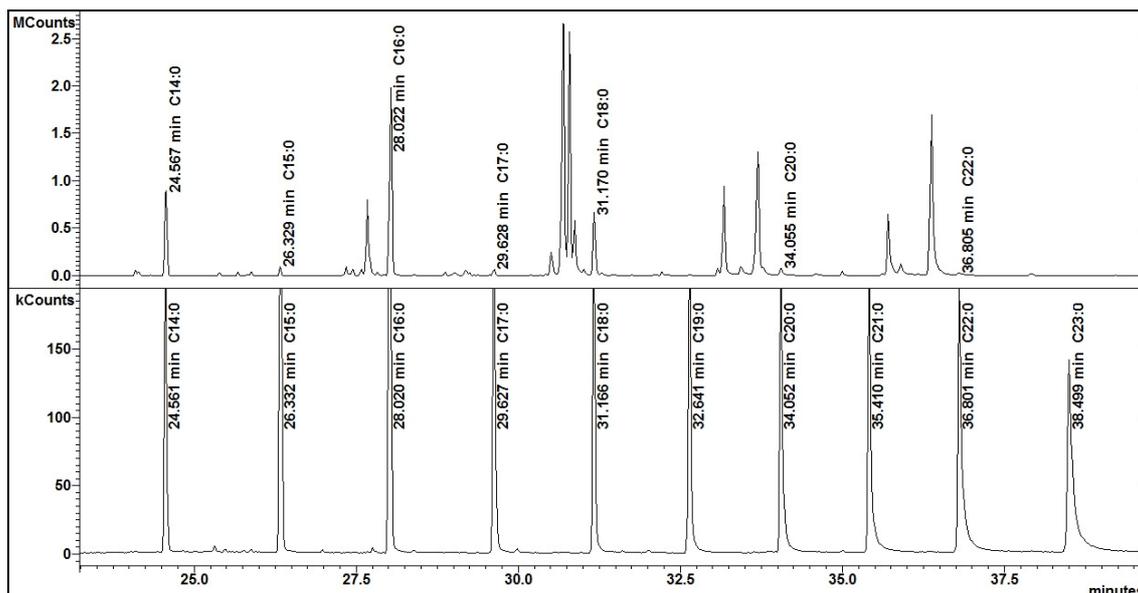
A integração para áreas que englobam compostos a partir da concentração relativa de 0,02% apresentou a detecção de 76 compostos, como mostra a Tabela 28 (pág. 125).

Para a caracterização dos ácidos graxos presentes na amostra, considerou-se apenas compostos com percentual representativo acima de 1%, o que restringiu a um número de apenas 13 compostos que juntos representam 90,05% do total integrado (Tabela 11).

**Tabela 10.** Dados do TIC para a solução padrão de *FAMES*.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Éster Metílico do Ácido	Abreviação do ácido
1	6.533	Capróico	C <sub>6:0</sub>
2	9.113	Hepatnóico	C <sub>7:0</sub>
3	11.694	Caprílico	C <sub>8:0</sub>
4	14.152	Nonanóico	C <sub>9:0</sub>
5	16.479	Cáprico	C <sub>10:0</sub>
6	18.669	Undecanóico	C <sub>11:0</sub>
7	20.740	Láurico	C <sub>12:0</sub>
8	22.701	Tridecanóico	C <sub>13:0</sub>
9	24.561	Merístico	C <sub>14:0</sub>
10	26.332	Pentadecanóico	C <sub>15:0</sub>
11	28.020	Palmítico	C <sub>16:0</sub>
12	29.627	Heptadecanóico	C <sub>17:0</sub>
13	31.166	Esteárico	C <sub>18:0</sub>
14	32.641	Nonadecanóico	C <sub>19:0</sub>
15	34.052	Araquidônico	C <sub>20:0</sub>
16	35.410	Heneicosanóico	C <sub>21:0</sub>
17	36.801	Behênico	C <sub>22:0</sub>
18	38.499	Tricosanóico	C <sub>23:0</sub>
19	40.621	Lignocérico	C <sub>24:0</sub>

Sete dos treze *FAMES* da amostra OPRE, foram identificados diretamente pela similaridade do tempo de retenção (TR) e dos espectros de massas (EM), com os padrões *FAMES* empregados. São eles: o C<sub>14:0</sub>, C<sub>15:0</sub>, C<sub>16:0</sub>, C<sub>17:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>20:0</sub> e C<sub>22:0</sub>, representados na Figura 12 (ampliação da região do cromatograma entre os *FAMES* C<sub>14:0</sub> e C<sub>23:0</sub>). Na faixa que compreende os *FAMES* C<sub>17:0</sub> a C<sub>18:0</sub>, apresenta-se a maior concentração de compostos no Óleo de Peixe Residual Esterificado.



**Figura 12.** Ampliação do TIC na faixa entre C<sub>14:0</sub> e C<sub>23:0</sub>.

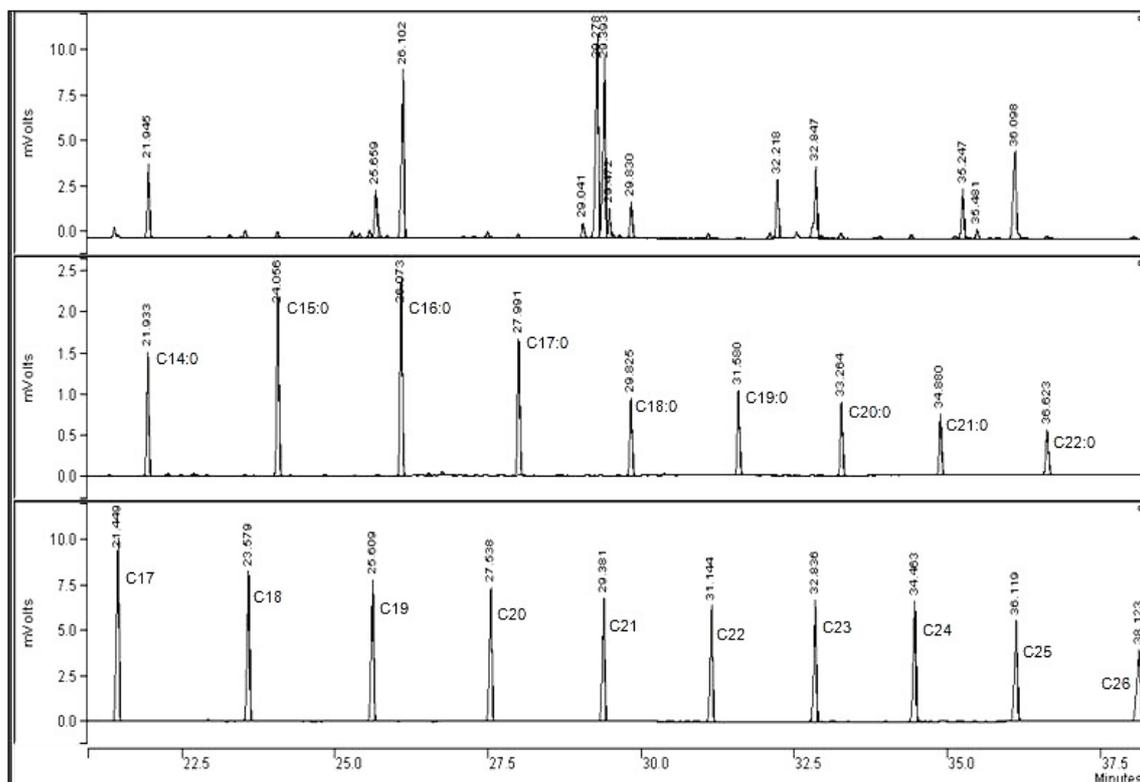
A identificação dos demais *FAMES* do OPRE, foi realizada através da análise dos espectros de massas e a comparação com a Espectroteca *NIST* 02<sup>®</sup> (pág. 127 - 131). Os tempos de retenções da série homóloga de n-alcenos (pág. 132), foram empregados para o cálculo do Índice de Retenção (IR) destes compostos, que poderão ser usados posteriormente como referência, na identificação de ácidos graxos em amostras de gorduras. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

A avaliação da composição majoritária encontrada para o Óleo de Peixe Residual, comparando-se com dados da literatura, indicam uma tendência de origem para o óleo proveniente de sardinha e pescada.

#### IV.1.2.2 – Caracterização do Óleo de Peixe Residual por CG-DIC

Para a confirmação da quantificação relativa, a amostra OPRE foi submetida a análise por CG-DIC (Figura 13), que apesar de apresentar um fator de resposta diferente para cada composto, neste segundo, o desvio é mais acentuado, tornando-o referência quando se trata da quantificação relativa de hidrocarbonetos, já que na técnica de EM a formação do pico está relacionada com a formação de fragmentos estáveis, o que pode variar muito em função das diferenças estruturais das moléculas analisadas.

Para a caracterização por CG-DIC, também utilizou-se as soluções padrões de n-alcenos e *FAMES* (Figura 66 e Figura 67). Os dados estão resumidos na Tabela 11.



**Figura 13.** Região ampliada do cromatograma da amostra de Óleo de Peixe Residual Esterificado (OPRE) (superior), *FAMES* (centro) e n-alcenos (inferior), obtidos por CG-DIC.

**Tabela 11.** Dados de integração para os cromatogramas obtidos por CG-DIC e CG-EM da amostra OPRE.

Pico	Éster Metílico do Ácido	TR CG-DIC (min)	IR CG-DIC	% Relativo CG-DIC	TR CG-EM (min)	IR CG-EM	% Relativo CG-EM
1	C <sub>14:0</sub>	21.945	1723	6,02	24.567	1726	4,93
2	C <sub>16:1</sub>	25.659	1903	4,38	27.669	1905	5,11
3	C <sub>16:0</sub>	26.102	1926	15,87	28.035	1928	11,89
4	C <sub>18:4</sub> +C <sub>18:0 ramificado</sub>	29.041	2082	1,49	30.513	2085	1,56
5	C <sub>18:2</sub>	29.278	2095	20,96	30.699	2097	18,34
6	C <sub>18:1</sub>	29.393	2101	17,29	30.793	2103	15,59
7	C <sub>18:1</sub>	29.472	2105	2,43	30.868	2108	3,76
8	C <sub>18:0</sub>	29.830	2126	3,06	31.170	2129	3,85
9	C <sub>20:5</sub>	32.218	2263	5,11	33.173	2267	6,11
10	C <sub>20:1</sub>	32.847	2301	7,59	33.695	2304	9,76
11	C <sub>22:6</sub>	35.247	2448	4,53	35.708	2452	4,68

12	C <sub>22:5</sub>	35.481	2462	0,85	35.898	2466	1,37
13	C <sub>22:1</sub>	36.098	2499	10,42	36.375	2502	13,05
Total				100,00			100,00

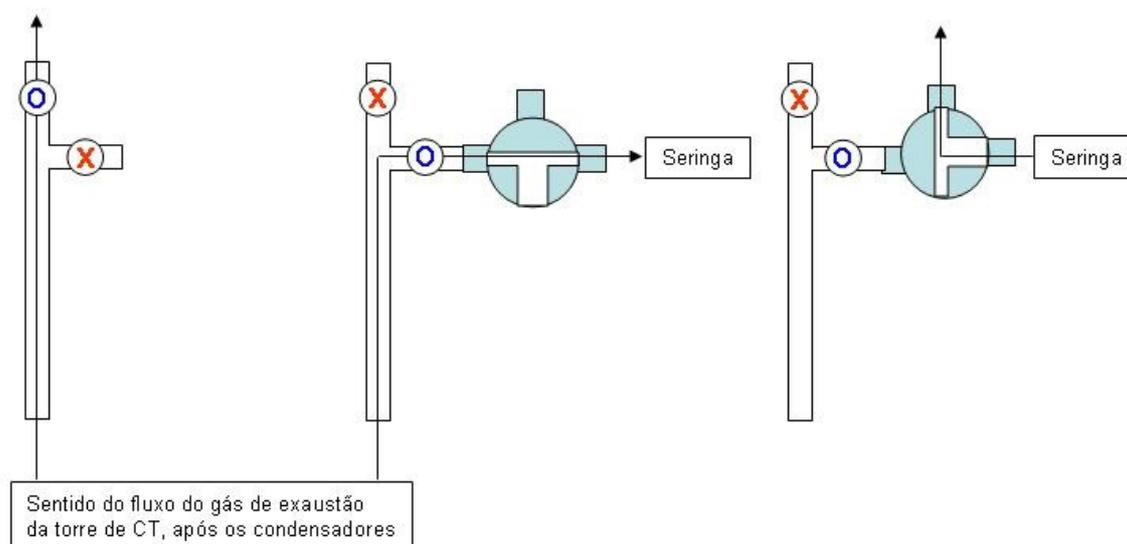
Após a caracterização físico-química e a determinação da composição química do Óleo de Peixe Residual, pelas técnicas de CG-EM e CG-DIC, o material foi submetido ao processo de Craqueamento Térmico (CT).

## IV.2 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO BRUTO (BOB)

### IV.2.1 – Determinação da composição dos Gases gerados no Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual

Durante o processo de CT os compostos presentes no Óleo de Peixe Residual, na sua grande maioria triglicerídeos e ácidos graxos livres, sofrem quebras em suas estruturas originando moléculas de menores tamanho, bem como processos de descarboxilação, o qual origina gases como o CO e o CO<sub>2</sub>, dentre outros.

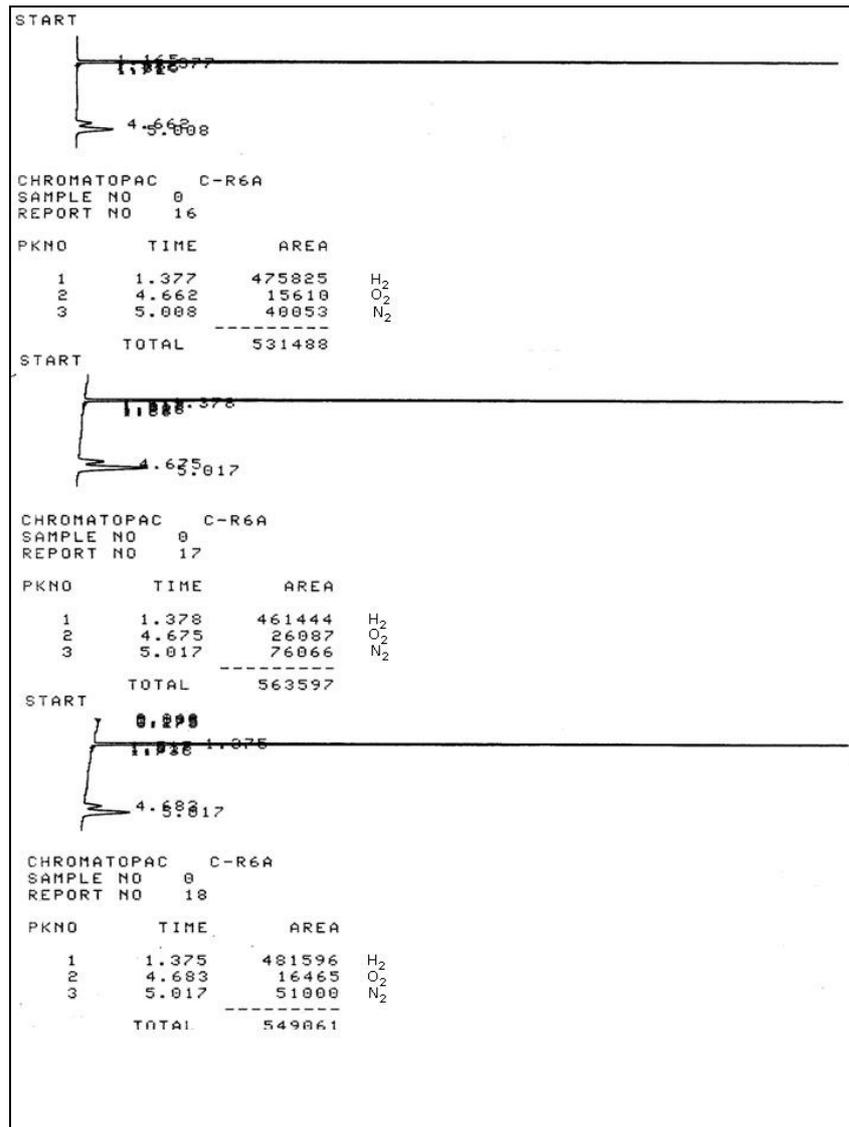
Três amostras dos gases gerados no processo foram coletadas, no início (AMT1), meio (AMT2) e fim do processo (AMT3). As coletas foram realizadas através de um respiro operado por um sistema de registros, localizado após os dois condensadores na saída da unidade de craqueamento. Uma seringa de polietileno com capacidade para 50 mL, equipada com uma torneira de 3 vias, foi acoplada ao respiro para o qual teve o fluxo de gases desviado a fim de evitar contaminação pela atmosfera. A seringa foi preenchida na sua totalidade com o gás, através da manipulação do embolo e posteriormente expulso pelo direcionamento da válvula de 3 vias. O processo se repetiu 3 vezes antes de se efetuar a amostragem (Figura 14).



**Figura 14.** Diagrama para amostragem de gases da torre de craqueamento.

A amostra foi então submetida imediatamente a análise por CG-DCT/DIC, conforme procedimento do item III.3.2 para a determinação da concentração de Hidrogênio ( $H_2$ ), Oxigênio ( $O_2$ ), Nitrogênio ( $N_2$ ), Monóxido de Carbono ( $CO$ ), Metano ( $CH_4$ ), Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ), Etileno ( $C_2H_4$ ) e Etano ( $C_2H_6$ ).

Para a quantificação dos gases utilizou-se padrões isolados comerciais de  $H_2$ , de Ar Sintético ( $O_2$  e  $N_2$ ), Gás Natural e DGA (Dissolved Gas Analysis) ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$ ) obtidos comercialmente da White Martins S.A. A concentração de  $CO$  foi determinada em relação ao  $CO_2$ . Injetou-se diferentes volumes dos padrões proporcionais as diluições a fim de se obter as curvas de calibração para cada analito. A Figura 15 apresenta o cromatograma obtido para na determinação de  $H_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$  e a Figura 16 o cromatograma para a determinação de  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$ .



**Figura 15.** Cromatograma das amostras AMT1 (superior), AMT2 (centro) e AMT3 (inferior), para determinação de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

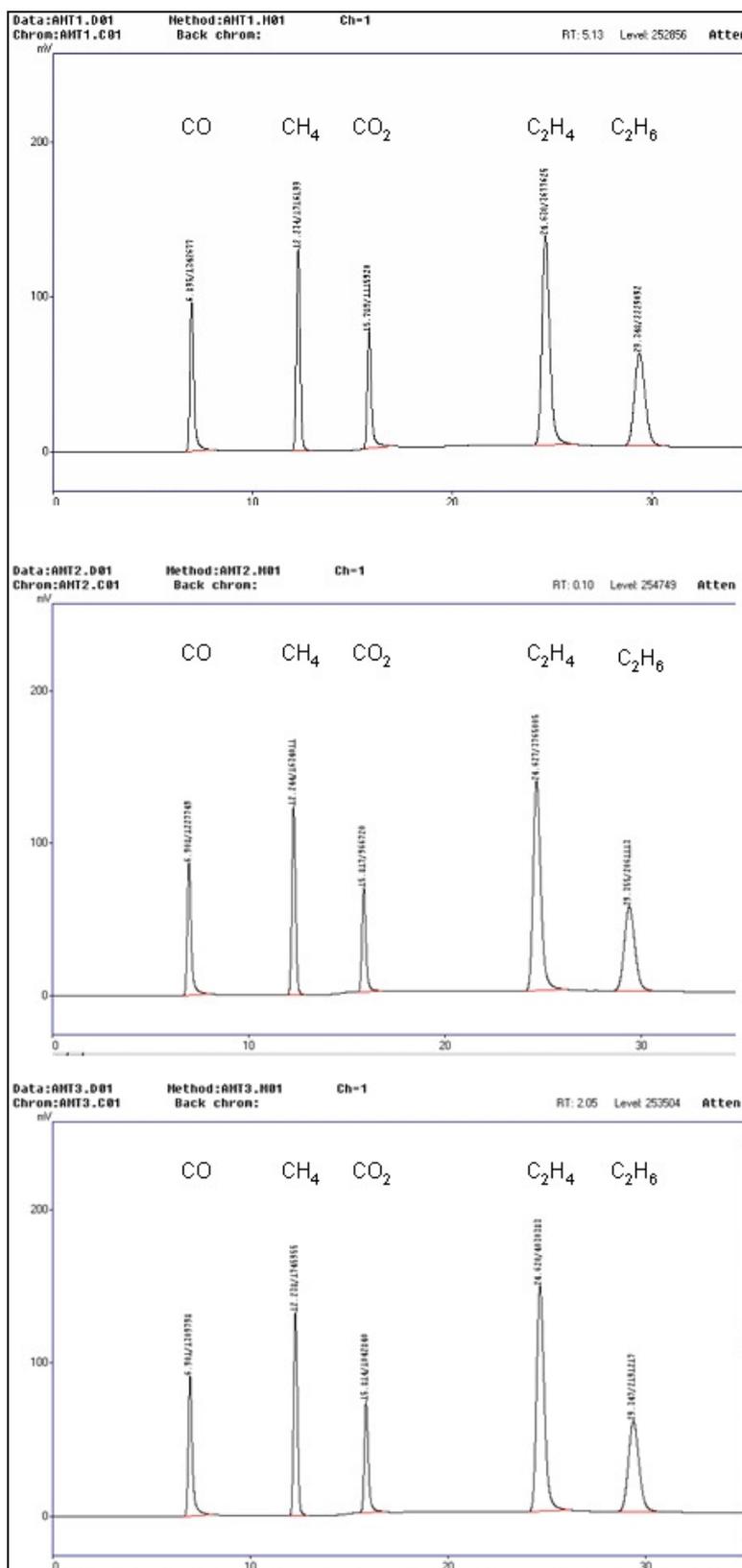


Figura 16. Cromatograma das amostras AMT1, AMT2 e AMT3, para determinação de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

A seguir está apresentado um resumo da composição da fase gasosa produzida pelo CT do Óleo de Peixe Residual.

**Tabela 12.** Composição do gás gerado no processo de CT do Óleo de Peixe Residual.

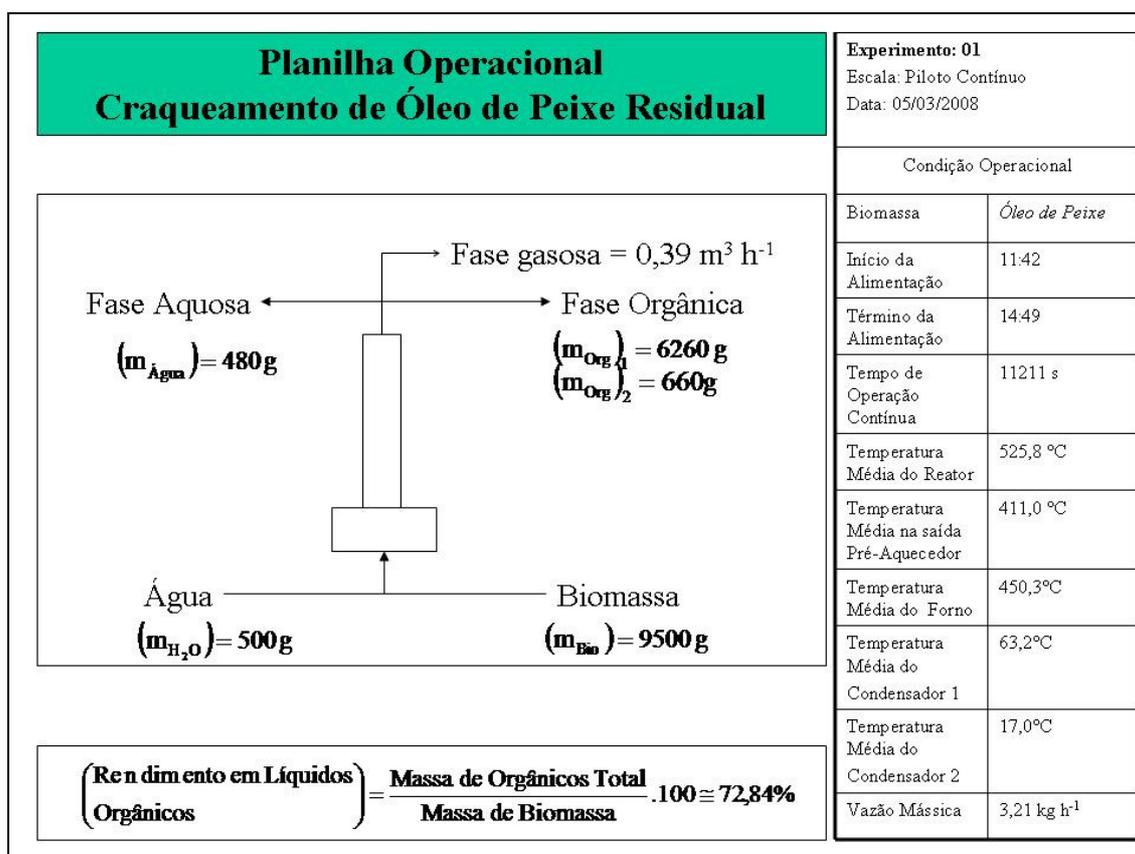
%	AMT1	AMT2	AMT3	Média
H <sub>2</sub>	4,76	4,61	4,81	4,73
O <sub>2</sub>	1,56	2,61	1,65	1,94
N <sub>2</sub>	4,00	7,61	5,10	5,57
CO	13,43	12,28	13,10	12,94
CH <sub>4</sub>	15,44	14,71	15,71	15,30
CO <sub>2</sub>	11,16	9,67	10,43	10,42
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22,06	22,59	24,18	22,94
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,92	8,24	8,76	8,64
<b>TOTAL</b>	<b>81,33</b>	<b>82,32</b>	<b>83,74</b>	<b>82,46</b>

Considerando que a amostragem do gás foi realizada após o mesmo ter atravessado por dois condensadores mantidos as temperaturas médias de 63 °C e 17 °C respectivamente, consideramos que apenas compostos com ponto de ebulição inferior a 17 °C conseguem atravessar estes dois sistemas e são amostrados. Logo, atribuiu-se que hidrocarbonetos com 5 carbonos sob estas condições apresentar-se-iam na fase líquida. Uma vez que o método empregado na determinação da composição do gás gerado no processo de CT do Óleo de Peixe Residual, limita-se a compostos inferiores a 2 carbonos, os percentuais médios de compostos não identificados nas amostras AMT 1, 2 e 3, 18,67%, 17,68% e 16,26% respectivamente, foram atribuídos a compostos com 3 e 4 carbonos.

#### IV.2.2 – Rendimentos do Craqueamento Térmico

O Óleo de Peixe Residual previamente caracterizado foi submetido ao processo de CT conforme o item III.3.1. O rendimento global do processo foi determinado gravimetricamente controlando-se a massa de matéria-prima

inserida no sistema e a massa de material obtido após a saída da torre de craqueamento. O craqueamento foi realizado empregando-se 9500 g de Óleo de Peixe Residual e foram obtidos 6260 g de Bio-óleo Bruto no condensador 1 e 660 g no condensador 2, totalizando 6920 g de Bio-óleo Bruto, o que representa um rendimento de conversão de 73%. O esquema do Craqueamento Térmico e as respectivas proporções envolvidas no processo estão representados na Figura 17.



**Figura 17.** Esquema do balanço de massa para o processo de Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual.

Para concluir o balanço de massas, leva-se em consideração a fase gasosa gerada durante o processo. No processo estudado, durante os 11211 segundos de operação foram gerados 1,21 m<sup>3</sup> de gás, o qual teve sua caracterização descrita no item anterior. Atribuindo-se a lei dos gases ideais e aproximações, foi possível determinar matematicamente a massa de coque formada no processo. Para isto considerou-se a pressão de 1 atm, por tratar-se

de um sistema aberto, e a temperatura de saída dos gases do condensador de 298 K. Sabendo-se o volume total de gás gerado no processo e sua composição percentual, foi possível calcular o número de mols de cada gás gerado. Através da Massa Molecular foi possível determinar então a massa gerada de cada gás. Como os produtos líquidos apresentaram uma massa total de 6920 g e a massa total de gases foi de 1529 g, como mostra a Tabela 13, a massa de coque gerada no processo foi de 1050 g, o que equivale a 11% da matéria-prima.

**Tabela 13.** Massa de gases gerados x massa de coque.

	%	Volume (L)	Nº mols	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Massa (g)
H <sub>2</sub>	4,73	57,23	2,34	2,00	4,68
O <sub>2</sub>	1,94	23,47	0,96	32,00	30,74
N <sub>2</sub>	5,57	67,40	2,76	28,00	77,23
CO	12,94	156,57	6,41	28,00	179,41
CH <sub>4</sub>	15,29	185,01	7,57	16,00	121,14
CO <sub>2</sub>	10,42	126,08	5,16	44,00	227,03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22,94	277,57	11,36	28,00	318,06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8,64	104,54	4,28	30,00	128,35
C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	17,54	212,19	8,68	51,00*	442,87
	Total	1210,08	49,52	Total	1529,50

\*Massa Molecular média

Através da massa total dos gases e do volume, determinou-se a massa específica do gás como sendo 1,26 kg m<sup>-3</sup>.

#### IV.2.3 – Propriedades físico-químicas do Bio-óleo Bruto

O Bio-óleo Bruto certamente é o principal produto obtido em qualquer processo de CT. Neste trabalho o Bio-óleo Bruto fornecerá os derivados foco deste estudo. Para isto, faz-se necessário um conhecimento básico das

características deste produto, como algumas de suas propriedades físico-químicas, resumidos na Tabela 14.

**Tabela 14.** Propriedades físico-químicas do BOB.

Ensaio	Resultados	Unidade
Aspecto Visual	Líquido, viscoso, de coloração preta, com odor característico.	- - -
Teor de água	0,6808 (6808)	% (mg kg <sup>-1</sup> )
Índice de Acidez	131	mg KOH g <sup>-1</sup>
Índice de Iodo	64	cg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
Massa Específica	896,5	kg m <sup>-3</sup>
Teor de Enxofre	0,0134 (134)	% (mg kg <sup>-1</sup> )

Dos parâmetros analisados, podemos observar uma ligeira redução na Massa Específica em relação a matéria-prima do processo de craqueamento, o Óleo de Peixe Residual. O Índice de Iodo, análise que avalia o grau de insaturações em hidrocarbonetos, teve uma queda de 88 para 64 cg I<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>. A redução de 24 unidades, representam uma redução de 27% na quantidade de insaturações no produto. A diminuição deste índice deve-se principalmente pela quebra de moléculas nestes pontos de insaturações, por tratar-se de pontos energeticamente favoráveis a formação de radicais.

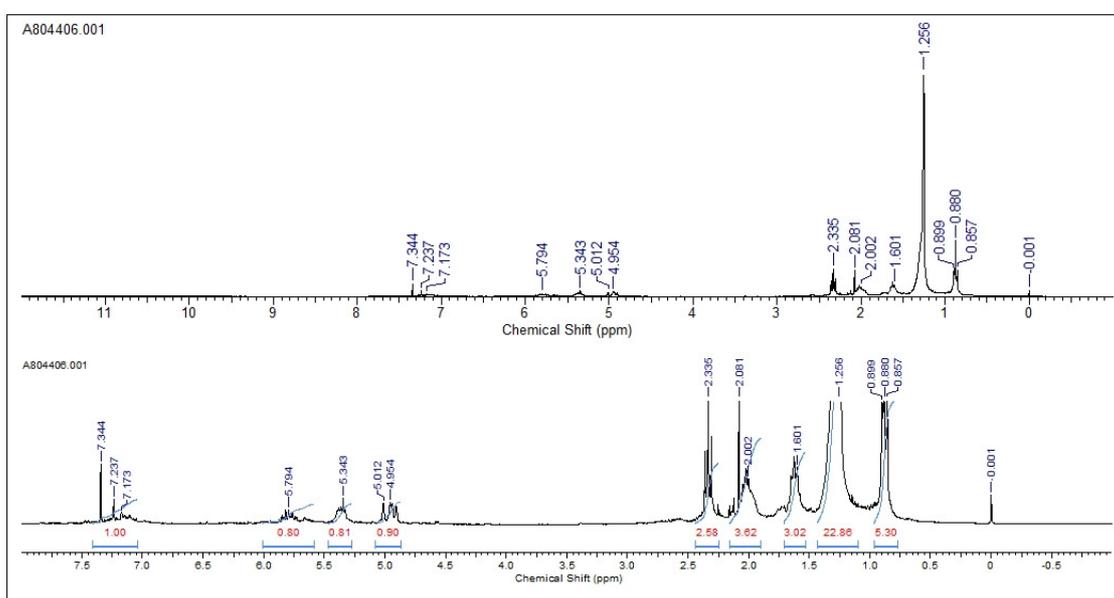
O controle do grau de insaturações de um produto do tipo Diesel, é importante por estar relacionado ao alto valor para o ponto de entupimento destes produtos. O produto está mais susceptível a polimerização e tende a solidificar-se em temperaturas mais elevadas, causando problemas de transporte e manipulação em períodos em que a temperatura ambiente está mais baixa. Já para o Bio-óleo Leve, o alto teor de compostos insaturados (olefinas) favorecem a octanagem do produto.

O teor de água teve um acréscimo, já que no processo de Craqueamento Térmico ocorre a inserção de água para auxiliar na estabilização térmica do reator. Já o índice de acidez é o parâmetro que mais se destaca pelo grande aumento em relação a matéria-prima. O aumento pode ser explicado pela decomposição térmica de triglicerídeos, que segundo o esquema de Chang e Wan (1947) geram duas unidades de ácidos carboxílicos.

Estes em função do tempo de residência no reator de craqueamento podem ainda sofrer descarboxilação, originando hidrocarbonetos derivados da cadeia proveniente do ácido.

#### IV.2.4 - Análise de RMN $^1\text{H}$ E $^{13}\text{C}$

Para auxiliar na caracterização do Bio-óleo Bruto, o produto obtido foi submetido a análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ , como mostra a Figura 18 abaixo.



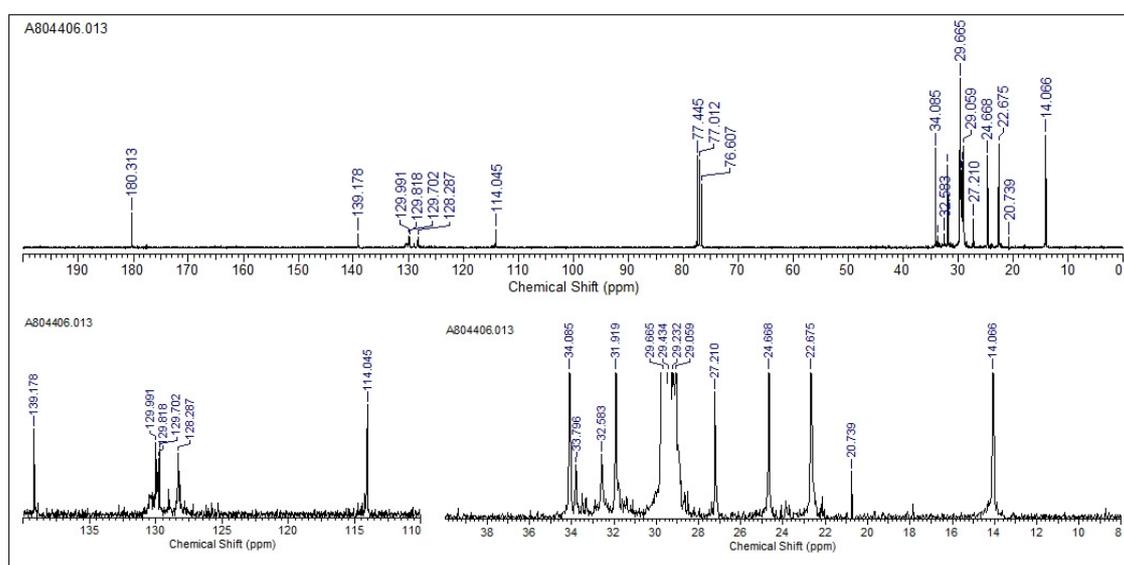
**Figura 18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o Bio-óleo Bruto.

Através dos deslocamentos químicos no espectro e dos valores de integração dos sinais, foi possível identificar e quantificar os tipos de hidrogênios presentes na amostra, e conseqüentemente os tipos de hidrocarbonetos responsáveis por conter estes hidrogênios. A Tabela 15 apresenta um detalhamento da identificação dos tipos de hidrogênios para o Bio-óleo Bruto.

**Tabela 15.** Resultados da análise de RMN  $^1\text{H}$  para o Bio-óleo Bruto.

Tipos de Hidrogênios	Deslocamento Químico (ppm)	Bio-óleo Bruto (% do total de Hidrogênios)
Aromáticos	7,0-9,0	2,44
Olefínicos (-HC=CH-)	5,0-6,5	6,14
CH <sub>2</sub> , ligado a -C=C		
CH <sub>3</sub> , ligados a -Ph	2,0-2,5	6,31
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -(C=O)OR; -(C=O)OH; -(C=O)H		
CH, ligado a -C-C=C		
CH, ligados a -C-CH <sub>2</sub>	1,5-2,0	16,23
CH <sub>3</sub> , ligado a -C=C		
CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -CH <sub>2</sub> R		
CH <sub>2</sub> , ligados a -C-CH <sub>2</sub>	1,0-1,5	55,91
CH <sub>2</sub> , ligado a -C-C=C		
CH <sub>3</sub> , ligado a -CH <sub>2</sub> -R		
CH <sub>3</sub> , ligado a -C-CH <sub>2</sub>	0,5-1,0	12,96
CH <sub>3</sub> , ligado a -C-C=C		
Alifáticos, alicíclicos (total)	0,5-3,0	91,41

A amostra do Bio-óleo Bruto também foi submetida a análise de RMN  $^{13}\text{C}$ . O espectro e as respectivas ampliações estão demonstrados na Figura 19, abaixo.

**Figura 19.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para o Bio-óleo Bruto.

Através dos deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  foi possível identificar os tipos de carbonos presentes na amostra de Bio-óleo. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16.** Resultados da análise de RMN  $^{13}\text{C}$  para o Bio-óleo Bruto.

Tipos de Carbonos	Deslocamento Químico (ppm)
-CH <sub>3</sub> , terminal, alcano saturado, não ramificado na posição $\alpha$	10-20
-CH <sub>3</sub> , terminal, alcano saturado, ramificado na posição $\alpha$	20-30
-CH <sub>2</sub> -, alicíclicos	
-CH, -C, acíclicos	30-40
Clorofórmio, $d_1$ – solvente	75-78
=CH <sub>2</sub> , alceno terminal	114
Aromáticos	127-130
-C=CH <sub>2</sub> , alceno vinílico	139
-(C=O)OH, ác. carboxílico saturado	180

Os espectros obtidos são espectros relativamente simples, tratando-se de uma amostra composta. Este fato está atribuído às substâncias que fazem parte da mistura, possuir características químicas muito semelhantes. Através da correlação dos dados de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , consegue-se observar uma presença majoritária de sinais referentes a carbonos metilênicos e metílicos, confirmados pela alta porcentagem de hidrogênios também destas classes. São observadas pequenas quantidades de carbonos e hidrogênios de origens aromáticas e olefínicas. Um dado interessante é a presença de carbonos com deslocamento químico em 180 ppm, característico de ácidos carboxílicos saturados, dado que explica o alto índice de acidez determinado titulométricamente.

#### IV.3 – CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO LEVE

A obtenção do Bio-óleo Leve (BOL), conforme o procedimento de destilação simples (III.3.3) partiu de 2000 g de Bio-óleo Bruto, fornecendo 621 g de Bio-óleo Leve, o que representa um rendimento de 31% em relação ao Bio-óleo Bruto e 23% em relação ao Óleo de Peixe Residual.

O produto obtido foi então submetido a avaliação físico-química e química com apresentado nos itens a seguir.

### IV.3.1 – Propriedades físico-químicas

O Bio-óleo Leve obtido pelo processo de craqueamento térmico do Óleo de Peixe Residual foi submetido à caracterização físico-química, através de ensaios normatizados e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 17.

**Tabela 17.** Propriedades físico-químicas do BOL.

Ensaio	Resultados	Especificação*	Unidade
Aspecto Visual	Líquido, límpido, isento de impurezas, de cor amarela, com odor característico.	Líquido, límpido, isento de impurezas, de cor amarela	---
Teor de água	0,0586 (586)	---	% (mg kg <sup>-1</sup> )
Índice de Acidez	107	---	mg KOH g <sup>-1</sup>
Índice de Iodo	98	---	cg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
Pressão de Vapor	24,3	Máx. 69,0	kPa
Massa Específica	835,9	anotar	kg m <sup>-3</sup>
Teor de Enxofre	0,0148 (148)	Máx. 0,1 (1.000)	% (mg kg <sup>-1</sup> )

\* PORTARIA ANP Nº 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

O processo de destilação para obtenção do Bio-óleo Leve, pré-concentrou os compostos mais voláteis, isto levou a diminuição do valor da massa específica em relação ao Bio-óleo Bruto. Na faixa de compostos que compreende o Bio-óleo Leve, também podemos verificar um aumento na concentração de moléculas insaturadas, uma vez que o Índice de Iodo teve um acréscimo de 52% em relação ao Bio-óleo Bruto.

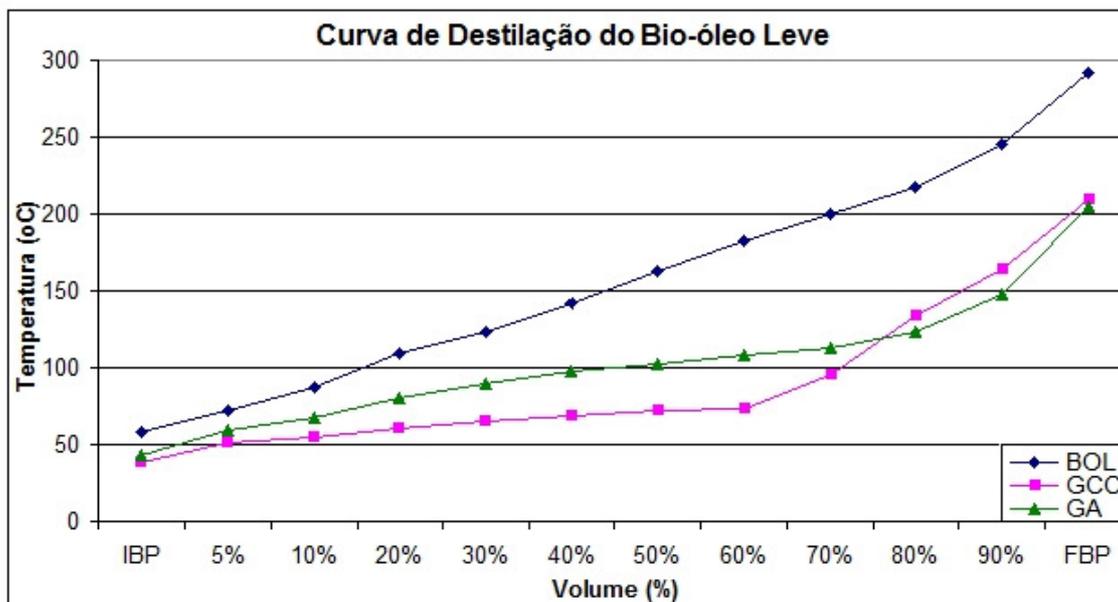
A determinação da curva de destilação do Bio-óleo Leve, conforme a ASTM D86, forneceu os dados apresentados na Tabela 18, que puderam ser comparados com valores encontrados para uma amostra de Gasolina C Comum (GCC) e para uma amostra de Gasolina A (GA). A GCC é composta pela fração derivada do petróleo que compreende hidrocarbonetos de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> (GA), com a adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC), em percentuais estabelecidos pela ANP.

**Tabela 18.** Dados da curva de destilação do Bio-óleo Leve conforme a ASTM D86.

Volume (mL)	Temperatura de Destilação para o Bio-óleo Leve (°C)	Temperatura de Destilação para a Gasolina A (°C)	Temperatura de Destilação para a Gasolina C Comum (°C)	Especificação ANP* para Gasolina C Comum (máximo)
IBP	58,6	42,7	38,2	---
5 %	71,7	59,4	50,9	---
10 %	87,5	67,7	54,3	65,0
15 %	100,7	---	57,7	---
20 %	109,5	80,5	60,5	---
30 %	123,1	90,0	65,1	---
40 %	141,5	97,2	68,9	---
50 %	163,3	102,8	71,9	80,0
60 %	182,8	107,8	73,8	---
70 %	200,4	113,3	94,8	---
80 %	217,7	122,8	133,3	---
85 %	228,1	---	147,3	---
90 %	245,6	147,2	163,7	190,0
95 %	269,3	---	189,2	---
FBP	291,9	205	209,8	220,0

\* PORTARIA ANP Nº 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

A tabela acima está apresentada na forma gráfica (Figura 20), onde pode-se observar de forma mais clara o comportamento do destilado em relação a temperatura.



**Figura 20.** Curva de destilação para o Bio-óleo Leve (BOL), Gasolina C Comum (GCC) e Gasolina A (GA).

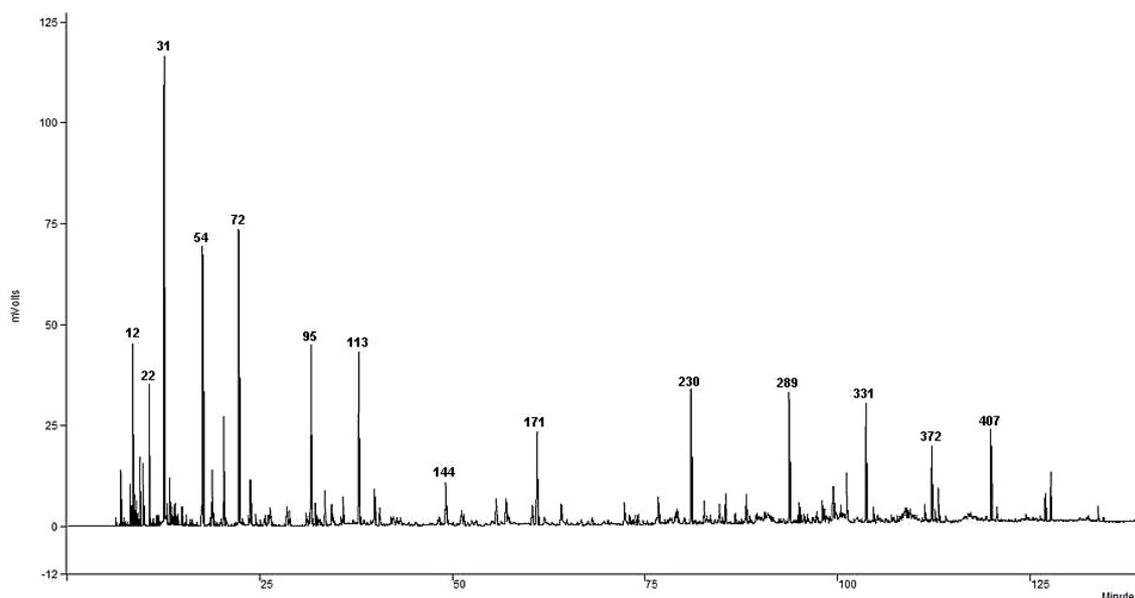
Através deste ensaio ficou claro que o processo de destilação para a obtenção da fração de Bio-óleo Leve a partir do Bio-óleo Bruto, requer um processo que opere com uma coluna de fracionamento, se o objetivo for obter um biocombustível que possua parâmetros físico-químicos similares ao do combustível fóssil disponibilizado ao mercado. O Bio-óleo Leve apresentou um  $\Delta T$  positivo em toda a extensão da composição quando comparado com a Gasolina C Comum e Gasolina A. Uma destilação otimizada pode fornecer uma fração do biocombustível que se aproxime do combustível fóssil, porém neste processo não ocorre a alteração dos compostos presentes nesta fração, apenas a modificação na contribuição percentual dos componentes. Esta fração foi então submetida a análise da composição detalhada de hidrocarbonetos.

#### IV.3.2 – Composição Detalhada de Hidrocarbonetos (PIONA)

Para o início da caracterização do Bio-óleo Leve - BOL, uma solução Padrão de Nafta (PN) foi analisada conforme as condições do item III.4.2.1, método PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos). O

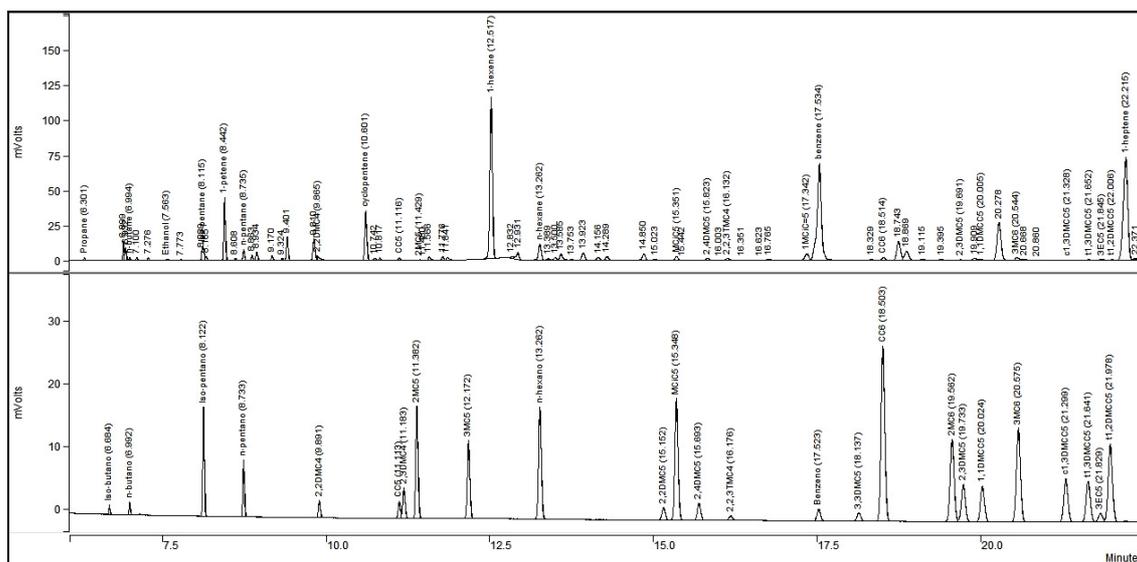
cromatograma obtido apresentou 220 compostos, sendo destes 78 identificados por similaridade do perfil cromatográfico, quando comparado com o cromatograma Referência da solução PN (Figura 72 à Figura 76, pág. 136 a 138) certificado conforme a ASTM D5134. Realizou-se a identificação dos picos e a determinação dos respectivos Tempos de Retenções (TR) dos componentes, estabelecendo uma tabela de referência para o método. A expansão do cromatograma do PN e a identificação dos compostos estão apresentados da Figura 78 à Figura 82, pág. 139 a 141.

Com a referência das substâncias da solução PN estabelecido, realizou-se a análise do BOL nas mesmas condições, e pela similaridade dos TR's pode-se iniciar a identificação dos compostos que coincidem em ambos (Figura 22 à Figura 25, pág. 72 a 73). Foram integrados 482 picos com concentrações relativas acima de 0,01%, sendo destes 67 identificados diretamente por similaridade com o TR do PN. Para todos os compostos, tanto para o PN quanto para a amostra do BOL, foram calculados os respectivos Índices de Retenção (IR) os quais foram utilizados para auxiliar na identificação através da comparação entre eles e com valores obtidos na literatura. Para a confirmação da estrutura dos compostos majoritários foi empregada a análise por CG-EM. Abaixo está apresentado o cromatograma (CG-DIC) obtido para a amostra de BOL com as respectivas identificações dos componentes majoritários.

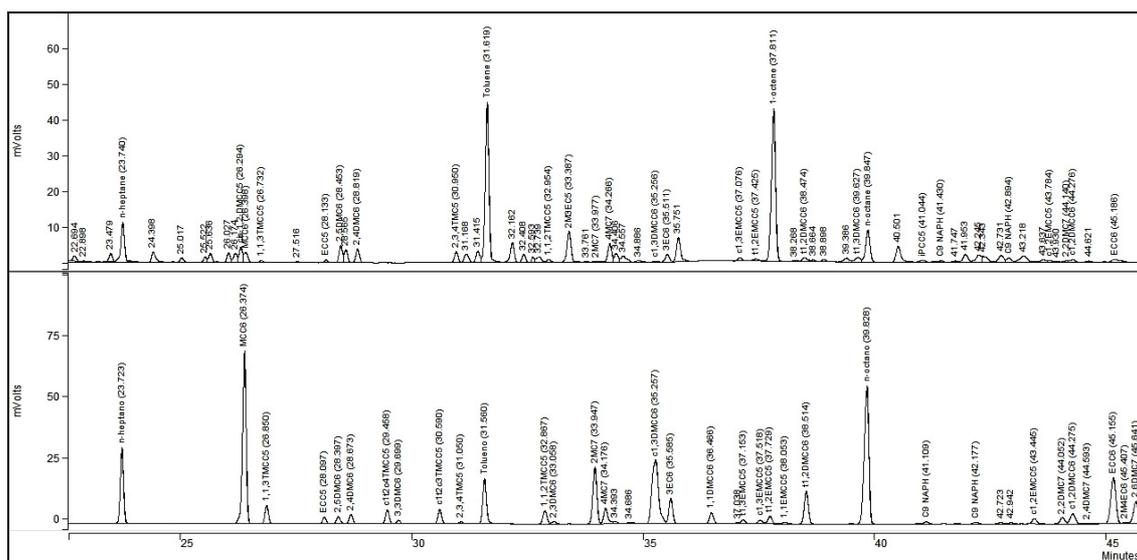


**Figura 21.** Cromatograma da amostra do BOL obtido pelo método PIONA.

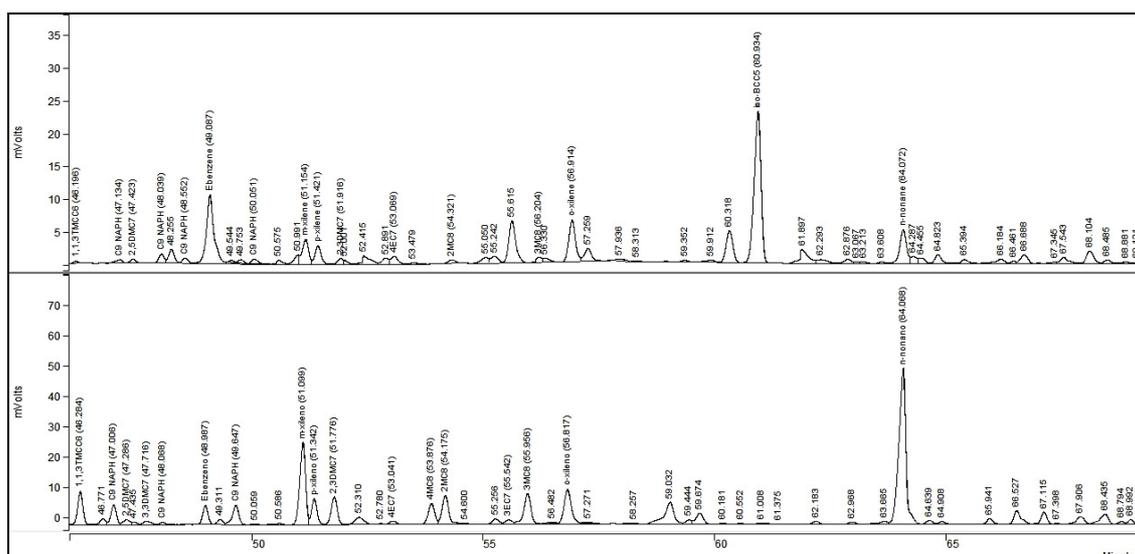
A expansão do cromatograma para a análise PIONA do BOL está apresentado da Figura 83 à Figura 87 (pág. 145 a 147). A seguir está apresentada, de forma expandida, a comparação entre o cromatograma para o BOL (superior) e o PN (Inferior) que foi utilizado para confirmar a identificação dos compostos presentes na fração do BOL.



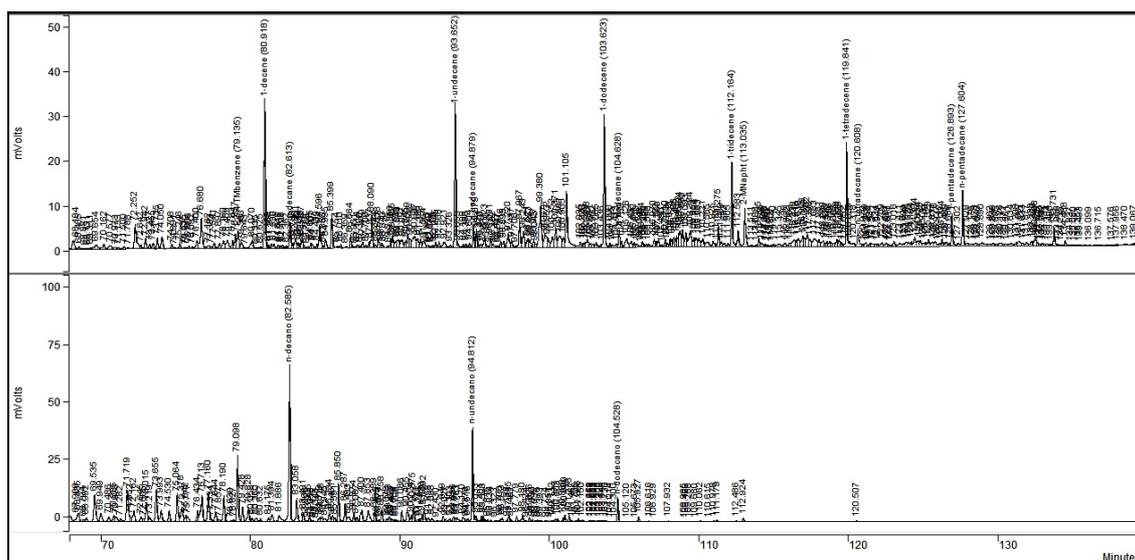
**Figura 22.** Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 1).



**Figura 23.** Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 2).



**Figura 24.** Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 3).



**Figura 25.** Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 4).

A Análise Detalhada de Hidrocarbonetos do BOL, realizado conforme descrito anteriormente, deu origem a Tabela 19 abaixo. A tabela além da composição percentual relativa, também apresenta o valor percentual real previsto de cada componente, levando em consideração o fator de resposta do detector para cada componente (% DHA) obtidos na literatura (ASTM D 6729).

**Tabela 19.** Dados de integração para o cromatograma da análise PIONA do BOL.

Pico	TR (min)	IR	Composto	% CG-DIC	% DHA
1	6,301	---	---	0,03	0,05
2	6,899	386,22	1-buteno	0,23	0,29
3	6,932	391,01	1,3-butadieno	0,15	0,17
4	6,994	400,00	n-butano	0,04	0,05
5	7,100	406,07	trans-2-buteno	0,04	0,05
6	7,276	416,19	cis-2-buteno	0,03	0,04
7	7,563	432,66	Etanol	0,03	0,04
8	7,773	444,74	3-metil-1-buteno	0,02	0,02
9	8,089	462,89	C <sub>4</sub> ?	0,06	0,08
10	8,115	464,37	isopentano	0,26	0,32
11	8,165	467,29	C <sub>4</sub> ?	0,06	0,08
12	8,442	483,19	1-penteno	0,88	1,04
13	8,608	492,75	2-metil-1-buteno	0,03	0,04
14	8,735	500,00	n-pentano	0,16	0,20
15	8,863	502,83	2-metil-1,3-butadieno	0,08	0,09
16	8,934	504,41	trans-2-penteno	0,13	0,15
17	9,170	509,63	cis-2-penteno	0,07	0,08
18	9,324	513,03	2-metil-2-buteno	0,03	0,04
19	9,401	514,71	C <sub>5</sub> ?	0,37	0,47
20	9,810	523,75	C <sub>5</sub> ?	0,43	0,54
21	9,865	524,98	2,2-dimetilpentano	0,12	0,15
22	10,601	541,23	ciclopenteno	0,91	0,88
23	10,742	544,34	4-metil-1-penteno	0,04	0,05
24	10,817	546,01	2,3-pentadieno	0,05	0,05
25	11,116	552,60	ciclopentano	0,05	0,05
26	11,429	559,53	2-metilpentano	0,02	0,02
27	11,480	560,65	C <sub>5</sub> ?	0,01	0,02
28	11,566	562,55	C <sub>5</sub> ?	0,08	0,10
29	11,776	567,17	C <sub>5</sub> ?	0,07	0,09
30	11,841	568,62	C <sub>5</sub> ?	0,08	0,10
31	12,517	583,56	1-hexeno	3,69	4,16
32	12,832	590,51	C <sub>5</sub> ?	0,04	0,05
33	12,931	592,70	C <sub>5</sub> ?	0,17	0,21
34	13,262	600,00	n-hexano	0,41	0,48
35	13,389	601,20	olefina C <sub>6</sub> ?	0,03	0,03
36	13,500	602,24	olefina C <sub>6</sub> ?	0,07	0,08
37	13,585	603,04	trans-2-hexeno	0,18	0,20
38	13,753	604,62	2-metil-2-penteno	0,02	0,02
39	13,923	606,22	olefina C <sub>6</sub> ?	0,20	0,22
40	14,156	608,41	C <sub>6</sub> ?	0,08	0,09
41	14,289	609,66	cis-2-hexeno	0,10	0,11
42	14,850	614,93	olefina C <sub>6</sub> ?	0,18	0,20
43	15,023	616,56	2,2-dimetilpentano	0,04	0,04
44	15,351	619,64	metilciclopentano	0,10	0,11
45	15,442	620,50	2-metil-2-butanol	0,01	0,01
46	15,823	624,08	2,4-dimetilpentano	0,06	0,07
47	16,003	625,77	olefina C <sub>6</sub> ?	0,02	0,02
48	16,132	626,99	2,2,3-trimetilbutano	0,07	0,07
49	16,351	629,04	C <sub>6</sub> ?	0,01	0,02

50	16,623	631,60	C <sub>6</sub> ?	0,01	0,02
51	16,765	632,94	C <sub>6</sub> ?	0,05	0,05
52	17,342	638,36	olefina C <sub>6</sub> ?	0,24	0,26
53	17,481	639,67	1-metilciclopenteno	0,42	0,43
54	17,534	640,17	benzeno	3,74	1,79
55	18,329	647,83	C <sub>6</sub> ?	0,04	0,05
56	18,514	649,61	ciclohexano	0,09	0,09
57	18,743	651,82	olefina C <sub>7</sub> ?	0,65	0,72
58	18,869	653,04	C <sub>6</sub> ?	0,36	0,42
59	19,115	655,41	olefina C <sub>7</sub> ?	0,06	0,07
60	19,395	658,11	olefina C <sub>7</sub> ?	0,04	0,05
61	19,691	660,96	2,3-dimetilpentano	0,02	0,03
62	19,909	663,06	C <sub>6</sub> ?	0,08	0,09
63	20,005	663,99	1,1-dimetilciclopentano	0,03	0,03
64	20,278	666,62	3-metilciclopenteno	1,36	1,61
65	20,544	669,18	3-metilhexano	0,10	0,12
66	20,668	670,38	C <sub>6</sub> ?	0,05	0,06
67	20,860	672,23	C <sub>6</sub> ?	0,01	0,02
68	21,328	676,74	cis-1,3-dimetilciclopentano	0,02	0,03
69	21,652	679,86	trans-1,3-dimetilciclopentano	0,03	0,03
70	21,845	681,73	3-etilpentano	0,04	0,05
71	22,006	683,28	trans-1,2-dimetilciclopentano	0,03	0,03
72	22,215	685,30	1-hepteno	4,28	4,66
73	22,371	686,80	C <sub>6</sub> ?	0,03	0,04
74	22,694	689,91	C <sub>6</sub> ?	0,10	0,11
75	22,898	691,88	C <sub>6</sub> ?	0,01	0,02
76	23,479	697,48	trans-3-hepteno	0,14	0,15
77	23,740	700,00	n-heptano	0,73	0,83
78	24,398	704,06	trans-2-hepteno	0,22	0,23
79	25,017	707,88	2,4,4-trimetil-1-penteno	0,08	0,08
80	25,522	711,00	cis-2-hepteno	0,08	0,09
81	25,636	711,70	C <sub>7</sub> ?	0,15	0,17
82	26,027	714,12	C <sub>7</sub> ?	0,16	0,18
83	26,174	715,03	C <sub>7</sub> ?	0,16	0,18
84	26,294	715,76	cis-1,2-dimetilciclopentano	0,27	0,27
85	26,398	716,41	metilciclohexano	0,18	0,18
86	26,732	718,47	C <sub>7</sub> ?	0,03	0,04
87	27,516	723,31	C <sub>7</sub> ?	0,02	0,02
88	28,133	727,11	etilciclopentano	0,05	0,05
89	28,453	729,09	2,5-dimetilhexano	0,29	0,33
90	28,565	729,78	2,2,3-trimetilpentano	0,22	0,24
91	28,819	731,35	2,4-dimetilhexano	0,25	0,27
92	30,950	744,51	C <sub>7</sub> ?	0,19	0,22
93	31,168	745,86	2,3,4-trimetilpentano	0,19	0,21
94	31,415	747,38	C <sub>7</sub> ?	0,22	0,25
95	31,619	748,64	tolueno	2,95	2,43
96	32,162	752,03	C <sub>7</sub> ?	0,39	0,44
97	32,408	753,56	C <sub>7</sub> ?	0,15	0,17
98	32,593	754,72	C <sub>7</sub> ?	0,08	0,09
99	32,739	755,63	C <sub>7</sub> ?	0,14	0,14
100	32,954	756,97	1,1,2-trimetilciclopentano	0,07	0,08
101	33,387	759,67	2-metil-3-etilpentano	0,64	0,73
102	33,761	762,01	C <sub>7</sub> ?	0,02	0,02

103	33,977	763,36	2-metilheptano	0,01	0,01
104	34,266	765,16	4-metilheptano	0,36	0,39
105	34,406	766,03	3,4-dimetilhexano (D)	0,17	0,19
106	34,557	766,98	3,4-dimetilhexano (L)	0,18	0,19
107	34,886	769,03	olefina C <sub>8</sub> ?	0,05	0,05
108	35,256	771,34	cis-1,3-dimetilciclohexano	0,02	0,02
109	35,511	772,93	3-etilhexano	0,15	0,16
110	35,751	774,43	C <sub>7</sub> ?	0,50	0,57
111	37,076	782,70	2,2,5-trimetilhexano	0,07	0,08
112	37,425	784,88	cis-1,3-etilmetilciclopentano	0,07	0,07
113	37,811	787,29	1-octene	3,14	3,34
114	38,268	790,14	2,2,4-trimetilhexano	0,03	0,04
115	38,474	791,43	trans-1,2-dimetilciclohexano	0,11	0,10
116	38,664	792,62	C <sub>7</sub> ?	0,04	0,04
117	38,898	794,08	C <sub>7</sub> ?	0,05	0,06
118	39,386	797,12	1,2,3-trimetilciclopentano	0,11	0,10
119	39,627	798,62	cis-1,4-dimetilciclohexano	0,13	0,12
120	39,847	800,00	n-octano	0,69	0,76
121	40,501	802,64	trans-2-octeno	0,40	0,43
122	41,044	804,84	isopropilciclopentano	0,05	0,05
123	41,430	806,40	C <sub>8</sub> ?	0,05	0,06
124	41,747	807,68	C <sub>8</sub> ?	0,03	0,04
125	41,953	808,51	cis-2-octeno	0,20	0,21
126	42,245	809,69	nafteno C <sub>9</sub> ?	0,21	0,21
127	42,343	810,09	C <sub>8</sub> ?	0,16	0,17
128	42,731	811,66	2,3,5-trimetilhexano	0,19	0,20
129	42,894	812,32	C <sub>8</sub> ?	0,10	0,12
130	43,218	813,63	C <sub>8</sub> ?	0,25	0,27
131	43,637	815,32	2,2-dimetilheptano	0,07	0,08
132	43,784	815,91	C <sub>8</sub> ?	0,04	0,04
133	43,930	816,50	C <sub>8</sub> ?	0,02	0,02
134	44,140	817,35	cis-1,2-dimetilciclohexano	0,03	0,03
135	44,276	817,90	1-vinilciclohexeno	0,07	0,06
136	44,621	819,30	2,4-dimetilheptano	0,03	0,03
137	45,186	821,58	etilciclohexano	0,12	0,12
138	46,196	825,66	1,1,3-trimetilciclohexano	0,03	0,03
139	47,134	829,45	2,5-dimetilheptano+3,5-dimetilheptano (D)	0,07	0,07
140	47,423	830,63	3,3-dimetilheptano+3,5-dimetilheptano (L)	0,05	0,05
141	48,039	833,11	C <sub>8</sub> ?	0,13	0,14
142	48,255	833,99	nafteno C <sub>9</sub> ?	0,22	0,21
143	48,552	835,19	C <sub>8</sub> ?	0,08	0,09
144	49,087	837,35	etilbenzeno	1,44	1,19
145	49,544	839,21	2,3,4-trimetilciclohexano	0,03	0,03
146	49,753	840,06	1,2,4-trimetilciclohexano	0,05	0,05
147	50,051	841,27	Olefina C <sub>9</sub> ?	0,08	0,08
148	50,575	843,40	3,3,4-trimetilhexano	0,06	0,06
149	50,991	845,08	C <sub>8</sub> ?	0,13	0,14
150	51,154	845,75	m-xileno	0,43	0,36
151	51,421	846,83	p-xileno	0,31	0,26
152	51,916	848,83	2,3-dimetilheptano	0,08	0,08
153	52,001	849,17	C <sub>8</sub> ?	0,04	0,04
154	52,415	850,84	3,4-dimetilheptano (L)	0,19	0,20

155	52,891	852,76	3,3-metiletilhexano	0,11	0,11
156	53,069	853,48	4-etilheptano	0,14	0,16
157	53,479	855,13	C <sub>8</sub> ?	0,03	0,03
158	54,321	858,53	2-metiloctano	0,07	0,08
159	55,050	861,47	C <sub>8</sub> ?	0,11	0,13
160	55,242	862,24	1,2,4-trimetilciclohexano	0,14	0,13
161	55,615	863,75	3-etilheptano	0,80	0,85
162	56,204	866,13	3,3-dietilpentano	0,08	0,08
163	56,330	866,63	C <sub>8</sub> ?	0,07	0,08
164	56,914	868,99	o-xileno	0,75	0,61
165	57,259	870,49	C <sub>8</sub> ?	0,25	0,27
166	57,936	873,42	C <sub>8</sub> ?	0,05	0,05
167	58,313	875,05	trimetilhexano	0,02	0,02
168	59,352	879,55	C <sub>8</sub> ?	0,03	0,03
169	59,912	881,98	C <sub>8</sub> ?	0,05	0,06
170	60,318	883,74	C <sub>8</sub> ?	0,58	0,64
171	60,934	886,41	isobutilciclopentano	2,83	2,76
172	61,897	890,58	C <sub>8</sub> ?	0,34	0,37
173	62,293	892,29	trans-4-noneno	0,11	0,12
174	62,876	894,82	trans-3-noneno	0,10	0,10
175	63,067	895,64	C <sub>8</sub> ?	0,02	0,03
176	63,213	896,28	cis-3-noneno	0,03	0,03
177	63,608	897,99	trimetilhexano	0,03	0,04
178	64,072	900,00	n-nonano	0,64	0,69
179	64,287	901,16	C <sub>9</sub> ?	0,11	0,12
180	64,455	902,07	C <sub>9</sub> ?	0,10	0,11
181	64,823	904,05	trans-2-noneno	0,17	0,18
182	65,394	907,13	C <sub>9</sub> ?	0,09	0,10
183	66,184	911,39	isopropilbenzeno	0,12	0,10
184	66,461	912,89	C <sub>9</sub> ?	0,03	0,04
185	66,688	914,11	cis-2-noneno	0,18	0,18
186	67,345	917,65	isopropilciclohexano	0,02	0,02
187	67,543	918,72	C <sub>9</sub> ?	0,14	0,15
188	68,104	921,75	3,3,5-trimetilheptano	0,26	0,27
189	68,485	923,80	2,2-dimetiloctano	0,06	0,07
190	68,881	925,94	C <sub>9</sub> ?	0,04	0,04
191	69,121	927,23	C <sub>9</sub> ?	0,02	0,02
192	69,311	928,25	C <sub>9</sub> ?	0,03	0,04
193	69,654	930,10	sec-butilciclopentano	0,18	0,18
194	70,162	932,85	2,6-dimetiloctano	0,15	0,16
195	70,577	935,09	n-butilciclooctano	0,14	0,14
196	70,973	937,22	C <sub>9</sub> ?	0,06	0,06
197	71,133	938,09	C <sub>9</sub> ?	0,05	0,05
198	71,500	940,06	C <sub>9</sub> ?	0,07	0,08
199	71,788	941,62	C <sub>9</sub> ?	0,04	0,04
200	72,252	944,12	n-propilbenzeno	0,67	0,57
201	72,642	946,22	C <sub>9</sub> ?	0,08	0,08
202	72,942	947,84	C <sub>9</sub> ?	0,22	0,24
203	73,227	949,38	C <sub>9</sub> ?	0,08	0,09
204	73,455	950,61	C <sub>9</sub> ?	0,13	0,15
205	73,735	952,12	1-metil-3-etilbenzeno	0,19	0,16
206	74,050	953,82	1-metil-4-etilbenzeno	0,28	0,24
207	74,708	957,37	C <sub>9</sub> ?	0,09	0,10

208	74,891	958,35	C <sub>9</sub> ?	0,03	0,03
209	75,246	960,27	1,3,5-trimetilbenzeno	0,11	0,09
210	75,535	961,82	2,3-dimetiloctano	0,02	0,02
211	75,670	962,55	C <sub>9</sub> ?	0,03	0,03
212	75,856	963,56	C <sub>9</sub> ?	0,04	0,05
213	76,092	964,83	C <sub>9</sub> ?	0,04	0,04
214	76,400	966,49	5-metilnonano	0,24	0,26
215	76,680	968,00	1-metil-2-etilbenzeno	0,74	0,61
216	77,162	970,60	C <sub>9</sub> ?	0,09	0,10
217	77,333	971,53	2-metiloctano	0,04	0,05
218	77,541	972,64	C <sub>9</sub> ?	0,14	0,15
219	77,897	974,57	3-etiloctano	0,14	0,15
220	78,160	975,98	C <sub>9</sub> ?	0,20	0,22
221	78,409	977,33	3-metilnonano	0,29	0,30
222	78,783	979,34	parafina C <sub>10</sub> ?	0,17	0,18
223	78,957	980,28	parafina C <sub>10</sub> ?	0,27	0,29
224	79,135	981,24	1,2,4-trimetilbenzeno	0,37	0,31
225	79,360	982,46	C <sub>9</sub> ?	0,15	0,16
226	79,643	983,98	parafina C <sub>10</sub> ?	0,04	0,04
227	80,070	986,28	parafina C <sub>10</sub> ?	0,24	0,26
228	80,335	987,72	parafina C <sub>10</sub> ?	0,03	0,03
229	80,625	989,28	C <sub>9</sub> ?	0,05	0,06
230	80,918	990,86	1-deceno	2,54	2,60
231	81,168	992,20	C <sub>9</sub> ?	0,03	0,03
232	81,365	993,27	trans-1-metil-2-propilciclohexano	0,08	0,07
233	81,530	994,16	isobutilbenzeno	0,08	0,07
234	81,810	995,67	C <sub>9</sub> ?	0,05	0,06
235	81,961	996,48	sec-butilbenzeno	0,03	0,02
236	82,106	997,26	C <sub>9</sub> ?	0,06	0,07
237	82,362	998,64	C <sub>9</sub> ?	0,02	0,02
238	82,613	1000,00	n-decano	0,43	0,45
239	82,798	1001,51	parafina C <sub>11</sub> ?	0,09	0,09
240	82,961	1002,84	C <sub>10</sub> ?	0,20	0,21
241	83,142	1004,32	1,2,3-trimetilbenzeno	0,10	0,08
242	83,318	1005,75	C <sub>10</sub> ?	0,07	0,08
243	83,427	1006,64	C <sub>10</sub> ?	0,18	0,20
244	83,578	1007,87	1-metil-3-isopropilbenzeno	0,04	0,03
245	83,785	1009,56	C <sub>10</sub> ?	0,04	0,04
246	84,005	1011,35	1-metil-4-isopropilbenzeno	0,10	0,09
247	84,107	1012,18	C <sub>10</sub> ?	0,07	0,08
248	84,439	1014,89	C <sub>10</sub> ?	0,08	0,09
249	84,596	1016,17	2,3-dihidroindeno	0,44	0,33
250	84,855	1018,28	C <sub>10</sub> ?	0,04	0,04
251	84,995	1019,42	sec-butilciclohexano	0,17	0,16
252	85,399	1022,72	C <sub>10</sub> ?	0,59	0,62
253	85,754	1025,61	1-metil-2-isopropilbenzeno	0,02	0,01
254	86,010	1027,70	C <sub>10</sub> ?	0,06	0,07
255	86,359	1030,54	n-butilciclohexano	0,05	0,05
256	86,664	1033,03	C <sub>10</sub> ?	0,21	0,23
257	86,951	1035,36	C <sub>10</sub> ?	0,02	0,02
258	87,114	1036,69	1,3-dietilbenzeno	0,08	0,07
259	87,300	1038,21	C <sub>10</sub> ?	0,03	0,03
260	87,479	1039,68	1-metil-3-n-propilbenzeno	0,12	0,10

261	87,706	1041,52	1,4-dietilbenzeno	0,07	0,06
262	87,937	1043,40	1-metil-4-n-propilbenzeno	0,12	0,10
263	88,090	1044,65	n-butilbenzeno	0,51	0,43
264	88,344	1046,73	1,3-dimetil-5-etilbenzeno	0,08	0,06
265	88,518	1048,14	1,2-dietilbenzeno	0,19	0,16
266	88,732	1049,89	C <sub>10</sub> ?	0,09	0,09
267	88,840	1050,77	C <sub>10</sub> ?	0,05	0,05
268	89,215	1053,82	C <sub>10</sub> ?	0,05	0,06
269	89,356	1054,97	1-metil-2-n-propilbenzeno	0,14	0,12
270	89,465	1055,86	parafina C <sub>11</sub> ?	0,22	0,23
271	89,753	1058,21	aromático C <sub>10</sub> ?	0,23	0,19
272	89,849	1058,99	C <sub>10</sub> ?	0,15	0,16
273	90,097	1061,02	trans-1,2-dimetil-4-propilciclopentano	0,28	0,26
274	90,345	1063,04	parafina C <sub>11</sub> ?	0,17	0,18
275	90,509	1064,38	C <sub>10</sub> ?	0,24	0,25
276	90,642	1065,45	1,4-dimetil-2-etilbenzeno	0,18	0,15
277	90,937	1067,86	parafina C <sub>11</sub> ?	0,50	0,52
278	91,145	1069,56	C <sub>10</sub> ?	0,22	0,24
279	91,343	1071,07	C <sub>10</sub> ?	0,17	0,18
280	91,564	1072,98	1,2-dimetil-4-etilbenzeno	0,25	0,21
281	91,823	1075,08	C <sub>10</sub> ?	0,05	0,05
282	91,920	1075,88	C <sub>10</sub> ?	0,03	0,03
283	92,074	1077,13	1,3-dimetil-2-etilbenzeno	0,03	0,02
284	92,199	1078,15	C <sub>10</sub> ?	0,04	0,05
285	92,345	1079,34	C <sub>10</sub> ?	0,10	0,10
286	92,568	1081,16	parafina C <sub>11</sub> ?	0,11	0,11
287	92,921	1084,04	C <sub>10</sub> ?	0,23	0,25
288	93,326	1087,34	1-metil-4-terc-butilbenzeno	0,06	0,05
289	93,652	1090,00	1-undeceno	2,24	2,28
290	93,853	1091,63	1,2-dimetil-3-etilbenzeno	0,02	0,01
291	94,199	1094,46	C <sub>10</sub> ?	0,06	0,06
292	94,366	1095,82	C <sub>10</sub> ?	0,05	0,05
293	94,604	1097,76	C <sub>10</sub> ?	0,06	0,07
294	94,879	1100,00	n-undecano	0,33	0,35
295	95,079	1102,05	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	0,26	0,21
296	95,229	1103,59	C <sub>11</sub> ?	0,04	0,04
297	95,370	1105,04	2-metil-butilbenzeno	0,06	0,06
298	95,623	1107,64	1,2,3,5-tetrametilbenzeno	0,22	0,18
299	95,800	1109,45	C <sub>11</sub> ?	0,03	0,04
300	96,031	1111,81	C <sub>11</sub> ?	0,18	0,18
301	96,182	1113,37	C <sub>11</sub> ?	0,10	0,10
302	96,457	1116,19	C <sub>11</sub> ?	0,03	0,04
303	96,547	1117,11	C <sub>11</sub> ?	0,02	0,02
304	96,716	1118,85	1-terc-butil-2-metilbenzeno	0,13	0,11
305	96,895	1120,68	C <sub>11</sub> ?	0,11	0,12
306	97,220	1124,02	1-etil-2-n-propilbenzeno	0,38	0,32
307	97,437	1126,24	aromático C <sub>11</sub> ?	0,12	0,10
308	97,700	1128,94	1-metil-3-n-butilbenzeno	0,03	0,03
309	97,967	1131,68	C <sub>11</sub> ?	0,46	0,48
310	98,243	1134,51	1,3-di-isopropilbenzeno	0,41	0,35
311	98,521	1137,36	C <sub>11</sub> ?	0,22	0,23
312	98,657	1138,75	C <sub>11</sub> ?	0,15	0,16
313	98,927	1141,53	C <sub>11</sub> ?	0,12	0,13

314	99,043	1142,72	C <sub>11</sub> ?	0,06	0,06
315	99,380	1146,17	n-pentilbenzeno	1,21	1,03
316	99,676	1149,21	C <sub>11</sub> ?	0,45	0,47
317	99,853	1151,03	trans-1-metil-2-metil-4-propilciclopentano	0,22	0,20
318	100,152	1154,09	C <sub>11</sub> ?	0,25	0,26
319	100,371	1156,34	1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	0,43	0,32
320	100,651	1159,21	C <sub>11</sub> ?	0,47	0,49
321	100,905	1161,82	C <sub>11</sub> ?	0,22	0,23
322	101,105	1163,87	naftaleno	1,22	0,89
323	102,035	1173,41	parafina C <sub>12</sub> ?	0,15	0,16
324	102,220	1175,31	aromático C <sub>11</sub> ?	0,07	0,06
325	102,359	1176,73	C <sub>11</sub> ?	0,10	0,10
326	102,488	1178,05	C <sub>11</sub> ?	0,20	0,21
327	102,691	1180,14	C <sub>11</sub> ?	0,09	0,09
328	102,902	1182,30	C <sub>11</sub> ?	0,08	0,08
329	103,085	1184,18	C <sub>11</sub> ?	0,11	0,11
330	103,436	1187,78	C <sub>11</sub> ?	0,07	0,07
331	103,623	1189,70	1-dodeceno	1,94	1,96
332	104,000	1193,56	C <sub>11</sub> ?	0,05	0,05
333	104,195	1195,56	C <sub>11</sub> ?	0,02	0,02
334	104,413	1197,80	C <sub>11</sub> ?	0,01	0,02
335	104,628	1200,00	n-dodecano	0,25	0,26
336	104,769	1201,45	C <sub>12</sub> ?	0,08	0,09
337	105,126	1205,11	aromático C <sub>11</sub> ?	0,29	0,25
338	105,451	1208,44	1,3,5-trietilbenzeno	0,16	0,13
339	105,640	1210,39	C <sub>12</sub> ?	0,07	0,08
340	105,810	1212,13	C <sub>12</sub> ?	0,08	0,08
341	106,048	1214,57	C <sub>12</sub> ?	0,04	0,04
342	106,184	1215,97	C <sub>12</sub> ?	0,09	0,10
343	106,280	1216,95	C <sub>12</sub> ?	0,05	0,05
344	106,428	1218,47	aromático C <sub>12</sub> ?	0,05	0,04
345	106,596	1220,19	C <sub>12</sub> ?	0,06	0,06
346	106,970	1224,02	C <sub>12</sub> ?	0,18	0,19
347	107,122	1225,58	C <sub>12</sub> ?	0,09	0,10
348	107,269	1227,09	1,2,4-trietilbenzeno	0,13	0,11
349	107,490	1229,37	C <sub>12</sub> ?	0,05	0,06
350	107,710	1231,62	C <sub>12</sub> ?	0,14	0,14
351	107,873	1233,29	C <sub>12</sub> ?	0,06	0,07
352	108,035	1234,95	C <sub>12</sub> ?	0,13	0,13
353	108,124	1235,87	C <sub>12</sub> ?	0,11	0,12
354	108,296	1237,63	1-metil-4-n-propilbenzeno	0,20	0,17
355	108,482	1239,54	C <sub>12</sub> ?	0,20	0,21
356	108,622	1240,98	C <sub>12</sub> ?	0,17	0,18
357	108,704	1241,82	C <sub>12</sub> ?	0,33	0,34
358	108,863	1243,45	C <sub>12</sub> ?	0,34	0,36
359	109,093	1245,80	C <sub>12</sub> ?	0,29	0,30
360	109,384	1248,80	n-hexilbenzeno	0,55	0,47
361	109,654	1251,56	C <sub>12</sub> ?	0,20	0,20
362	109,784	1252,89	C <sub>12</sub> ?	0,21	0,21
363	109,963	1254,73	C <sub>12</sub> ?	0,24	0,25
364	110,221	1257,38	C <sub>12</sub> ?	0,20	0,21
365	110,565	1260,91	C <sub>12</sub> ?	0,24	0,25
366	110,925	1264,59	C <sub>12</sub> ?	0,14	0,14

367	111,121	1266,61	C <sub>12</sub> ?	0,06	0,06
368	111,275	1268,19	C <sub>12</sub> ?	0,31	0,32
369	111,469	1270,17	C <sub>12</sub> ?	0,10	0,10
370	111,663	1272,17	C <sub>12</sub> ?	0,10	0,10
371	111,905	1274,65	C <sub>12</sub> ?	0,08	0,08
372	112,164	1277,31	2-metilnaftaleno	1,16	0,83
373	112,583	1281,61	C <sub>12</sub> ?	0,31	0,32
374	113,035	1286,24	C <sub>12</sub> ?	0,66	0,68
375	113,511	1291,12	1-trideceno	0,04	0,04
376	113,808	1294,17	1-metilnaftaleno	0,05	0,03
377	113,985	1295,99	C <sub>12</sub> ?	0,13	0,14
378	114,145	1297,62	C <sub>12</sub> ?	0,10	0,10
379	114,390	1300,14	n-tridecano	0,04	0,04
380	114,467	1300,93	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,03
381	114,582	1302,11	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,03
382	114,807	1304,42	C <sub>13</sub> ?	0,02	0,02
383	114,940	1305,78	C <sub>13</sub> ?	0,06	0,06
384	115,345	1309,93	C <sub>13</sub> ?	0,16	0,16
385	115,736	1313,95	C <sub>13</sub> ?	0,10	0,11
386	115,892	1315,55	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,03
387	116,063	1317,30	C <sub>13</sub> ?	0,08	0,08
388	116,338	1320,13	C <sub>13</sub> ?	0,27	0,28
389	116,518	1321,97	C <sub>13</sub> ?	0,10	0,10
390	116,619	1323,01	C <sub>13</sub> ?	0,21	0,21
391	116,906	1325,95	C <sub>13</sub> ?	0,29	0,30
392	117,039	1327,31	C <sub>13</sub> ?	0,14	0,15
393	117,202	1328,99	C <sub>13</sub> ?	0,33	0,34
394	117,396	1330,98	C <sub>13</sub> ?	0,15	0,16
395	117,683	1333,92	C <sub>13</sub> ?	0,38	0,39
396	117,981	1336,97	C <sub>13</sub> ?	0,15	0,16
397	118,269	1339,93	C <sub>13</sub> ?	0,17	0,18
398	118,417	1341,45	C <sub>13</sub> ?	0,04	0,05
399	118,522	1342,53	C <sub>13</sub> ?	0,09	0,10
400	118,706	1344,42	C <sub>13</sub> ?	0,11	0,11
401	118,821	1345,60	C <sub>13</sub> ?	0,07	0,07
402	119,005	1347,48	C <sub>13</sub> ?	0,08	0,08
403	119,188	1349,36	C <sub>13</sub> ?	0,13	0,14
404	119,338	1350,90	C <sub>13</sub> ?	0,13	0,14
405	119,499	1352,55	C <sub>13</sub> ?	0,06	0,07
406	119,652	1354,12	n-heptilbenzeno	0,04	0,04
407	119,841	1356,05	1-trideceno	1,50	1,53
408	120,039	1358,09	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,03
409	120,318	1360,95	C <sub>13</sub> ?	0,02	0,02
410	120,608	1363,93	C <sub>13</sub> ?	0,36	0,36
411	120,970	1367,63	C <sub>13</sub> ?	0,04	0,04
412	121,139	1369,37	C <sub>13</sub> ?	0,09	0,09
413	121,267	1370,68	C <sub>13</sub> ?	0,02	0,02
414	121,424	1372,30	C <sub>13</sub> ?	0,05	0,05
415	121,511	1373,19	C <sub>13</sub> ?	0,09	0,09
416	121,834	1376,50	C <sub>13</sub> ?	0,07	0,08
417	121,947	1377,66	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,04
418	122,209	1380,35	C <sub>13</sub> ?	0,10	0,10
419	122,507	1383,40	C <sub>13</sub> ?	0,09	0,09

420	122,613	1384,49	C <sub>13</sub> ?	0,04	0,04
421	122,761	1386,01	C <sub>13</sub> ?	0,03	0,03
422	123,016	1388,62	1-tetradeceno	0,10	0,10
423	123,411	1392,68	C <sub>13</sub> ?	0,12	0,12
424	123,699	1395,63	C <sub>13</sub> ?	0,07	0,07
425	123,848	1397,16	C <sub>13</sub> ?	0,11	0,12
426	124,028	1399,01	C <sub>13</sub> ?	0,08	0,09
427	124,194	1400,71	n-tetradecano	0,08	0,09
428	124,394	1402,76	C <sub>14</sub> ?	0,21	0,21
429	124,634	1405,22	C <sub>14</sub> ?	0,14	0,15
430	124,773	1406,65	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,11
431	124,976	1408,73	C <sub>14</sub> ?	0,07	0,07
432	125,143	1410,44	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,08
433	125,329	1412,36	C <sub>14</sub> ?	0,13	0,14
434	125,611	1415,25	C <sub>14</sub> ?	0,13	0,13
435	125,770	1416,88	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,11
436	125,937	1418,59	C <sub>14</sub> ?	0,03	0,03
437	126,112	1420,38	C <sub>14</sub> ?	0,05	0,06
438	126,234	1421,63	C <sub>14</sub> ?	0,12	0,12
439	126,489	1424,25	C <sub>14</sub> ?	0,14	0,14
440	126,686	1426,27	C <sub>14</sub> ?	0,05	0,05
441	126,893	1428,40	C <sub>14</sub> ?	0,48	0,49
442	127,302	1432,59	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,08
443	127,604	1435,69	C <sub>14</sub> ?	0,74	0,75
444	127,928	1439,01	C <sub>14</sub> ?	0,10	0,10
445	128,176	1441,55	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,09
446	128,473	1444,60	C <sub>14</sub> ?	0,09	0,09
447	128,640	1446,31	C <sub>14</sub> ?	0,03	0,03
448	128,890	1448,88	C <sub>14</sub> ?	0,19	0,19
449	129,462	1454,75	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,09
450	129,648	1456,66	C <sub>14</sub> ?	0,07	0,07
451	129,885	1459,08	n-octilbenzeno	0,05	0,04
452	130,126	1461,55	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,12
453	130,372	1464,08	C <sub>14</sub> ?	0,04	0,04
454	130,561	1466,02	C <sub>14</sub> ?	0,06	0,06
455	130,834	1468,82	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,11
456	131,208	1472,66	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,09
457	131,367	1474,29	C <sub>14</sub> ?	0,17	0,17
458	131,633	1477,02	C <sub>14</sub> ?	0,08	0,08
459	131,877	1479,52	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,11
460	132,232	1483,16	C <sub>14</sub> ?	0,11	0,11
461	132,320	1484,06	C <sub>14</sub> ?	0,05	0,06
462	132,468	1485,58	C <sub>14</sub> ?	0,19	0,19
463	132,627	1487,21	C <sub>14</sub> ?	0,04	0,04
464	132,760	1488,58	1-pentadeceno	0,03	0,03
465	132,942	1490,44	C <sub>14</sub> ?	0,06	0,06
466	133,131	1492,38	C <sub>14</sub> ?	0,03	0,03
467	133,304	1494,16	C <sub>14</sub> ?	0,05	0,05
468	133,495	1496,12	C <sub>14</sub> ?	0,03	0,03
469	133,731	1498,54	C <sub>14</sub> ?	0,28	0,29
470	133,956	1500,85	n-pentadecano	0,05	0,05
471	134,235	1503,71	C <sub>15</sub> ?	0,01	0,01
472	134,468	1506,10	C <sub>15</sub> ?	0,10	0,10

473	134,837	1509,89	C <sub>15</sub> ?	0,02	0,02
474	135,080	1512,38	C <sub>15</sub> ?	0,01	0,02
475	135,357	1515,21	C <sub>15</sub> ?	0,02	0,02
476	135,493	1516,61	C <sub>15</sub> ?	0,01	0,01
477	136,099	1522,82	C <sub>15</sub> ?	0,02	0,02
478	136,715	1529,14	C <sub>15</sub> ?	0,02	0,02
479	137,576	1537,98	C <sub>15</sub> ?	0,01	0,02
480	137,956	1541,88	C <sub>15</sub> ?	0,02	0,02
481	138,470	1547,14	C <sub>15</sub> ?	0,04	0,04
482	139,067	1553,27	C <sub>15</sub> ?	0,03	0,03
				100,00	100,00

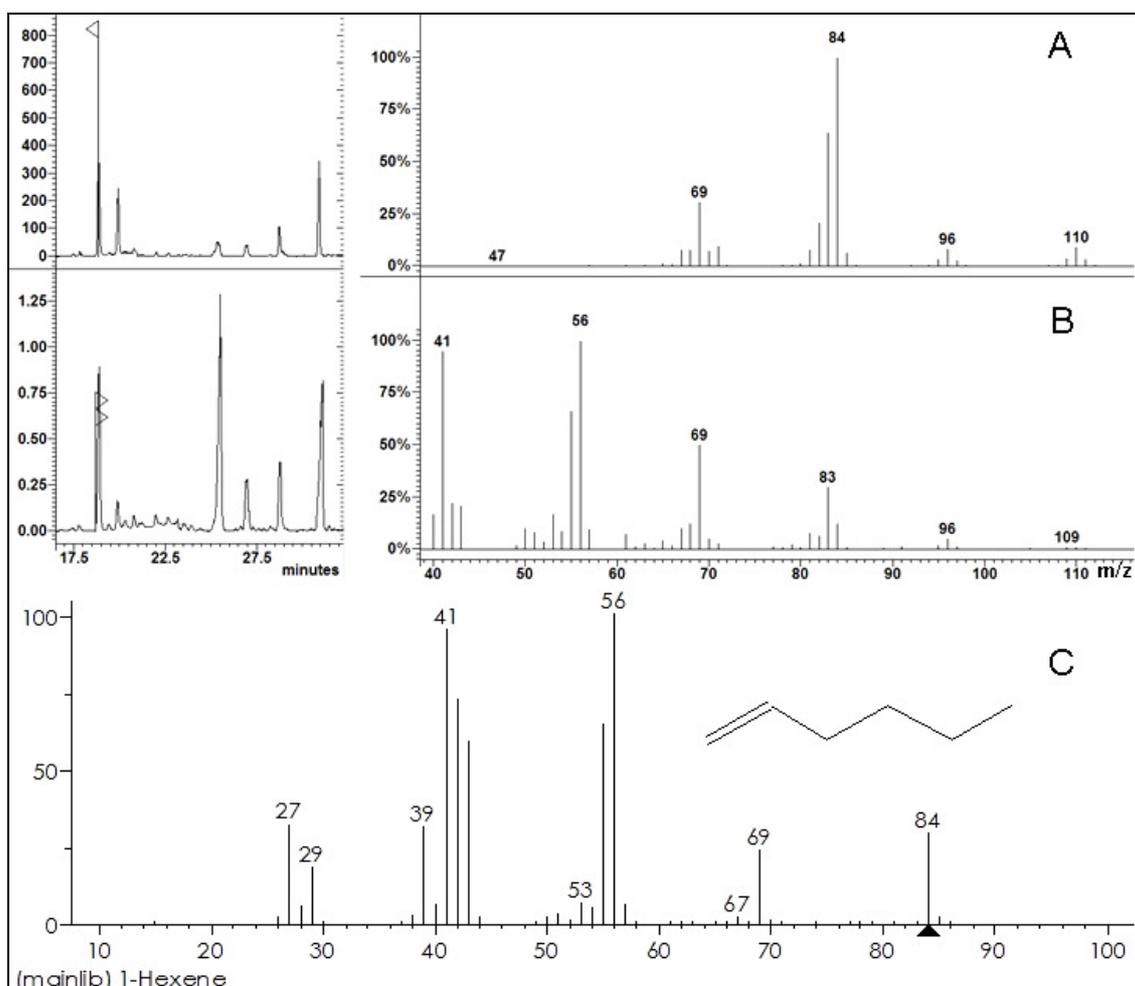
Dos dados da Tabela 19, retirou-se os compostos majoritários, os quais tiveram também suas identificações confirmadas pela técnica de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.

**Tabela 20.** Compostos majoritários da análise PIONA do BOL.

Pico	TR (min)	IR	Composto	% CG-DIC	% DHA
12	8,442	483,19	1-penteno	0,88	1,04
22	10,601	541,23	ciclopenteno	0,91	0,88
31	12,517	583,56	1-hexeno	3,69	4,16
54	17,534	640,17	Benzeno	3,74	1,79
57	18,743	651,82	olefina C <sub>7</sub>	0,65	0,72
64	20,278	666,62	3-metilciclopenteno	1,36	1,61
72	22,215	685,30	1-hepteno	4,28	4,66
77	23,740	700,00	n-heptano	0,73	0,83
95	31,619	748,64	tolueno	2,95	2,43
101	33,387	759,67	2-metil-3-etilpentano	0,64	0,73
113	37,811	787,29	1-octeno	3,14	3,34
120	39,847	800,00	n-octano	0,69	0,76
144	49,087	837,35	etilbenzeno	1,44	1,19
161	55,615	863,75	3-etilheptano	0,80	0,85
164	56,914	868,99	o-xileno	0,75	0,61
170	60,318	883,74	desconhecido C <sub>8</sub>	0,58	0,64
171	60,934	886,41	isobutilciclopentano	2,83	2,76
178	64,072	900,00	n-nonano	0,64	0,69
200	72,252	944,12	n-propilbenzeno	0,67	0,57
215	76,680	968,00	1-metil-2-etilbenzeno	0,74	0,61
230	80,918	990,86	1-deceno	2,54	2,60
252	85,399	1022,72	desconhecido C <sub>10</sub>	0,59	0,62
263	88,090	1044,65	n-butilbenzeno	0,51	0,43
289	93,652	1090,00	1-undeceno	2,24	2,28
315	99,380	1146,17	n-pentilbenzeno	1,21	1,03
322	101,105	1163,87	naftaleno	1,22	0,89
331	103,623	1189,70	1-dodeceno	1,94	1,96
360	109,384	1248,80	n-hexilbenzeno	0,55	0,47
372	112,164	1277,31	1-trideceno	1,16	0,83
374	113,035	1286,24	2-metilnaftaleno	0,66	0,68
407	119,841	1356,05	1-tetradeceno	1,50	1,53
Total				46,22	44,17

Os 31 compostos majoritários identificados, representam 44% (DHA) do Bio-óleo Leve. Considerando que estes compostos possuem concentração superior a 0,5%, temos então 451 compostos que são responsáveis por aproximadamente 56 % do BOL, e estes com concentração individual inferior a 0,5%. Estes números quando relacionados com a composição da matéria-prima (Óleo de Peixe Residual), que apresentou 76 compostos totais sendo 13 majoritários (concentração > 1%), podemos observar que o Craqueamento Térmico contribuiu com o aumento em 6,3 vezes o número de compostos considerando compostos com concentração < 1%, reflexo do processo de quebra de moléculas dando origem a moléculas menores.

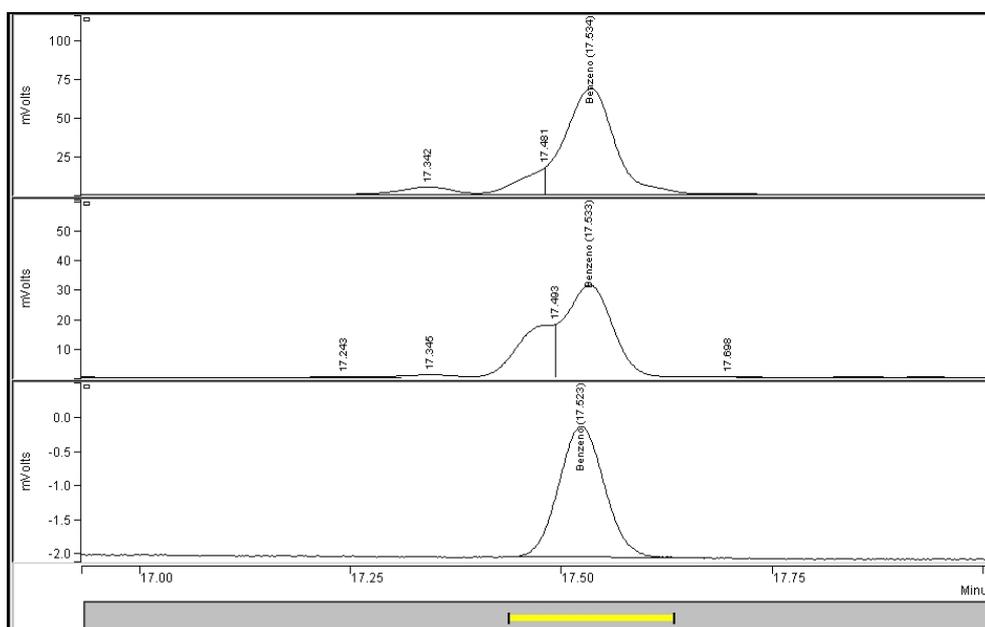
O 1-Hexeno (Pico 31, Figura 21 e Tabela 19) identificado pelo Índice de Retenção, foi confirmado por CG-EM/IE-IQ como mostra a Figura 26 a seguir.



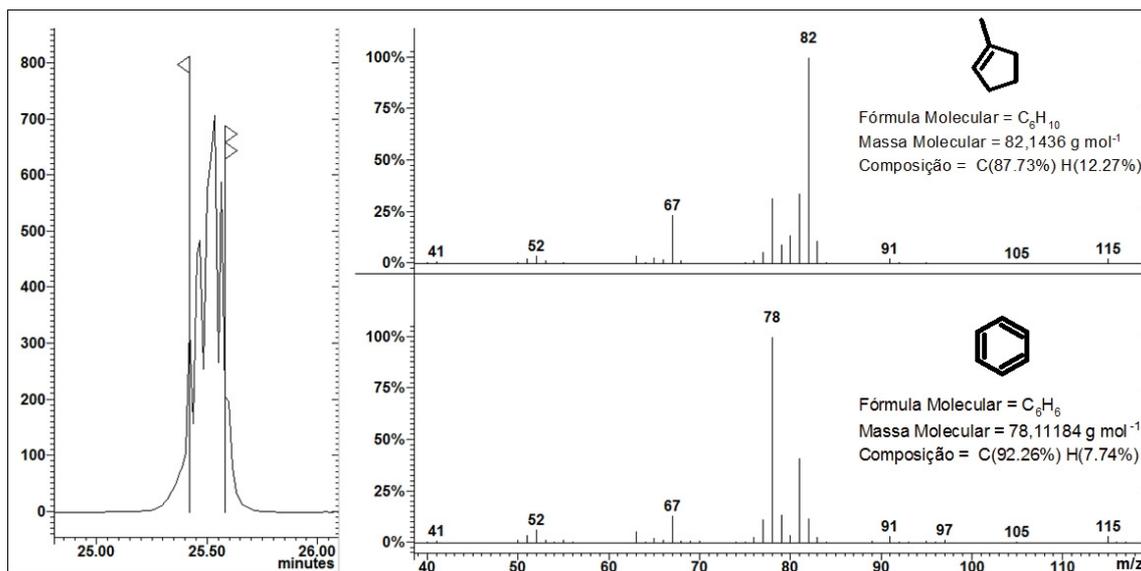
**Figura 26.** CG-EM/IQ/IE para confirmação do 1-Hexeno (Pico 31).

A Figura 26 “A”, apresenta o pico do íon molecular, 84 m/z, obtido através da análise por CG-EM com modo de Ionização Química (IQ) operando com Acetonitrila como reagente. Com a massa molar confirmada, realizou-se a análise por CG-EM com modo de ionização por Impacto de Elétrons (IE) (Figura 26 “B”). O espectro obtido por Impacto de Elétrons foi comparado com o espectro do 1-hexeno da Espectroteca *NIST* 02 (Figura 26 “C”), confirmando a identificação pelo perfil da fragmentação.

O Benzeno (Pico 54, Figura 21 e Tabela 19) em função de sua toxicidade é uma das substâncias presente na gasolina fóssil que possui sua concentração regulamentada (< 1,0%). Baseado nesta condição aumentou-se o cuidado na sua identificação e quantificação no BOL. Na análise PIONA, tanto para a GCC, quanto para o BOL, observou-se uma ineficiência na resolução do Benzeno e outro componente. Através da análise por CG-EM (Figura 28) identificou-se o composto antecedente ao Benzeno (Pico 54) como o 1-metil-ciclopenteno (Pico 53).

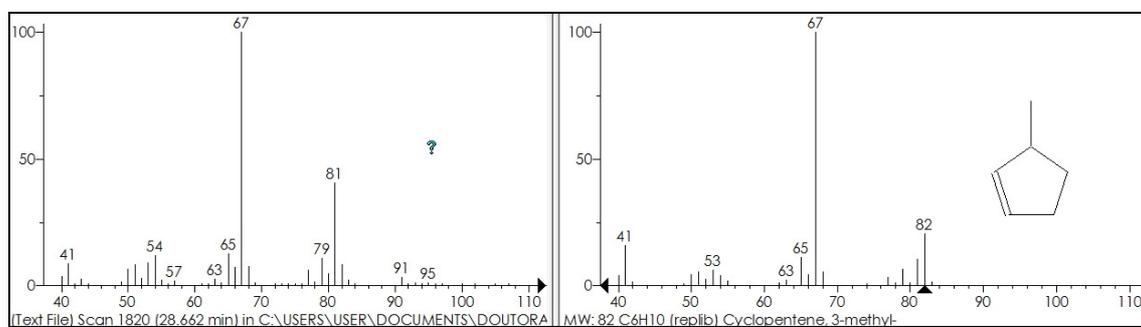


**Figura 27.** Ampliação do cromatograma (CG-DIC/PIONA) para a região do Benzeno nas amostras do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).



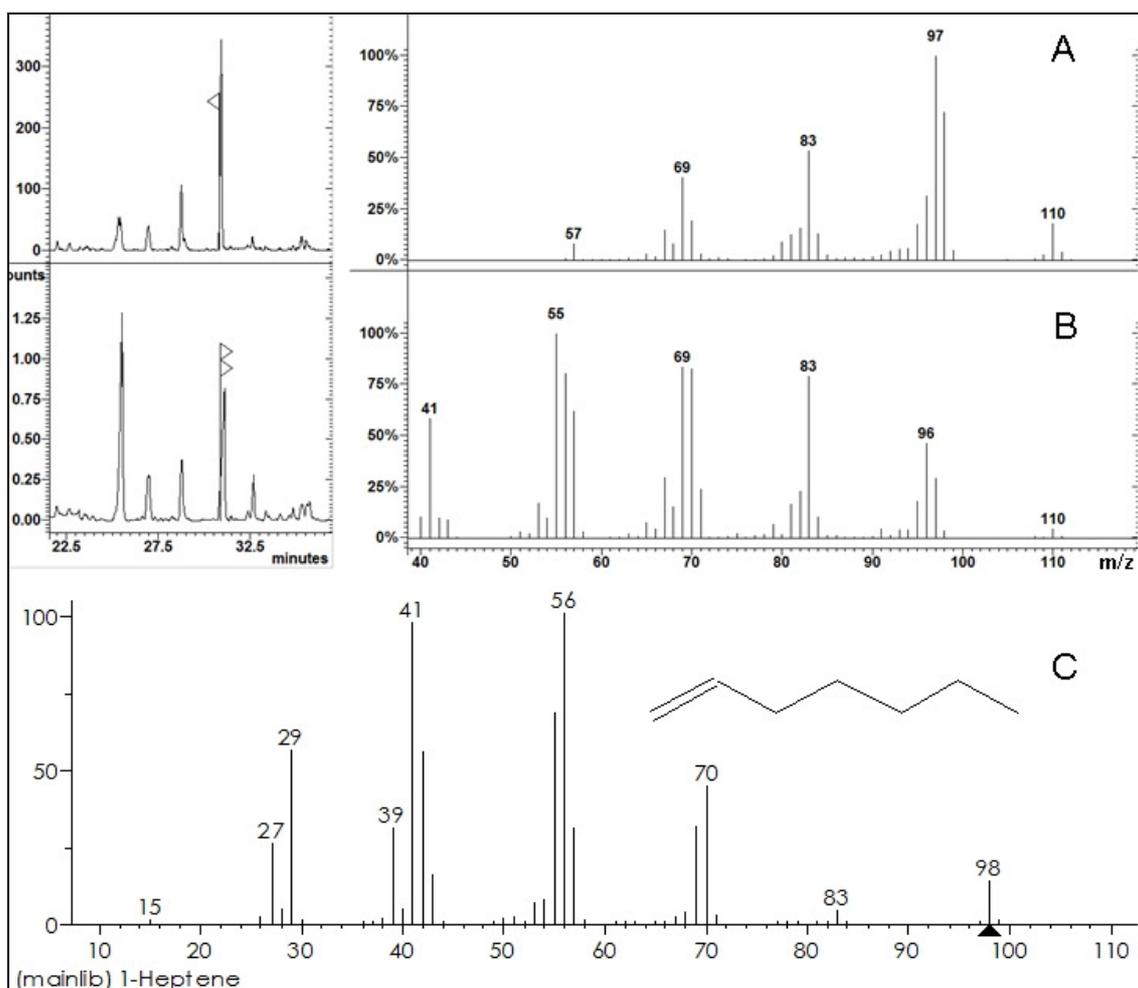
**Figura 28.** A esquerda: ampliação do cromatograma de íons totais na região do Benzeno; A direita: Espectro de Massas dos compostos na amostra: Benzeno (superior) e 1-metil-ciclopenteno (inferior).

A confirmação do 3-metil-ciclopenteno (Pico 64) por CG-EM/IE está demonstrado na Figura 29 abaixo, onde é realizada a comparação da fragmentação para o pico da amostra com a Espectroteca *NIST* 02.



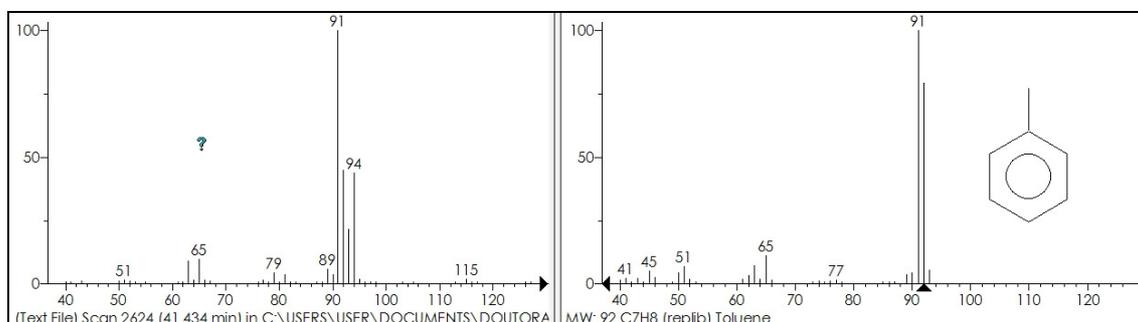
**Figura 29.** Espectro de Massas do Pico 64 (esquerdo) e da Espectroteca *NIST* 02 (direito).

Da mesma forma como realizado anteriormente a identificação do 1-hepteno (Pico 72) está demonstrada abaixo através da análise por EM/IQ (A), EM/IE (B), comparados com o espectro de massas (C) da Espectroteca *NIST* 02.

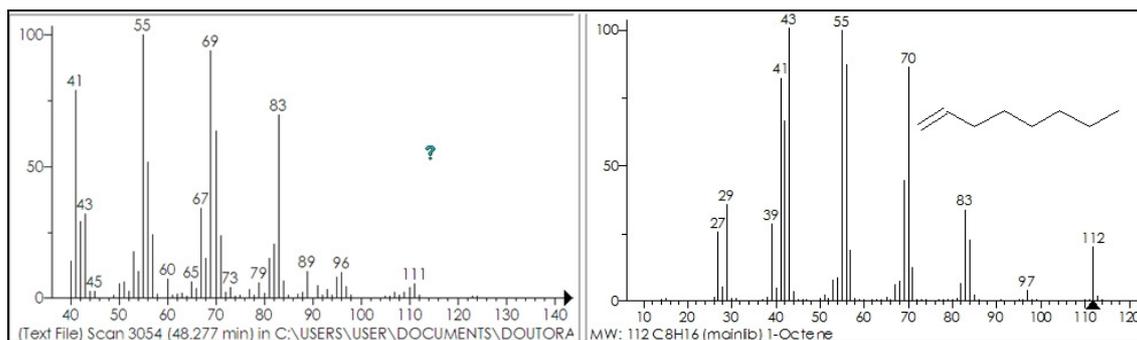


**Figura 30.** CG-EM/IQ/IE para confirmação da identificação do 1-hepteno (Pico 72).

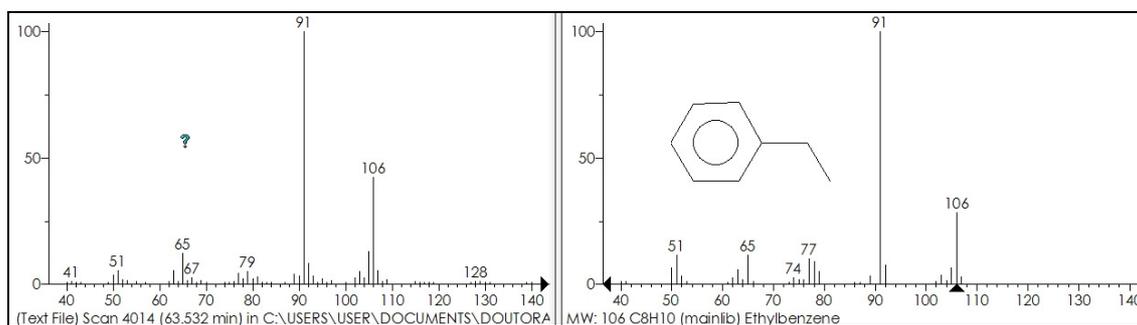
Os demais compostos estão caracterizados abaixo conforme seu padrão de fragmentação (esquerda) em relação a Espectroteca *NIST* 02 (direita).



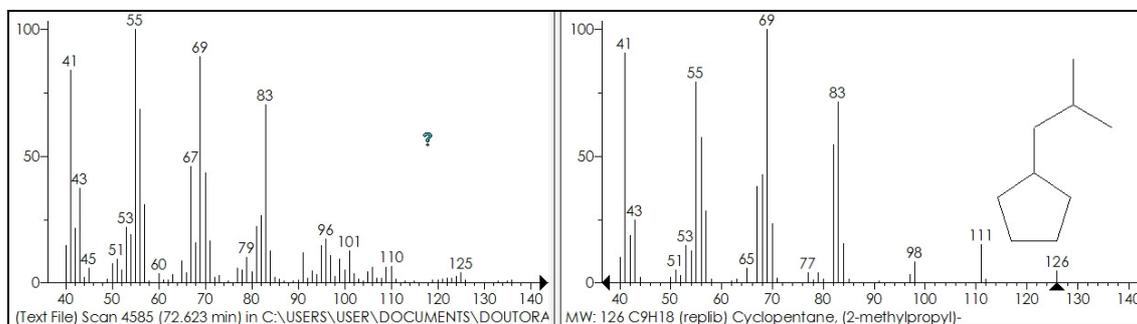
**Figura 31.** Espectro de Massas do Pico 95 (esquerdo) e da Espectroteca *NIST* 02 (direito).



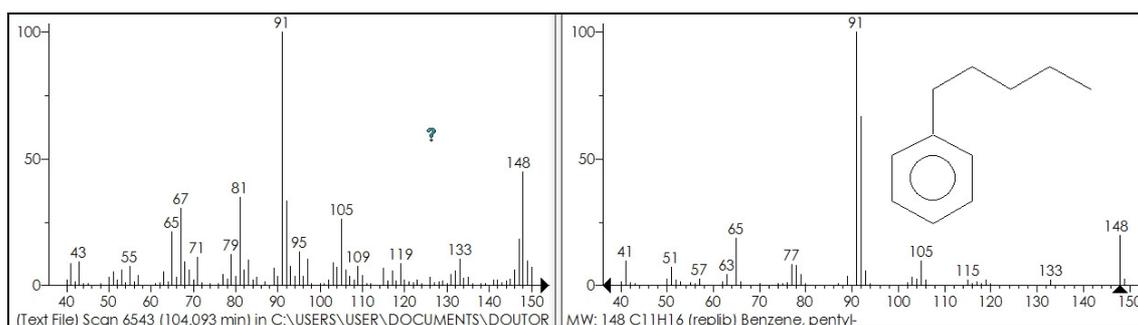
**Figura 32.** Espectro de Massas do Pico 113 e do 1-Octeno da Espectroteca *NIST 02* (direito).



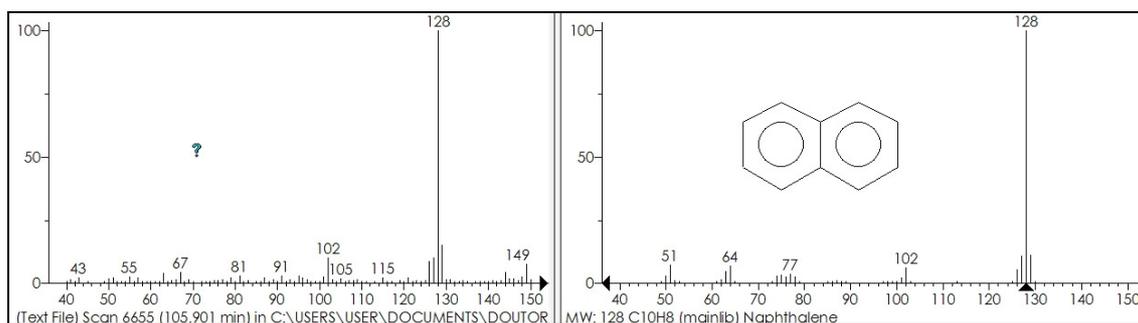
**Figura 33.** Espectro de Massas do Pico 144 e do Etilbenzeno da Espectroteca *NIST 02* (direito).



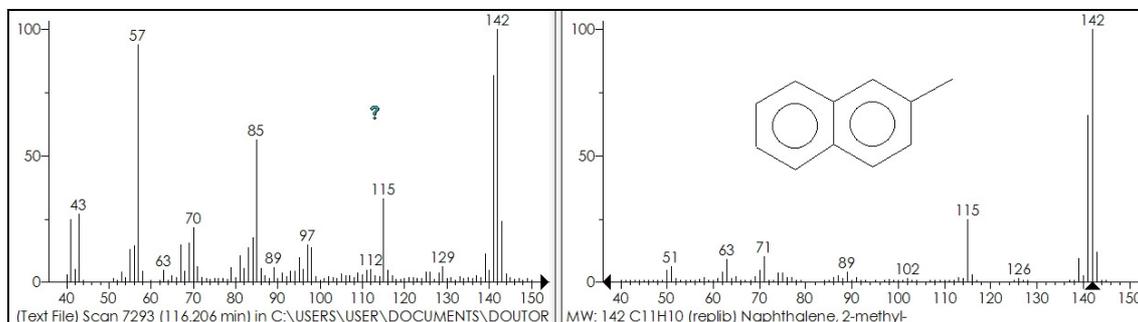
**Figura 34.** Espectro de Massas do Pico 171 e do Isobutilciclopentano da Espectroteca *NIST 02* (direito).



**Figura 35.** Espectro de Massas do Pico 315 e do Pentilbenzeno da Espectroteca *NIST* 02 (direito).

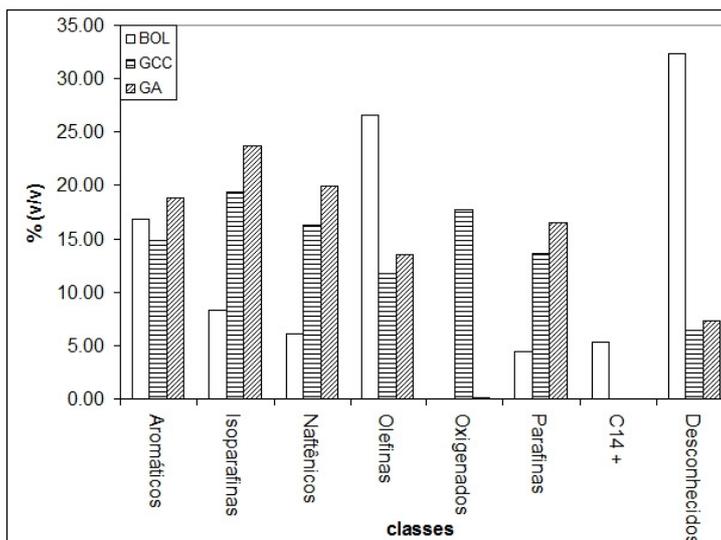


**Figura 36.** Espectro de Massas do Pico 322 e do Naftaleno da Espectroteca *NIST* 02 (direito).



**Figura 37.** Espectro de Massas do Pico 374 e do 2-metil-naftaleno da Espectroteca *NIST* 02 (direito).

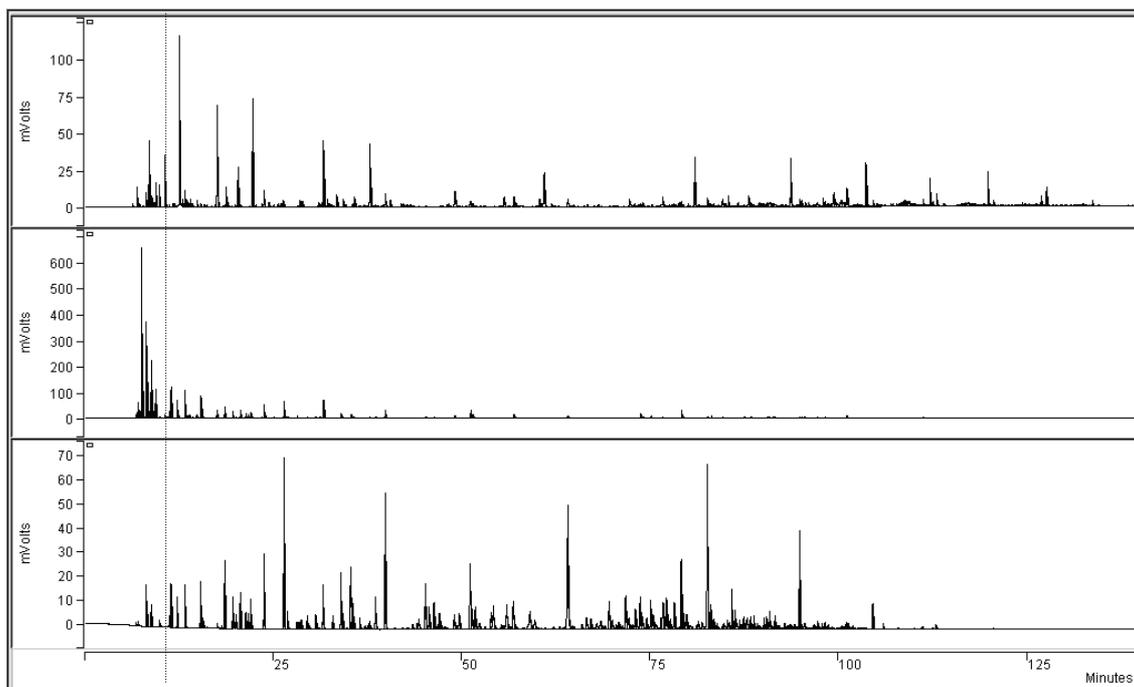
A análise detalhada de hidrocarbonetos pode ser rearranjada e apresentada de forma a agrupar os compostos por classe (PIONA). A Figura 38, mostra o resumo da composição percentual (% v/v) do BOL por classe, comparando com a distribuição de uma amostra de GCC e de uma amostra de GA.



**Figura 38.** Distribuição de hidrocarbonetos por classes PIONA.

Para se ter um referencial na caracterização do BOL como biocombustível, o perfil cromatográfico do BOL foi comparado com o perfil cromatográfico de uma amostra de Gasolina C Comum (Figura 88 à Figura 92, pág. 152 a 154).

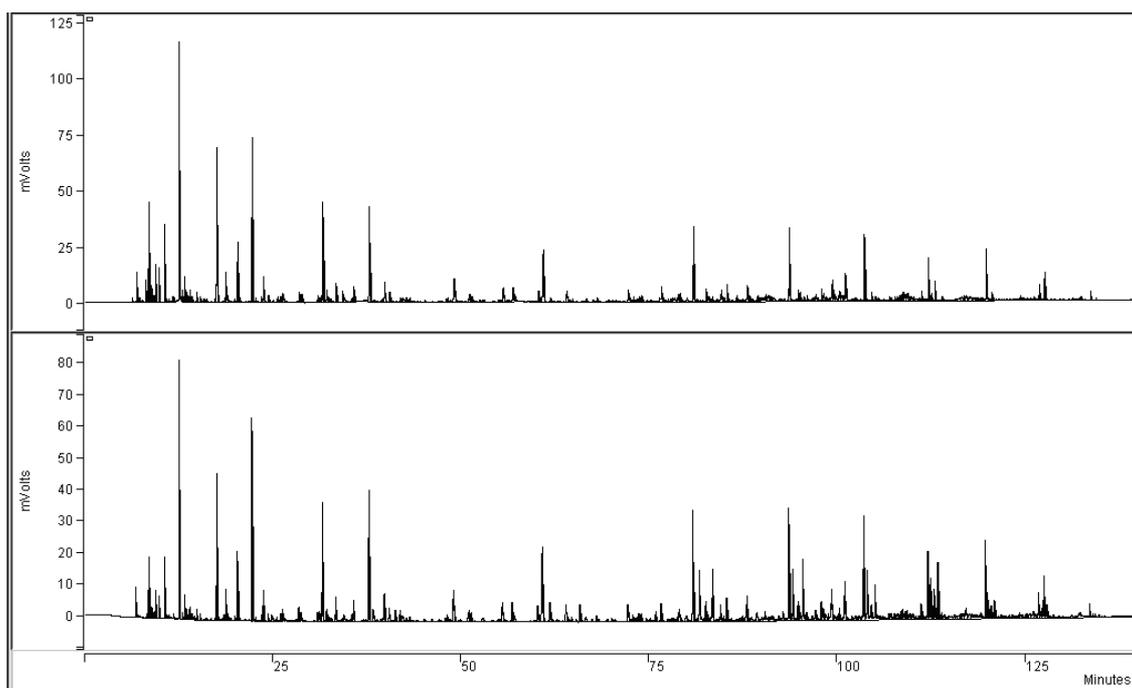
A seguir está apresentado uma comparação do perfil cromatográfico entre os produtos BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).



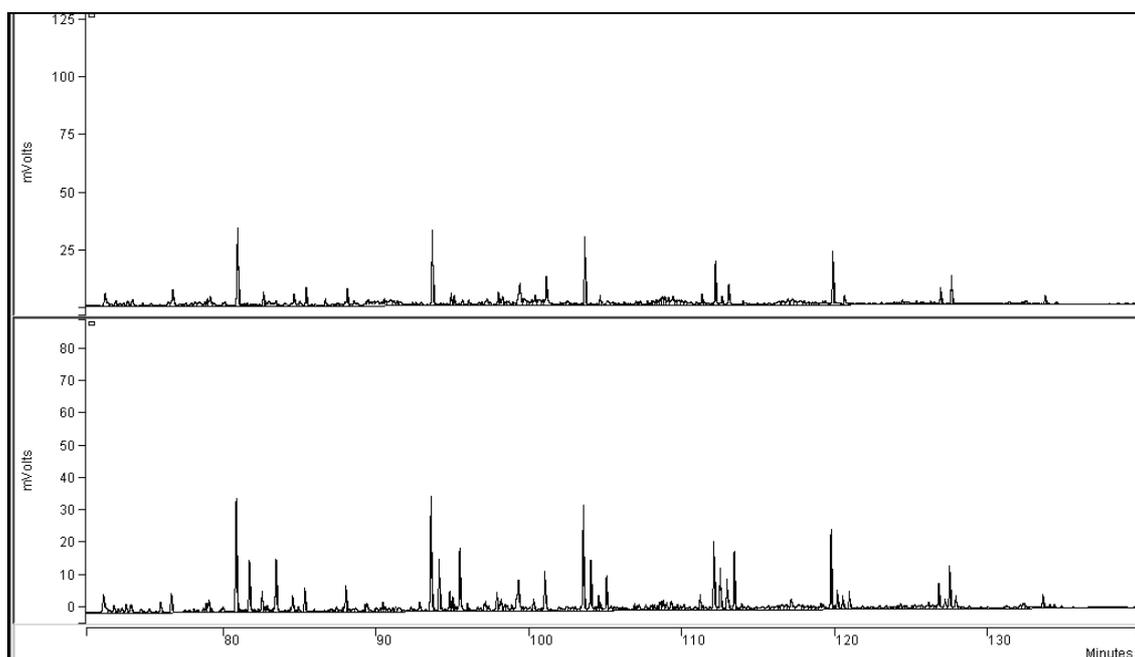
**Figura 39.** Perfil cromatográfico do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).

Observamos notadamente a diferença considerando apenas o perfil cromatográfico do BOL e da GCC. Na GCC há uma maior concentração dos compostos com TR inferiores a 10,000 minutos, já no BOL há um espalhamento nos compostos por toda a extensão do cromatograma. Como citado anteriormente no cromatograma do BOL, os compostos que visivelmente se sobressaem são: 1-hexeno (Pico 31; 12,517 min), Benzeno (Pico 54; 17,534 min), 1-hepteno (Pico 72; 22,215 min), Tolueno (Pico 95; 31,619 min) e 1-octeno (Pico 113; 37,811 min), respectivamente.

A amostra de BOL foi submetida a reação de derivatização (esterificação) conforme descrito no item III.2.4.1. A amostra resultante (BOLE) foi submetida a determinação do Índice de Acidez, e a mesma apresentou resultado igual a zero, comprovando que o Índice determinado anteriormente de  $107 \text{ mg KOH g}^{-1}$ , é proveniente de ácidos carboxílicos gerados ou remanescentes do processo de craqueamento térmico. Pelo perfil cromatográfico, antes e depois da reação de esterificação, a região acima de  $n\text{-C}_{10}$  foi a que apresentou maior modificação pela presença de novos compostos resultantes do processo de esterificação. A Figura 40 e a Figura 41, apresentam os perfis cromatográficos expandidos de ambas as amostras na região discutida. O cromatograma completo expandido está apresentado da Figura 93 à Figura 97, nas páginas 154 a 156.



**Figura 40.** Cromatograma do Bio-óleo Leve (superior) e Bio-óleo Leve Esterificado (inferior).

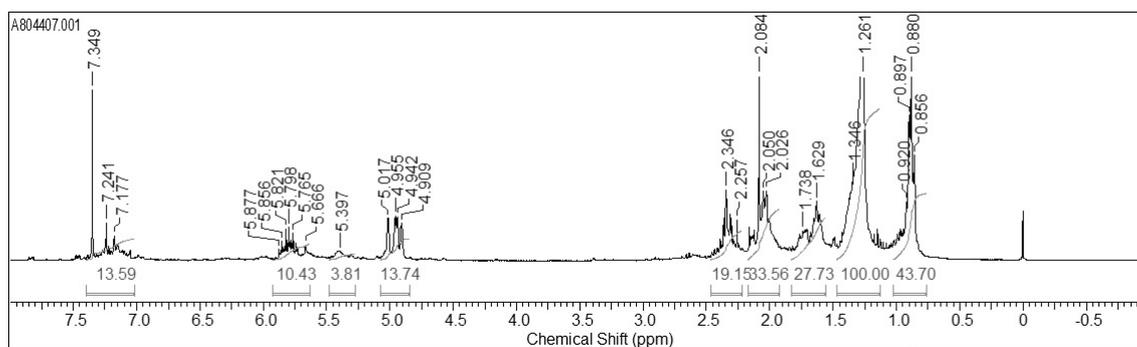


**Figura 41.** Expansão do cromatograma do BOL (superior) e BOLE (inferior) acima de n-C<sub>10</sub>.

A análise da amostra BOL por CG-DCE, em comparação com a amostra GCC e PN, apresentou grande similaridade, indicando que não há

concentrações representativas de substâncias, principalmente halogenadas, na composição do biocombustível. (Figura 98, pág. 161)

Para auxiliar e complementar a caracterização do biocombustível, o Bio-óleo Leve foi submetido à análise de RMN  $^1\text{H}$ . O espectro obtido está apresentado abaixo.



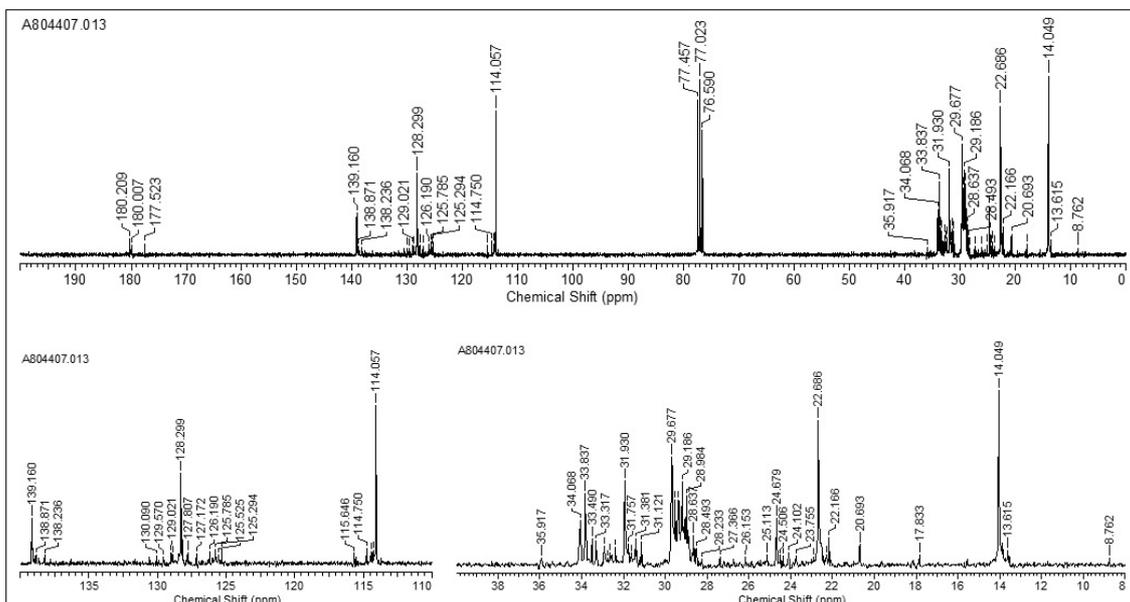
**Figura 42.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a amostra de Bio-óleo Leve.

Sendo o Bio-óleo Leve uma fração do Bio-óleo Bruto, obtida por um processo físico de destilação simples, o espectro não difere substancialmente do Bio-óleo Bruto, diferenciando apenas nas porcentagens dos hidrogênios por classe química. A Tabela 21 apresenta um detalhamento da identificação dos tipos de hidrogênios para o Bio-óleo Leve.

**Tabela 21.** Resultados da análise de RMN  $^1\text{H}$  para o Bio-óleo Leve.

Tipos de Hidrogênios	Deslocamento Químico (ppm)	Bio-óleo Leve (% do total de Hidrogênios)
Aromáticos	7,0-9,0	5,11
Olefínicos (-HC=CH-)	5,0-6,5	10,53
CH <sub>2</sub> , ligado a -C=C		
CH <sub>3</sub> , ligados a -Ph	2,0-2,5	19,84
CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -(C=O)OR; -(C=O)OH; -(C=O)H		
CH, ligado a -C-C=C		
CH, ligados a -C-CH <sub>2</sub>	1,5-2,0	10,44
CH <sub>3</sub> , ligado a -C=C		
CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -CH <sub>2</sub> R		
CH <sub>2</sub> , ligados a -C-CH <sub>2</sub>	1,0-1,5	37,63
CH <sub>2</sub> , ligado a -C-C=C		
CH <sub>3</sub> , ligado a -CH <sub>2</sub> -R		
CH <sub>3</sub> , ligado a -C-CH <sub>2</sub>	0,5-1,0	16,44
CH <sub>3</sub> , ligado a -C-C=C		
Alifáticos, alicíclicos (total)	0,5-3,0	84,35

Também o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido para a amostra de Bio-óleo Leve é discutido na sequência.



**Figura 43.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para o Bio-óleo Leve.

Os deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  não diferem do espectro do Bio-óleo Bruto, apenas algumas alterações em relação às proporcionalidades. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  confirmou a observação referente a distribuição dos hidrogênios. Verificou-se um aumento na proporção de hidrogênios olefínicos e aromáticos e uma diminuição dos hidrogênios metílicos e metilênicos.

### IV.3.3 – Testes preliminares de combustão

O Bio-óleo Leve obtido e caracterizado neste trabalho foi submetido a testes preliminares de queima em motor estacionário. Inicialmente foi apenas avaliado a resposta visual do motor ao Bio-óleo Leve puro e na mistura BOL:GA (60:40), além de avaliar o nível de emissão de alguns gases como o Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio, Monóxido de Carbono e Dióxido de Carbono. Os testes estão resumidos na Tabela 22 a seguir.

**Tabela 22.** Composição do gás gerado no processo de Combustão do Bio-óleo Leve.

%	BOL	GA	BOL:GA (60:40)
H <sub>2</sub>	0,61	0,18	0,61
O <sub>2</sub>	16,58	15,70	15,19
N <sub>2</sub>	65,29	65,52	63,77
CO	1,33	0,40	1,27
CO <sub>2</sub>	4,17	3,47	2,84
<b>TOTAL</b>	<b>87,98</b>	<b>85,27</b>	<b>83,69</b>
<b>Resposta do Motor</b>	O.K.	O.K.	O.K.

Com relação a resposta do motor, visualmente não houve grandes alterações. Os gases emitidos pela combustão do Bio-óleo Leve apresentaram índices superiores ao da Gasolina A, sendo os mais significativos o Hidrogênio, Monóxido de Carbono e Dióxido de Carbono. Este comportamento se repetiu na avaliação da mistura dos dois combustíveis. Os aumentos nos índices de CO e CO<sub>2</sub> podem indicar uma melhor combustão, o que deverá emitir menos resíduos de hidrocarbonetos.

Se atribuímos a diferença da composição identificada a estes hidrocarbonetos, teremos que o BOL emitiu 12,02% contra 14,73% da GA.

#### IV.4 – CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO PESADO

A obtenção do Bio-óleo Pesado (BOP), conforme o procedimento de destilação simples (III.3.3), partiu de 2000 g de Bio-óleo Bruto. Como descrito no procedimento a primeira fração (temp. ambiente até 150 °C) foi descartada. Esta fração forneceu 260 g e a ela atribui-se a fração do Bio-óleo Leve. A fração seguinte, de 150 °C a 326 °C, forneceu 1085 g de Bio-óleo Pesado, o que representa um rendimento de 54% em relação ao Bio-óleo Bruto e 39% em relação ao Óleo de Peixe Residual.

O produto obtido foi então submetido a caracterização físico-química e química como apresentado nos itens a seguir.

#### IV.4.1 – Propriedades físico-químicas

O Bio-óleo Pesado foi submetido a alguns ensaios para avaliação físico-química. Os resultados estão resumidos na Tabela 23, a qual correlaciona estes resultados com os valores regulamentados para o Óleo Diesel de origem fóssil (OD).

**Tabela 23.** Propriedades físico-químicas do BOP.

Ensaio	Resultados	Especificação*	Unidade
Aspecto Visual	Líquido, límpido, isento de impurezas, de cor amarela esverdeado, com odor característico.	Líquido, límpido, isento de impurezas	- - -
Teor de água	0,0361 (361)	Máx. 0,05 (500)	% (mg kg <sup>-1</sup> )
Índice de Acidez**	142	0,5	mg KOH g <sup>-1</sup>
Índice de Iodo**	67	Anotar	cg I <sub>2</sub> g <sup>-1</sup>
P. de Entupimento	+ 14,0	0 a + 10,0	°C
Ponto de Fulgor	31,5	Máx. 38,0	°C
Viscosidade			
Cinemática a 40 °C	4,8	2,0 a 5,0	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (cSt)
Massa Específica	886,6	820,0 a 865,0	kg m <sup>-3</sup>
Teor de Enxofre	0,0115 (115)	Máx. 0,05 (500)	% (mg kg <sup>-1</sup> )

\* PORTARIA ANP Nº 15, DE 17 DE JULHO DE 2006

\*\* PORTARIA ANP Nº 07, DE 19 DE MARÇO DE 2008

Dos parâmetros analisados, os resultados apontam para uma fração de hidrocarbonetos que não atende as principais especificações regulamentadas, principalmente no que diz respeito à temperatura do ponto de entupimento. Este parâmetro é importante principalmente em relação a manipulação do combustível, que compreende o armazenamento, transporte e comportamento dentro do sistema de distribuição nos veículos automotores. No período de maior temperatura ambiente média, ou seja, no verão, para a região sul do Brasil o valor permitido é de + 10,0 °C. Com esta especificação, o Bio-óleo Pesado mostra que não atende nem a temperatura mais alta estipulada. O alto

valor na temperatura do ponto de entupimento pode ser atribuído a presença de hidrocarbonetos insaturados.

A baixa temperatura do ponto de fulgor (31,5 °C) que o Bio-óleo Pesado apresentou, também é um parâmetro que limita a aplicação desta fração de hidrocarbonetos, já que a esta temperatura o combustível pode comprometer o funcionamento do motor por antecipar a detonação na câmara de combustão, causando a popularmente “batida de pino”.

Os demais itens avaliados indicam que o Bio-óleo Pesado atende a regulamentação estipulada para o OD, que neste trabalho está sendo utilizado como referência. O fato importante de ser salientado é que este biocombustível, além de tratar-se de um produto obtido de uma fonte renovável, é um combustível com baixos índices de enxofre. O enxofre presente nos combustíveis é o principal responsável pelas chuvas ácidas, para as quais se atribuem grandes prejuízos de ordens industriais e ambientais.

As propriedades físico-químicas de combustíveis demonstram não apenas o comportamento do produto como podem ser usadas na indicação da composição química. Um dos parâmetros comumente utilizados é a curva de destilação do produto. Abaixo está apresentado a avaliação do BOP em relação a este parâmetro e comparado ao OD.

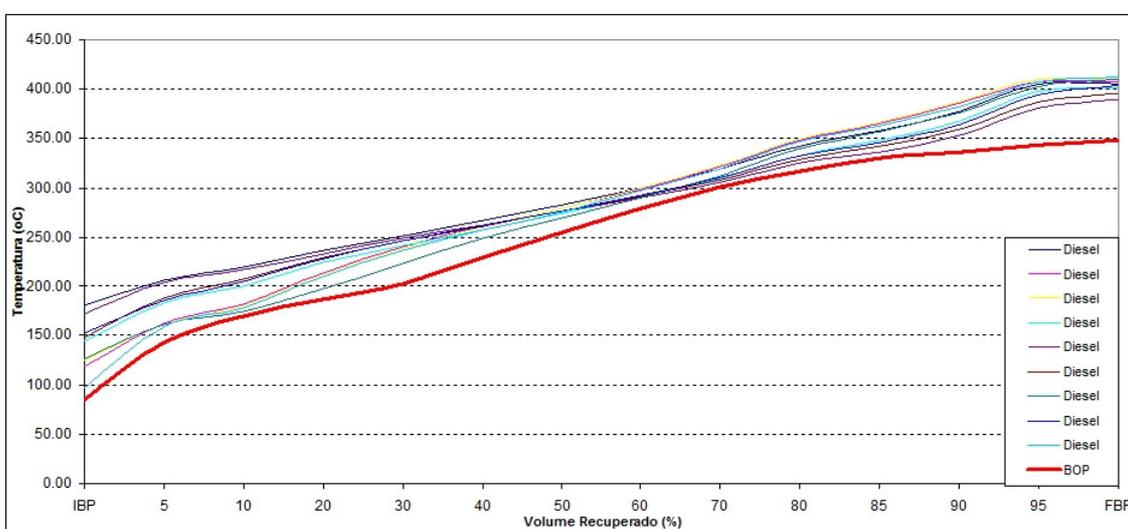
**Tabela 24.** Dados da curva de destilação do Bio-óleo Pesado segundo ASTM D86.

Volume (mL)	Temperatura de Destilação para o Bio-óleo Pesado (°C)	Temperatura de Destilação para o Óleo Diesel fóssil (°C)	Especificação ANP* para o Óleo Diesel fóssil (máximo)
IBP	84,8	144,1	---
5 %	143,1	183,2	---
10 %	169,9	200,3	---
20 %	187,1	224,1	---
30 %	202,4	241,6	---
40 %	229,2	257,7	---
50 %	255,2	274,3	245,0 – 310,0
60 %	279,1	290,7	---
70 %	300,3	309,3	---
80 %	316,7	332,9	---

85 %	330,0	347,8	360,0 – 370,0
90 %	335,6	367,4	---
95 %	343,6	397,3	---
FBP	348,6	401,9	---

\* PORTARIA ANP Nº 15, DE 17 DE JULHO DE 2006.

A curva de destilação está representada graficamente pela Figura 44. Fica claramente demonstrado que a fração de hidrocarbonetos atribuída ao Bio-óleo Pesado possui compostos que na sua extensão fornecem uma curva de destilação com temperatura média inferior a observada para o OD.



**Figura 44.** Curva de destilação para o Bio-óleo Pesado.

Através da temperatura para os 50% recuperados, obtida através da curva de destilação do BOP, pode-se calcular o Índice de Cetano (IC) através da equação de duas variáveis, descrita no item III.5.1.5, como demonstrado abaixo.

$$IC = 454,74 - 1641,416(G) + 774,74(G)^2 - 0,554(T_{50}) + 97,803(\log T_{50})^2$$

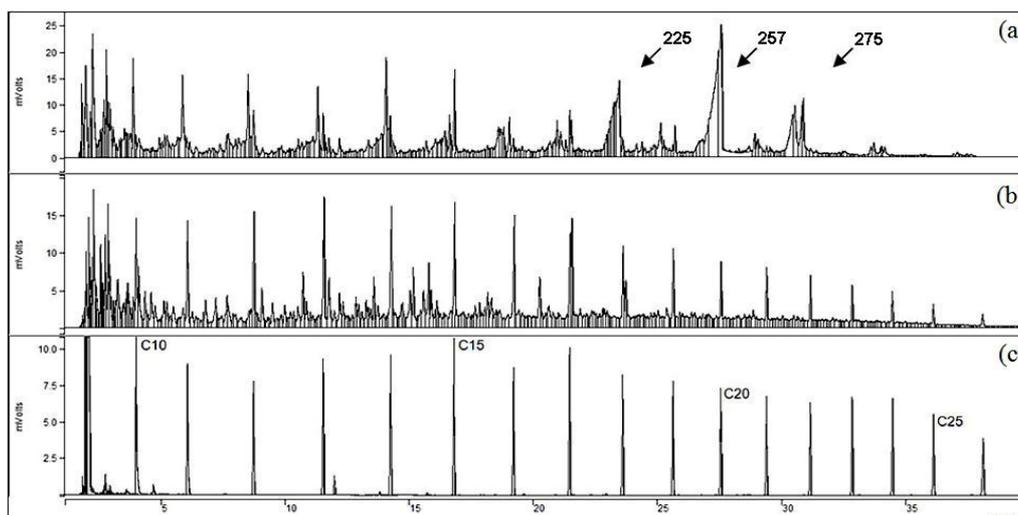
$$IC = 454,74 - 1641,416(0,8866) + 774,74(0,8866)^2 - 0,554(255,2) + 97,803(\log 255,2)^2$$

$$IC = 454,74 - 1455,279 + 608,94 - 141,4 + 567,2$$

$$IC = 34,2$$

O IC encontrado para o Bio-óleo Pesado é inferior ao índice de 40 normatizado para o OD. Este índice é o parâmetro utilizado para verificar a capacidade antidetonante do Óleo Diesel. O valor considerado ótimo é 50. O





**Figura 46.** Análise de CG-DIC para o BOP (a) x OD (b) x Padrão de n-alcenos (c).

A interpretação dos dados obtidos nos respectivos cromatogramas e a correlação entre eles estão apresentados na Tabela 25, e descrevem a composição do BOP em relação ao OD por faixa de números de carbonos. A avaliação dos percentuais relativos demonstra uma semelhança de composição, com exceção das faixas entre C<sub>17-18</sub> e C<sub>19-20</sub>. Junto a Tabela 25, os dados também estão demonstrados graficamente.

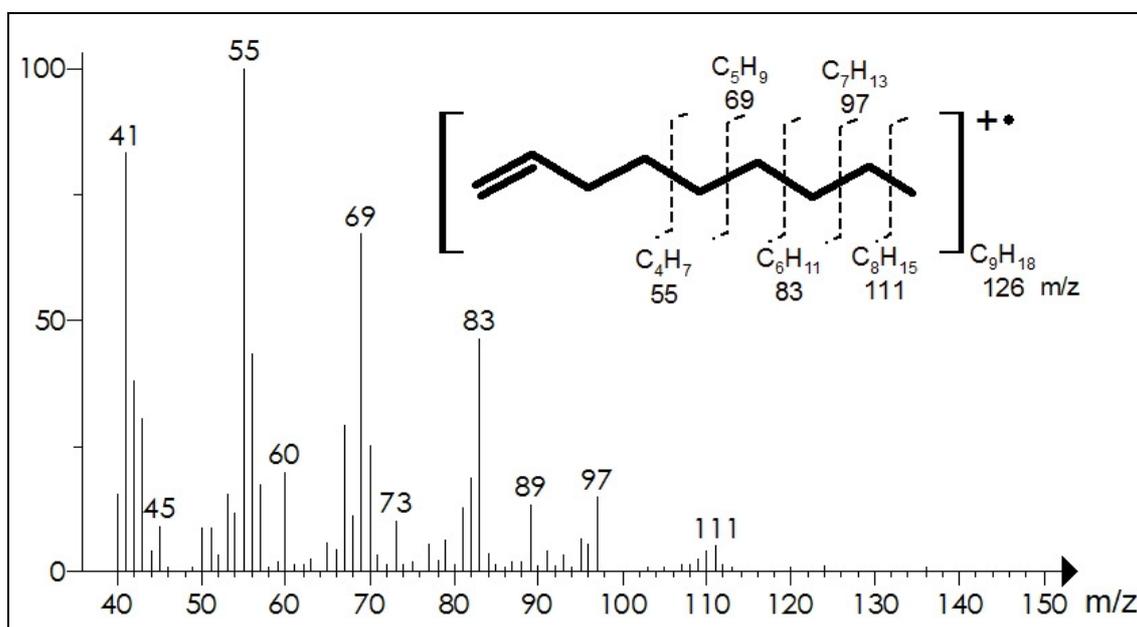
**Tabela 25.** Composição percentual do Bio-óleo Pesado e Óleo Diesel por faixa de carbonos.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Faixa de número de carbonos	% Relativo CG-DIC BOP	% Relativo CG-DIC OD
1	2,079	C <sub>4</sub> – C <sub>10</sub>	15,30	15.03
2	5,175	C <sub>10</sub> – C <sub>11</sub>	6,54	5.70
3	7,500	C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	7,42	6.58
4	10,201	C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	6,54	7.71
5	12,949	C <sub>13</sub> – C <sub>14</sub>	7,58	8.44
6	15,586	C <sub>14</sub> – C <sub>15</sub>	6,58	9.33
7	18,058	C <sub>15</sub> – C <sub>16</sub>	5,43	7.35
8	20,373	C <sub>16</sub> – C <sub>17</sub>	5,18	6.80
9	22,566	C <sub>17</sub> – C <sub>18</sub>	8,89	6.62
10	24,658	C <sub>18</sub> – C <sub>19</sub>	3,92	5.61
11	26,640	C <sub>19</sub> – C <sub>20</sub>	14,21	4.59
12	28,535	C <sub>20</sub> – C <sub>21</sub>	1,76	3.87
13	30,333	C <sub>21</sub> – C <sub>22</sub>	6,40	3.25
14	32,052	C <sub>22</sub> – C <sub>23</sub>	1,43	2.69
15	33,708	C <sub>23</sub> – C <sub>24</sub>	1,53	2.18
16	35,363	C <sub>24</sub> – C <sub>25</sub>	0,58	1.68
17	37,206	C <sub>25</sub> – C <sub>26</sub>	0,59	1.19
18	41,116	C <sub>26</sub> – C <sub>28</sub>	0,08	1.21

19	48,707	C <sub>28</sub> – C <sub>30</sub>	0,04	0.15
			100,00	100,00

Os picos no cromatograma do BOP apresentam perfis simétricos e assimétricos.

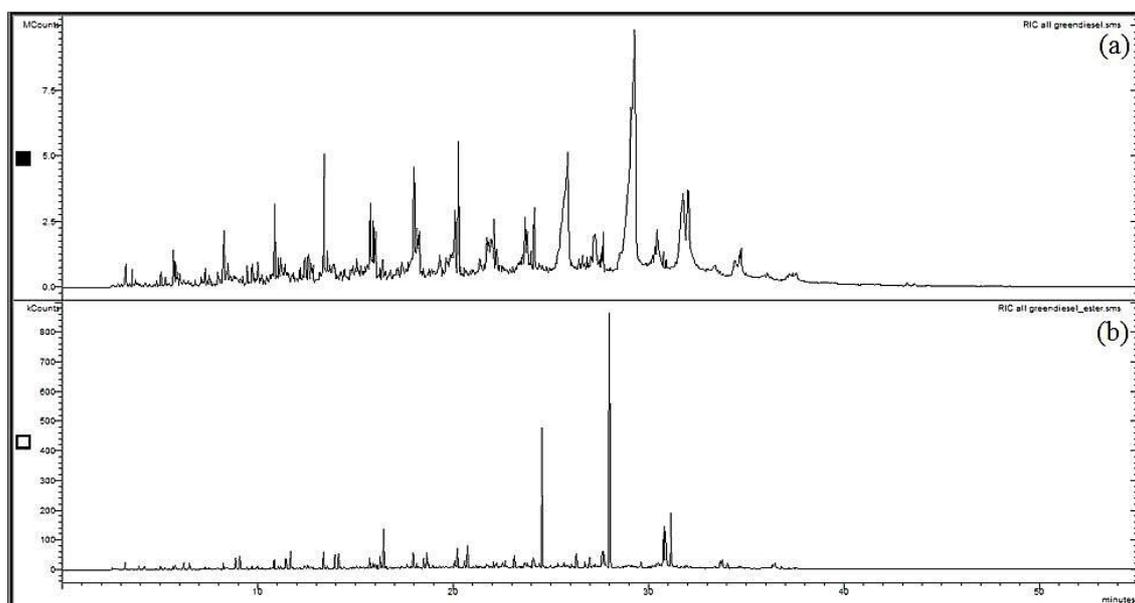
A análise dos espectros de massas, obtidos para os picos de maiores simetria, apresentaram uma seqüência de fragmentação característica de alcenos alifáticos, como demonstrado na Figura 47, os quais puderam ser identificados e reconhecidos na forma homologa.



**Figura 47.** Espectro de Massas e perfil de fragmentação genérico para alcenos presentes no Bio-óleo Pesado.

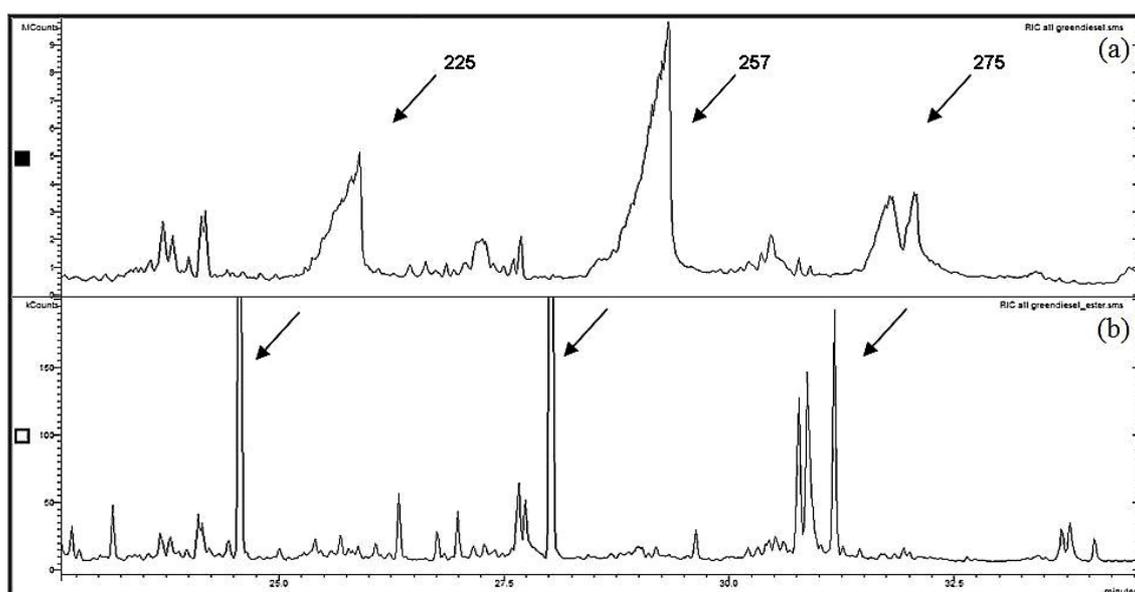
Considerando que a amostra havia apresentado alto índice de acidez, determinado pelas análises físico-químicas, e que o cromatograma apresentou picos com formatos assimétricos, reconhecidos pelo fenômeno denominado “*tailing*” (arrastamento do pico), característicos de deficiências na interação analito x fase estacionária do sistema de separação, podemos atribuir que este comportamento indica se tratar de substâncias com grau de polaridade superior ao da fase estacionária, uma vez que a coluna empregada na análise possuía características apolares. Avaliando-se a origem do biocombustível este comportamento indica tratar-se de resíduos de ácidos graxos.

Para auxiliar na caracterização do Bio-óleo Pesado, uma alíquota do biocombustível foi submetida ao processo de derivatização, conforme procedimento descrito no item III.2.4.1. A Figura 48 demonstra a comparação do perfil cromatográfico de íons totais antes (BOP) e pós derivatização (BOPE) (esterificação).



**Figura 48.** Cromatograma de Íons Totais do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).

O TIC para a amostra esterificada demonstra claramente o desaparecimento dos picos assimétricos e observa-se a origem de novos picos. Este comportamento pode ser explicado pela anulação da polaridade da carboxila de ácidos orgânicos pela formação do respectivo éster. A Figura 49 apresenta uma ampliação da região do TIC, que melhor demonstra a diferença entre as amostras.



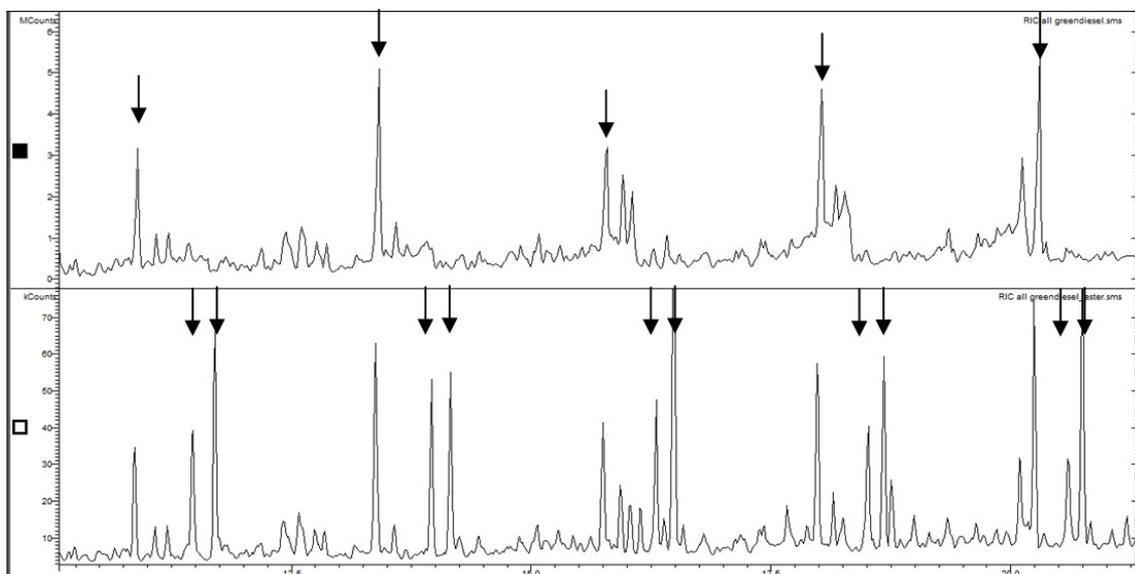
**Figura 49.** Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).

A análise dos espectros de massas para os picos majoritários gerados na amostra do Bio-óleo Pesado, após esterificação, comparados com os espectros de massas da espectroteca *NIST 02*, e com o TR dos padrões de *FAMES*, possibilitou a identificação das estruturas dos ácidos carboxílicos residuais presentes no BOP. Um resumo da composição está apresentado na Tabela 26.

**Tabela 26.** Composição majoritária do BOP por CG-DIC.

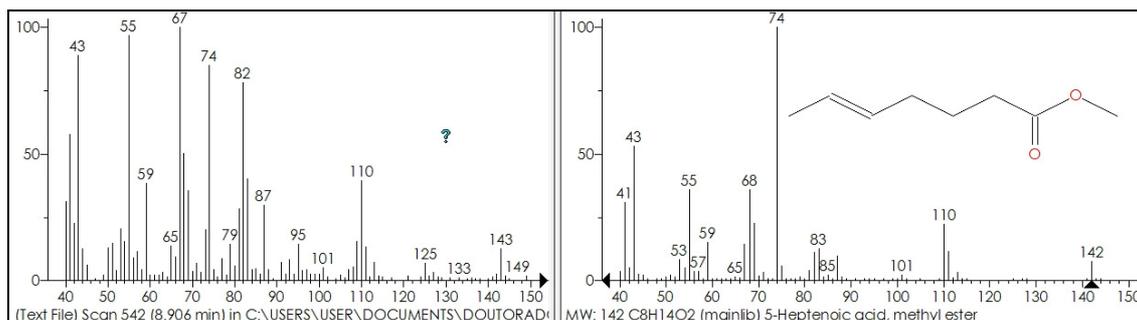
Pico	TR CG-DIC (min)	% Relativo CG-DIC	Compostos identificados por CG-EM
6	1,941	1,32	
10	2,216	1,75	Alcenos + Derivados do Benzeno
18	2,768	1,02	
31	3,833	1,33	Deceno
50	5,827	1,80	Undeceno
73	8,479	1,36	Dodeceno + Naftaleno
101	11,288	1,34	Trideceno
129	14,037	1,52	Tetradeceno
161	16,811	1,09	Pentadeceno
225	23,147	6,46	Ácido Tetradecanóico (C <sub>14:0</sub> )
249	25,119	0,93	Ácido Pentadecanóico (C <sub>15:0</sub> )
257	27,239	11,88	Ácido Hexadecanóico (C <sub>16:0</sub> )
275	30,416	3,13	Ácido Octadecenóico (C <sub>18:1</sub> )
276	30,830	1,87	Ácido Octadecanóico (C <sub>18:0</sub> )
	Total	36,80	

A análise de outras regiões do cromatograma mostraram o mesmo comportamento, onde ocorreu o desaparecimento dos desvios da linha base, que aparece sob os picos dos alcenos identificados, dando origem sistemática a presença de dois picos subseqüentes, como demonstrado na Figura 50.

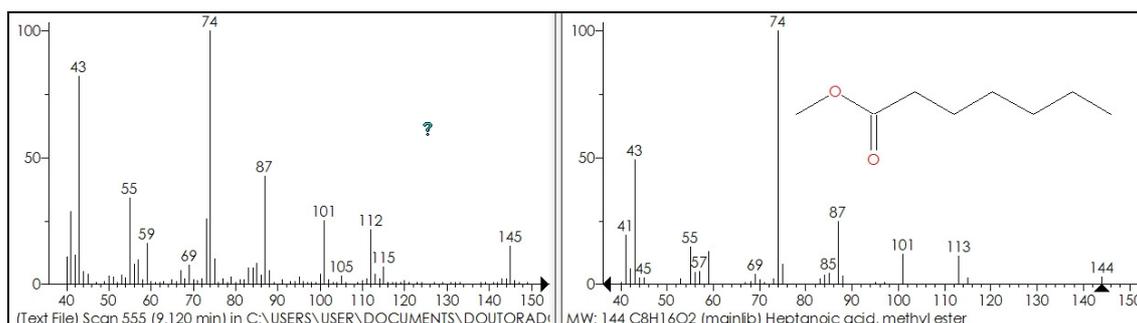


**Figura 50.** Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (superior) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (inferior).

Através da análise, pela técnica de CG-EM, os compostos originados pelo processo de esterificação do Bio-óleo Pesado, foi possível realizar a identificação dos compostos responsáveis pelas características anteriormente discutidas. Identificou-se um comportamento homólogo, ou seja, o acréscimo de um carbono na estrutura dos compostos a cada seqüência de picos, e nestas seqüências logo após cada alceno é seguido pela presença de um ácido carboxílico insaturado e de seu equivalente saturado, como demonstrado na Figura 51 e na Figura 52. No exemplo a seguir, o dodeceno (Pico 31; Tabela 26) é seguido pelos respectivos  $C_{7:1}$  e  $C_{7:0}$ .

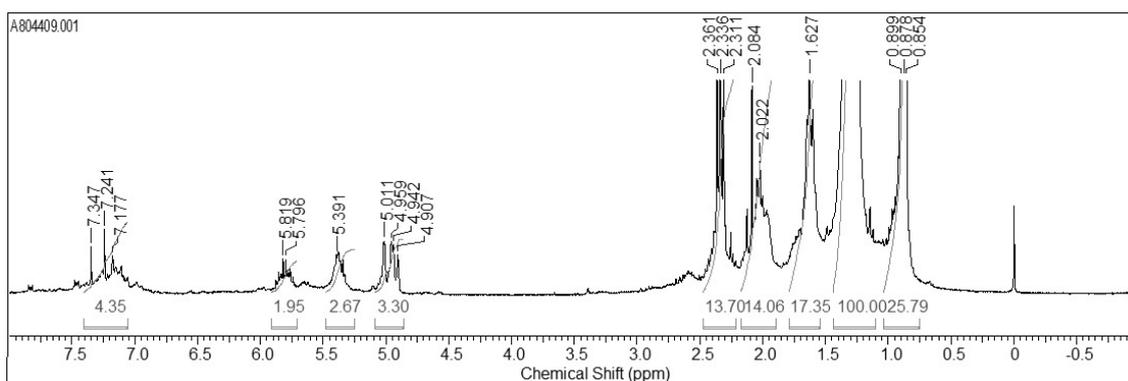


**Figura 51.** Identificação do ácido graxo residual no BOP.



**Figura 52.** Identificação do ácido graxo residual no BOP.

A caracterização da fração de BOP através da técnica de CG-DCE e RMN  $^1\text{H}$ , assim como o BOL, apresentou cromatograma, e espectro representado na Figura 53, similar ao do Bio-óleo Bruto.



**Figura 53.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do BOP.

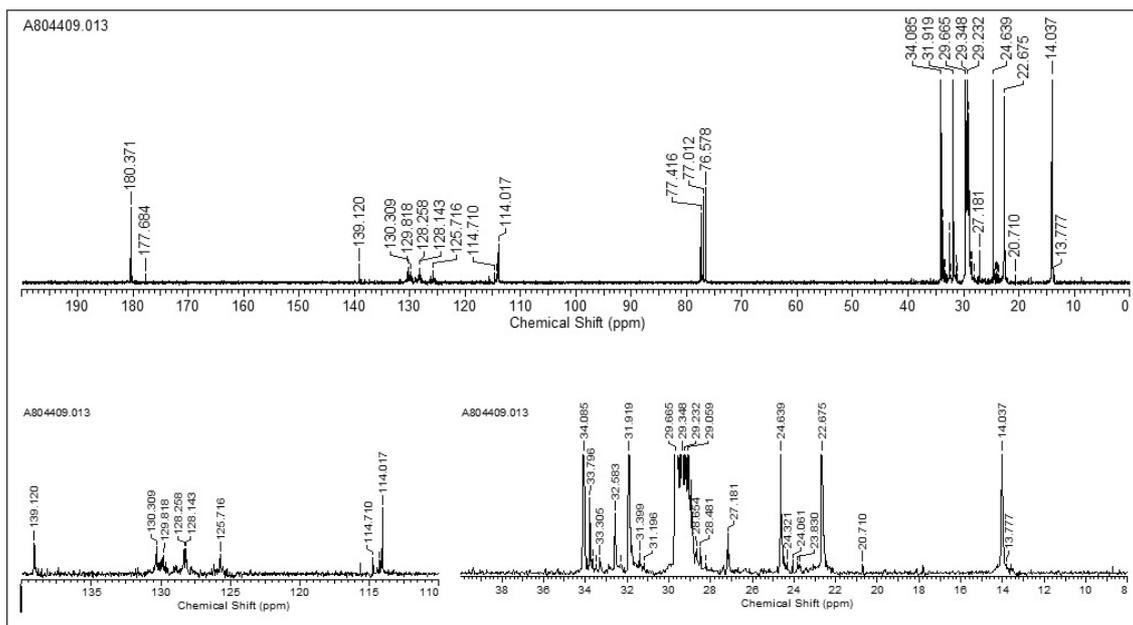
A variação dos espectros restringe-se apenas a composição percentual dos tipos de hidrogênios presentes em cada uma das frações. Este comportamento demonstra que os compostos gerados no processo de CT com

menor massa molar possuem estrutura química com leves alterações, sendo separados pelo processo de destilação. Os valores de integração dos sinais estão apresentados e comparados com os valores obtidos para o Bio-óleo Pesado na Tabela 27.

**Tabela 27.** Resultados da análise de RMN  $^1\text{H}$  para o Bio-óleo Pesado x Bio-óleo Leve.

Tipos de Hidrogênios	Deslocamento Químico (ppm)	Bio-óleo Pesado (% do total de Hidrogênios)	Bio-óleo Leve (% do total de Hidrogênios)
Aromáticos	7,0-9,0	2,37	5,11
Olefínicos (-HC=CH-)	5,0-6,5	4,32	10,53
CH <sub>2</sub> , ligado a -C=C CH <sub>3</sub> , ligados a -Ph CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -(C=O)OR; -(C=O)OH; -(C=O)H	2,0-2,5	15,15	19,84
CH, ligado a -C-C=C CH, ligados a -C-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , ligado a -C=C	1,5-2,0	9,47	10,44
CH <sub>2</sub> e CH, ligados a -CH <sub>2</sub> R CH <sub>2</sub> , ligados a -C-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , ligado a -C-C=C	1,0-1,5	54,59	37,63
CH <sub>3</sub> , ligado a -CH <sub>2</sub> -R CH <sub>3</sub> , ligado a -C-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , ligado a -C-C=C	0,5-1,0	14,08	16,44
Alifáticos, alicíclicos (total)	0,5-3,0	93,29	84,35

Pelos dados da Tabela 27, a fração de BOP mostrou um aumento significativo de compostos alifáticos, alicíclicos. Inversamente ocorreu uma diminuição de compostos olefínicos, aromáticos. Este aumento foi impulsionado principalmente pela presença de hidrogênios metilênicos. Estes valores são explicados pela presença de um número maior de hidrocarbonetos com maior tamanho de cadeia.



**Figura 54.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para o Bio-óleo Pesado.

Os deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  não diferem do espectro do Bio-óleo Bruto, apenas algumas alterações em relação às proporcionalidades. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  confirmou a observação referente a distribuição dos hidrogênios, que indicou um aumento na proporção de hidrogênios metílicos e metilênicos e uma diminuição dos hidrogênios olefínicos e aromáticos.

## **V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

## V - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO

### V.1 – CONCLUSÕES

O processo de Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual a 525 °C, mostrou-se uma ótima alternativa para a obtenção de Bio-óleo Bruto, alcançando um rendimento líquido de 72,84%. Este processo mostra-se como uma alternativa viável para a conversão de biomassa em biocombustíveis, principalmente no que diz respeito às fontes de biomassa que apresentam alto índice de acidez, característica de gorduras animais que restringe os processos de transesterificações para a obtenção de biodiesel.

O alto índice de acidez do Bio-óleo Bruto se refletiu nas frações de Bio-óleo Leve e Pesado, e aponta como um ponto negativo do processo, sugerindo que se avalie principalmente a questão do tempo de residência do material através da unidade de craqueamento térmico.

O Bio-óleo Leve e Pesado, se tratadas as questões do residual ácido, mostram-se uma ótima fonte alternativa de energia, uma vez que são oriundos de uma fonte renovável.

A aplicação da técnica de cromatografia a gás com suas diferentes possibilidades de detecção, foi fundamental para a identificação dos compostos que compõem os biocombustíveis, bem como para estabelecer perfis que poderão ser aplicados na regulamentação desta classe de combustíveis.

Baseado em dados de literatura e nas propostas de mecanismos de fragmentação de triglicerídeos, podemos identificar as várias etapas do craqueamento realizadas, através da identificação dos produtos de reação, como o CO<sub>2</sub>, o Etileno, o Benzeno, alcenos em geral e o Hidrogênio.

### V.2 – PERSPECTIVAS

A composição do gás gerado neste processo apresenta compostos com características combustíveis como o hidrogênio, metano, etano e etileno, que poderiam ser utilizados como fonte energética inicial do processo. Abre-se a perspectiva de obtenção de metano através da conversão catalítica do

monóxido e dióxido de carbono, empregando-se o próprio hidrogênio presente na mistura gasosa.

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, vislumbra-se o desenvolvimento de um processo de craqueamento térmico catalítico, visando melhora no rendimento de conversão de biomassa em biocombustíveis. Estudos para avaliação das capacidades caloríficas das frações de biocombustíveis, obtidas pelos processos sem e com catalisador, bem como a alteração de algumas condições reacionais, como temperatura, percentual de água, ou velocidade de reação, além do melhoramento do processo de destilação para a obtenção de frações específicas de biocombustíveis, serão foco para a evolução deste estudo, visando alcançar biocombustíveis de qualidade.

Através dos resultados gerais, os biocombustíveis apresentaram boas características, porém o sistema de separação por destilação pode ser otimizado, para evitar principalmente a contaminação do Bio-óleo Leve por compostos da faixa do Bio-óleo Pesado.

Os trabalhos já em andamento demonstram a possibilidade do emprego de misturas de Bio-óleo Leve:Gasolina em motores a combustão. Os trabalhos deverão se estender para o Bio-óleo Pesado, uma vez que relatos demonstram o emprego direto do Bio-óleo Bruto em motores do ciclo Diesel.

## **VI – PRODUÇÃO COMPLEMENTAR**

## VI – PRODUÇÃO COMPLEMENTAR

### VI.1 – RECONHECIMENTO CIENTÍFICO

Trabalho premiado na 4ª Edição do Prêmio Petrobras de Tecnologia

Categoria Doutorado

Sub-área: Tecnologia do Produto

### VI.2 – ARTIGOS

Wiggers VR, Wisniewski Jr. A, Madureira LAS, Barros AAC, Meier HF. *Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant*. **Fuel**, 88 (11), 2135-2141, 2009.

Wisniewski Jr. A, Wiggers VR, Simionatto EL, Barros AAC, Meier HF, Madureira LAS. *Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Chemical composition*. **Fuel**, 2009, doi:10.1016/j.fuel.2009.07.017.

16 artigos em periódicos indexados de outras linhas de trabalho.

### VI.3 – CONGRESSOS

36 trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais relacionados ou não ao tema deste trabalho.

### VI.4 – TRABALHOS EXTRA

#### VI.4.1 – Trabalhos de conclusão de curso de graduação

1. Edson Torres. *Caracterização do Óleo essencial de Capsicodendron Dininsii Schwancke (Canellaceae)*, 2007. Curso (Química) - Fundação Universidade Regional de Blumenau. (Orientador)

2. Franciane Geanesini. Identificação dos compostos voláteis residuais de

bebidas alcoólicas fermentadas em saliva humana por headspace CG-EM. Início: 2008. Curso (Química) - Fundação Universidade Regional de Blumenau. (Orientador).

#### **VI.4.2 – Participação em banca de trabalhos de conclusão de Graduação**

1. JESUS, P. C.; SIMIONATTO, E. L.; WISNIEWSKI, A. JR.. Participação em banca de Wilson Gabriel da Silva. Estudo da eficiência de protetores de radiação ultravioleta em tintas poliuretana acrílica. 2008, FURB.
2. BARCELLOS, I. O.; MACHADO, C.; WISNIEWSKI, A. JR.. Participação em banca de Gleiva Leite. Estudo da adsorção de corante Amarelo Procion em cinzas de casca de arroz. 2008, FURB.
3. SOUZA, A. C., WISNIEWSKI, A. JR., SCHARF, M.. Participação em banca de Paula Signorelli. *Rejeito de Cimento-Amianto como suporte adsorvente de Corantes*, 2006, FURB.
4. WISNIEWSKI, A. JR., SILVA, M. R., SOUZA, D.. Participação em banca de Cibele Brossmann. *Determinação dos Teores de HPA's em sedimentos do Rio Itajaí-Açu e seus afluentes: Uma fonte de Contaminação?*, 2003, FURB.

#### **VI.4.3 – Atuação profissional**

1. Fundação Universidade Regional de Blumenau - FURB  
Vínculo institucional  
2001 - 2006 Vínculo: Celetista  
2006 - Atual Vínculo: Servidor público  
Atividades  
2001 - Atual Pesquisa e Desenvolvimento  
2001 - Atual Serviço Técnico Especializado  
2005 - Atual Projetos de pesquisa, Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau, Laboratório de Cromatografia  
2006 - Atual Professor Substituto, Graduação, Química  
2007 - Atual Coordenador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau

## **VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R.P.; *Identification of essential oil components by gas chromatography, mass spectroscopy*, 4th ed. Carol Stream: Allured, viii, 804 p, 2007.

ADEBANJO, A.O., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N.; *Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat*, **Energy & Fuels**, 19, 1735-1741, 2005.

ALENCAR, J.W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A.A.; *Pyrolysis of tropical vegetable-oils*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 31 (6), 1268–1270, 1983.

ALMEIDA, P., SILVA, P.D.; *The peak of oil production—Timings and market recognition*, **Energy Policy**, 37, 1267-1276, 2009.

ASTM D 6729 – 01; *Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography*, **Annual Book of ASTM Standards**, vol. 05.01, 2002.

BALAT, M., BALAT, H.; *A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel*, **Energy Conversion and Management**, 49, 2727-2741, 2008.

BLOMBERG, J., SCHOENMAKERS, P.J., BRINKMAN, U.A. Th.; *Gas chromatographic methods for oil analysis*, **Journal of Chromatography A**, 972, 137-173, 2002.

BOERRIGTER, H., UIL, H. DEN, CALIS, H.; *Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design*,

**Pyrolysis and Gasefication of Biomass and Waste, Expert Meeting,** Strasbourg, France, 2002.

BRIDGWATER, A.V.; *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, **Catalysis Today**, 29, 285-295, 1996.

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, G.V.C.; *Fast pyrolysis process for biomass*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 4, 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A.V.; *Biomass Fast Pyrolysis*, **Thermal Science**, Vol. 8, n<sup>o</sup> 2, 21-49, 2004.

CANAKCI, M., *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks*, **Bioresource Technology**, 98, 183-190, 2007.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A.V.; *Overview of Applications of Biomass Fast Purolysis Oil*, **Energy & Fuels**, 18, 590-598, 2004.

DANDIK, L., AKSOY, H.A.; *Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor*, **Renewable Energy**, 16, 1007-1010, 1999.

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

DEMIRBAS, A.; *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*, **Energy Conversion and Management**, 44, 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A., *Progress and recent trends in biofuels*, **Progress in Energy and Combustion Science**, 33, 1-18, 2007.

DEMIRBAS, A.; *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*, **Energy Conversion and Management**, 49, 2106-2116, 2008.

DEMIRBAS, A.; *Biofuels securing the planet's future energy needs*, **Energy Conversion and Management**, 50, 2239-2249, 2009.

DeOLIVEIRA, E., QUIRINO, R.L., SUAREZ, P.A.Z., PRADO, A.G.S.; *Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends*, **Thermochimica Acta**, 450, 87-90, 2006.

DURAND, J.P., BOSCHER, Y., PETROFF, N., BERTHELIN, M.; *Automatic Gas Chromatographic Determination of Gasoline Components*, **Journal of Chromatography**, 395, 229-240, 1987.

FAO – Fisheries and Aquaculture Department, *The State of Fisheries and Aquaculture - 2006*, **Food and Agriculture Organization of United Nations**, Roma, 2007.

FERRAZ DE ARRUDA, L., BORGHESI, R., OETTERER, M.; *Use of Fish Waste Silage – A Review*, **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 50 (5), 879-886, 2007.

FORTES, I.C.P., BAUGH, P.J.; *Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 72, 103-111, 2004.

GARCIA-PEREZ, M., CHAALA, A., PAKDEL, H., KRETSCHMER, D., ROY, C.; *Characterization of bio-oils in chemical families*, **Biomass & Bioenergy**, 31, 4, 222-242, 2007.

GONZALEZ, W.A., NUNES, P.P., FERREIRA, M.S., MARTINS, E.P., REGUERA, F.M., PASTURA, N.M.R.; *Biodiesel a partir de óleos vegetais*, **Enc. Energ. Meio Rural**, 3, 2003.

GUTIERREZ, L.E., SILVA, R.C.M. da; *Fatty acid composition of commercially important fish from Brazil*, **Scientia Agricola**, 50, 478-483, 1993.

HAMELINCK, C.N., FAAIJ, A.P.C., *Outlook for advanced biofuels*, **Energy Policy**, 34, 3268-3283, 2006.

HUA, T., CHUNYI, L., CHAOHE, Y., HONGHONG, S.; *Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins*, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 16, 3, 394-400, 2008.

KARAOSMANOGLU, F., TETIK, E., GOLLU, E.; *Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rapessed plant*, **Fuel Processing Technology**, 59, 1-12, 1999.

KOSAL, N., BHAIRI, A., ALI, M.A.; *Determination of hydrocarbon types in naphthas, gasolines and kerosenes: a review and comparative study of different analytical procedures*, **Fuel**, 69, 1012-1019, 1990.

IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., BAKHSHI, N.N.; *Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam*, **Energy Fuels**, 10 (6), 1150–1162, 1996.

IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., BAKHSHI, N.N.; *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution*, **Fuel Processing Technology**, 51, 101-125, 1997.

LEDE, J., BROUST, F., NDIAYE, F., FERRER, M.; *Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor*, **Fuel**, 86, 12-13, 1800-1810, 2007.

LEITE, R.C.C., LEAL, M.R.L.V.; *O biocombustível no Brasil*, **Novos estud. - CEBRAP**, 78, 15-21, 2007.

LIMA, D.G., SOARES, V.C.D., RIBEIRO, E.B., CARVALHO, D.A., CARDOSO, E.C.V., RASSI, F.C., MUNDIM, K.C., RUBIM, J.C., SUAREZ, P.A.Z.; *Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils*, **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 71 (2), 987-996, 2004.

LIN, C-Y; LI, R-J; *Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of a marine fish*, **Fuel Processing Technology**, 90, 130-136, 2009.

LUO, Z., WANG, S., LIAO, Y., ZHOU, J., GU, Y., CEN, K.; *Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel*, **Biomass & Bioenergy**, 26, 455-462, 2004.

MA, F., HANNA, M.A.; *Biodiesel production: a review*, **Bioresource Technology**, 70, 1-15, 1999.

MAHER, K.D., BRESSLER, D.C.; *Production of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals*, **Bioresource Technology**, 98, 2351-2368, 2007.

MARTINS, A.F., DINIZ J., STAHL, J.A., CARDOSO, A.L.; *Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de Eucalipto*, **Química Nova**, 30(4), 873-878, 2007.

McTYRE, C.P., WRESSNIG, A.M., McRAE, C.R.; *Fish gut content analysis by thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 80, 6-15, 2007.

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

PAL, R., JUHASZ, M., STUMPF, A.; *Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry*, **Journal of Chromatography A**, 819, 249-257, 1998.

PESSATI, M.L., STORI, F.T., BONILHA, L.E.; *Inventário da geração de resíduos de pescados em Santa Catarina, I Workshop Brasileiro em Aproveitamento de Sub-produtos do Pescado*, UNIVALI, Itajaí-SC, 2003.

PETRUS, L., NOORDERMEER, M.A.; *Biomass to biofuels, a chemical perspective*, **Green Chemistry**, 8, 861-867, 2006.

PINTO, A.C., GUARIEIRO, L.L.N., REZENDE, M.J.C., RIBEIRO, N.M., TORRES, E.A., LOPES, W.A., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B.; *Biodiesel: an overview*, **Journal of Brazilian Chemical Society**, 16, 1313-1330, 2005

PORTARIA ANP nº 309 de 27/12/2001, *Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas*, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**.

POUSA, B.P.A.G., SANTOS, A.L.F., SUAREZ, P.A.Z.; *History and policy of biodiesel in Brazil*, **Energy Policy**, 35, 5393-5398, 2007.

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

QIANG, L., XU-LAI, Y., XI-FENG, Z.; *Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 82, 191-198, 2008.

RÉ-POPPI, N., ALMEIDA, F.F.P., CARDOSO, C.A.L., RAPOSO JR., J.L., VIANA, L.H., SILVA, T.Q., SOUZA, J.L.C., FERREIRA, V.S.; *Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame ionization detector*, **Fuel**, 88, 418-423, 2009.

RESOLUÇÃO ANP nº 7 de 19/03/2008, *Estabelece os parâmetros de qualidade para o Biodiesel comercializado em todo o território nacional*, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**.

RESOLUÇÃO ANP nº 15 de 17/07/2006, *Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel*, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**.

SAIFY, Z.S., AKHTAR, S., KHAN, K.M., PERVEEN, S., AYATTOLLAHI, S.A. M., HASSAN, S., ARIF, M., HAIDER, S.M., AHMAD, F., SIDDIQUI, S., KHAN, M.Z.; *A Study on the Fatty Acid Composition of fish Liver Oil from Two Marine Fish, Eusphyra blochii and Carcharhinus bleekeri*, **Turkish Journal of Chemistry**, 27, 251-258, 2003.

SANTOS, A.L.F.; QUIRINO, R.L.; RIBEIRO, R.A.M.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z.; *Propriedades Físico-Químicas do Bio-óleo de Gordura de Frango* - <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/59.pdf> - acessada em 15/04/2008.

SCHELL, C., RILEY, C., PETERSEN, G.R.; *Pathways for development of a biorenewables industry*, **Bioresource Technology**, 99, 5160-5164, 2008.

SCHWAB, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE, E.H.; *Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**; 65 (11), 1781-1786, 1988.

SENSOZ, S., KAYNAR, I.; *Bio-oil production from soybean (Glycine Max L.); fuel properties of Bio-oil*, **Industrial Crops and Products**, 23, 99-105, 2006.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; *Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica<sup>#</sup>*, **Química Nova**, vol. 30, nº 3, 667-676, 2007.

TAMUNAIDU, P., SUBHASH, B.; *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*, **Bioresource Technology**, 98,18, 3593-3601, 2007.

VERIOTTI, T., SACKS, R.; *High-Speed GC/MS of Gasolin-Range Hydrocarbon Compounds Using a Pressure-Tunable Column Ensemble and Time-of-Flight Detection*, **Analytical Chemistry**, 72, 14, 3063-3069, 2000.

WAMPLER, T. *Applied Pyrolysis handbook*, 2<sup>a</sup> Edição, CRC Press, Taylor & Francis Group, Estados Unidos da América, 2007;

WANG, C., DU, Z., PAN, J., LI, J., YANG, Z.; *Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 78, 438-444, 2007.

WIEDEMANN, L.S.M.; D'ÁVILA, L.A.; AZEVEDO, D.A.; *Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography*, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 16, No. 2, 139-146, 2005.

WIGGERS, V.R.; *Produção de Biocombustíveis por Craqueamento Térmico de Óleos e Gorduras*, **Tese de Doutorado**, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2007.

YAMAMOTO, K., KINOSHITA, A., SHIBAHARA, A.; *Gas chromatography separation of fatty acid methyl esters on weakly polar capillary columns*, **Journal of Chromatography A**, 1182, 132-135, 2008.

ZHU, X., ZHANG, L., CHE, X., WANG, L.; *The classification of hydrocarbons with factor analysis and the PONA analysis of gasoline*, **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, 45, 147-155, 1999.

## **VIII - ANEXOS**

**Tabela 28.** Dados de integração para o TIC para o Óleo de Peixe Esterificado.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área	% (Relativo)
1	8,473	11576	0,023
2	11,071	23385	0,045
3	13,567	38475	0,075
4	15,922	75517	0,147
5	16,214	10867	0,021
6	18,146	102909	0,200
7	20,238	137556	0,268
8	20,737	41225	0,080
9	22,220	104708	0,204
10	22,698	20957	0,041
11	23,882	12976	0,025
12	24,094	140657	0,274
13	24,141	86657	0,169
14	24,331	18298	0,036
15	24,567	2283025	4,441
16	25,311	14745	0,029
17	25,393	73948	0,144
18	25,682	85047	0,165
19	25,824	34019	0,066
20	25,878	120610	0,235
21	26,329	230307	0,448
22	26,984	10572	0,021
23	27,351	254210	0,494
24	27,450	224675	0,437
25	27,582	195557	0,380
26	27,669	2364051	4,598
27	27,827	73131	0,142
28	27,935	16244	0,032
29	28,035	5504516	10,707
30	28,378	34098	0,066
31	28,875	89138	0,173
32	29,009	90325	0,176
33	29,033	72788	0,142
34	29,193	170973	0,333
35	29,245	90548	0,176

36	29,324	25732	0,050
37	29,381	27355	0,053
38	29,558	21854	0,043
39	29,628	178910	0,348
40	30,197	22468	0,044
41	30,241	13760	0,027
42	30,340	22903	0,045
43	30,418	49163	0,096
44	30,513	722731	1,406
45	30,699	8492639	16,519
46	30,793	7218211	14,040
47	30,868	1738782	3,382
48	31,012	230275	0,448
49	31,170	1781615	3,465
50	31,287	38773	0,075
51	31,460	26851	0,052
52	31,756	13446	0,026
53	32,105	53638	0,104
54	32,223	115320	0,224
55	32,301	38717	0,075
56	32,420	11204	0,022
57	32,645	22955	0,045
58	33,078	206510	0,402
59	33,173	2829930	5,505
60	33,343	11213	0,022
61	33,438	275118	0,535
62	33,695	4516897	8,786
63	34,052	267765	0,521
64	34,588	105097	0,204
65	35,002	113115	0,220
66	35,415	12437	0,024
67	35,614	47553	0,092
68	35,708	2168191	4,217
69	35,898	632916	1,231
70	36,166	102902	0,200
71	36,375	6043557	11,755
72	36,805	115505	0,225
73	37,913	80956	0,157
74	39,215	20799	0,040
75	40,048	121360	0,236
76	40,622	13503	0,026
Total			100,000

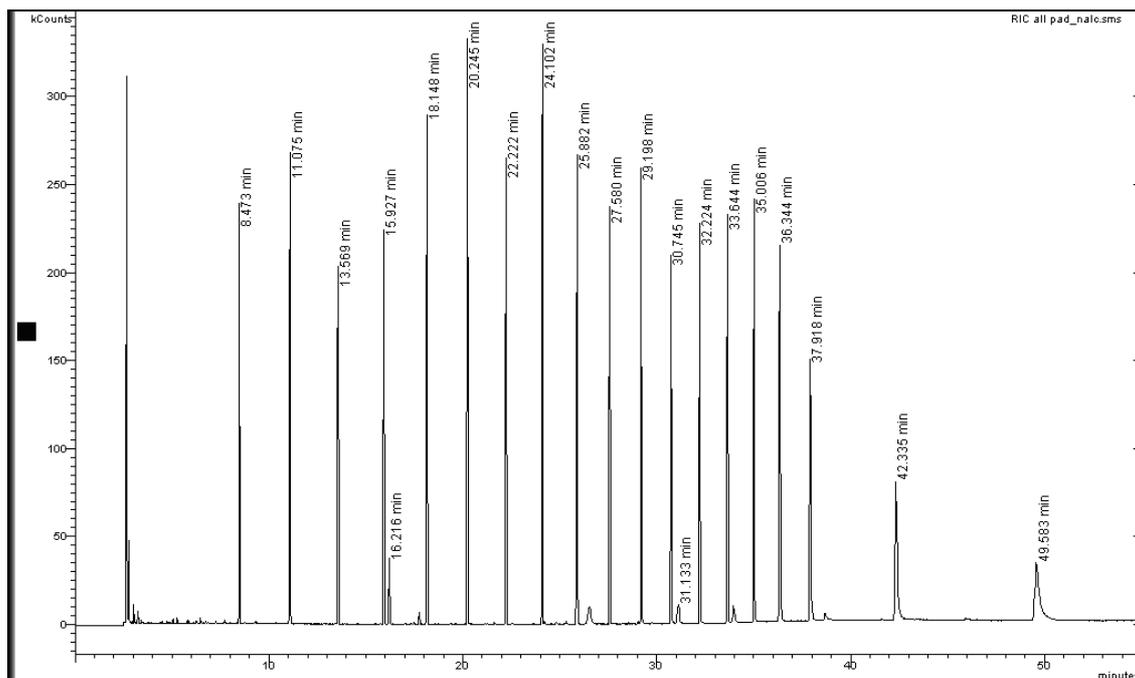
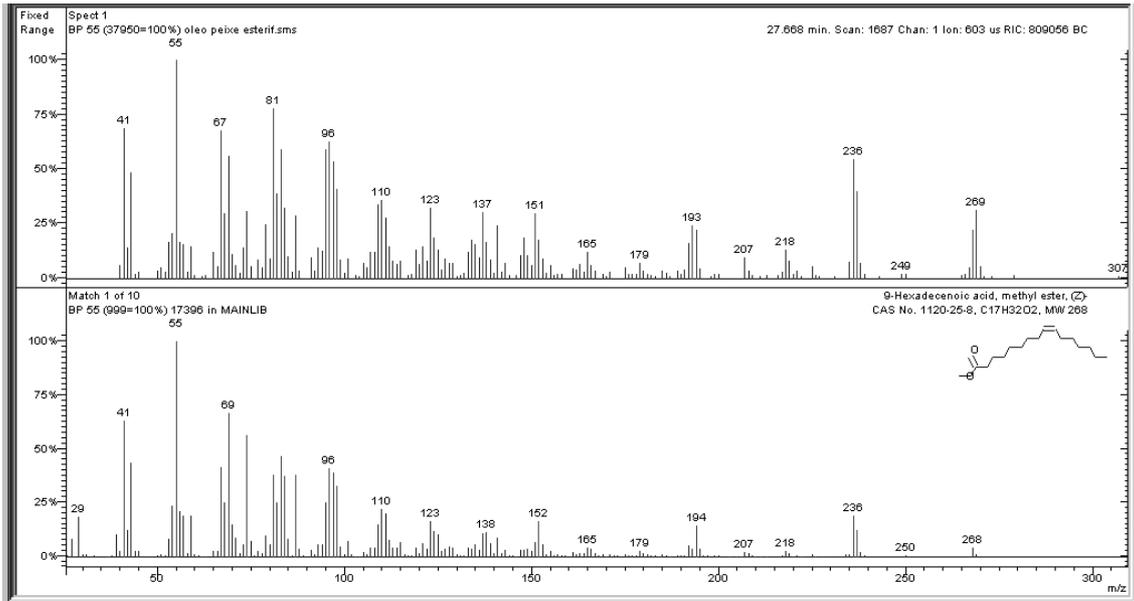


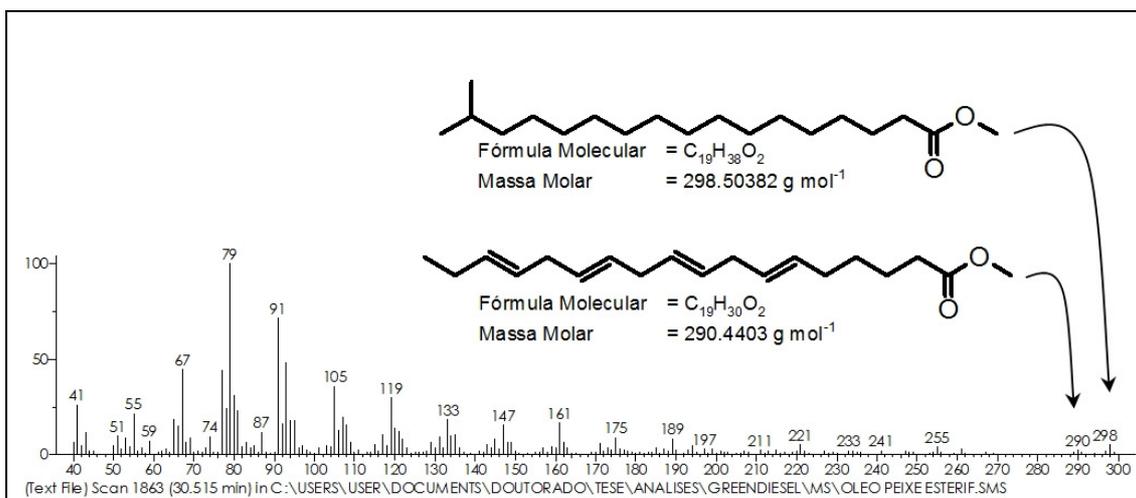
Figura 55. TIC para a mistura padrão de n-alcenos.

Tabela 29. Dados de integração para o TIC do padrão de n-alcenos.

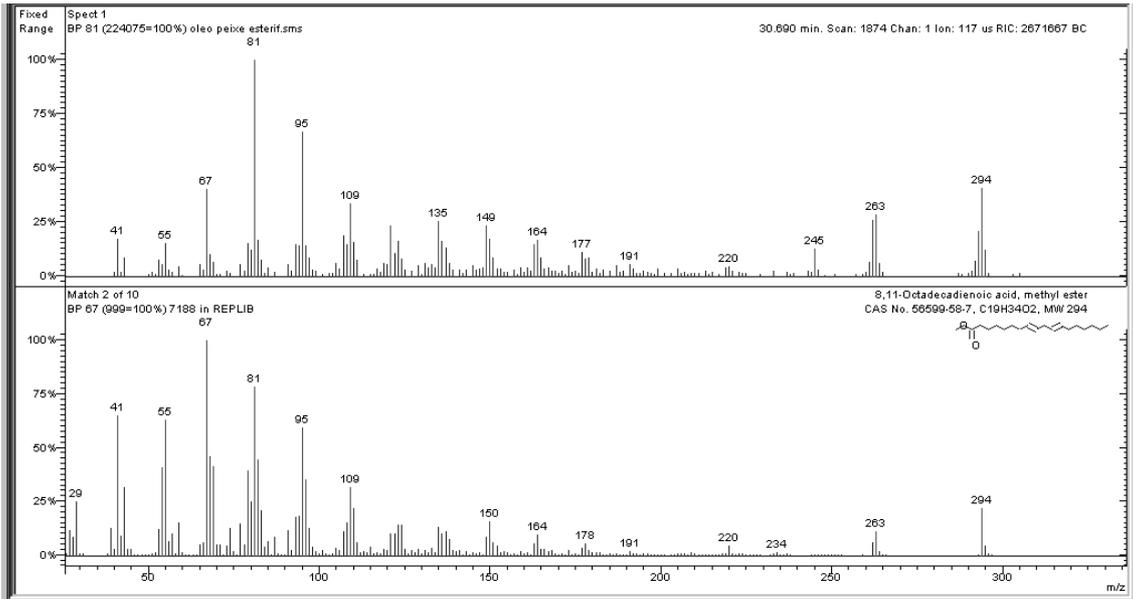
Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto (n-alceno)
1	8,473	C <sub>10</sub>
2	11,075	C <sub>11</sub>
3	13,569	C <sub>12</sub>
4	15,927	C <sub>13</sub>
5	18,148	C <sub>14</sub>
6	20,245	C <sub>15</sub>
7	22,222	C <sub>16</sub>
8	24,102	C <sub>17</sub>
9	25,882	C <sub>18</sub>
10	27,580	C <sub>19</sub>
11	29,198	C <sub>20</sub>
12	30,745	C <sub>21</sub>
13	32,224	C <sub>22</sub>
14	33,644	C <sub>23</sub>
15	35,006	C <sub>24</sub>
16	36,344	C <sub>25</sub>
17	37,918	C <sub>26</sub>
18	42,335	C <sub>28</sub>
19	49,583	C <sub>30</sub>



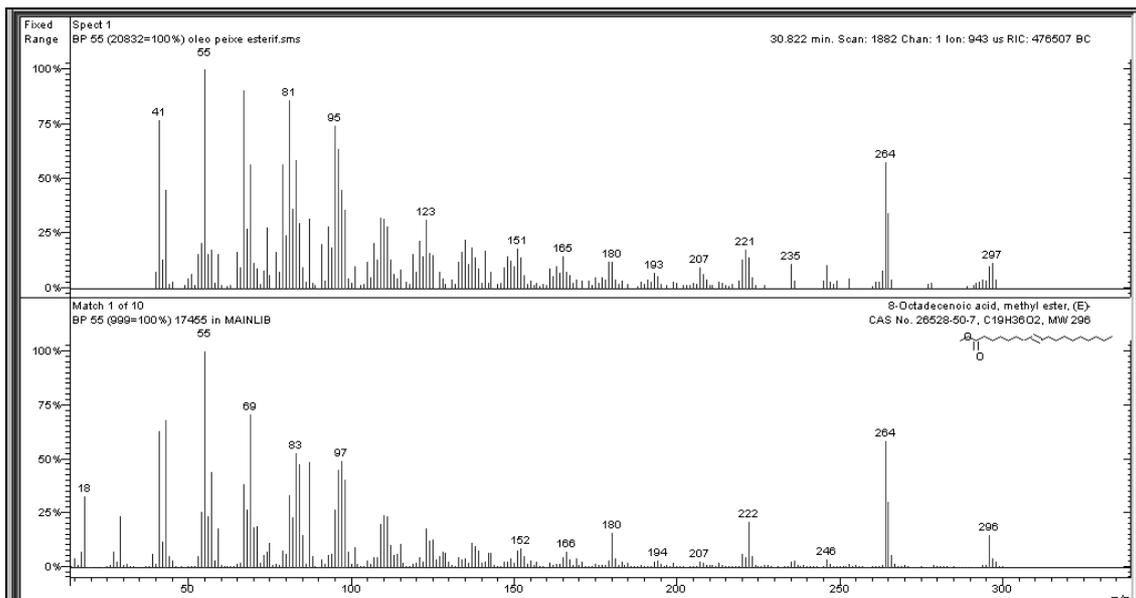
**Figura 56.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do *FAME* C<sub>16:1</sub> comparado com a Espectroteca *NIST* 02 (inferior).



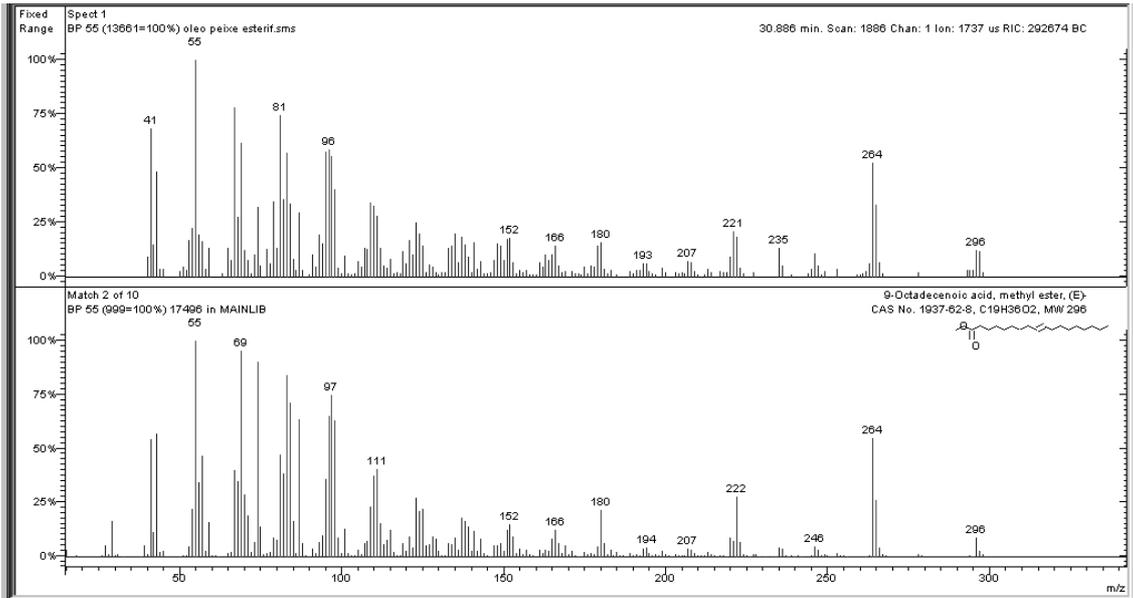
**Figura 57.** Avaliação do espectro de Massas para identificação dos *FAMES* C<sub>18:4</sub>+C<sub>18:0</sub> ramificado.



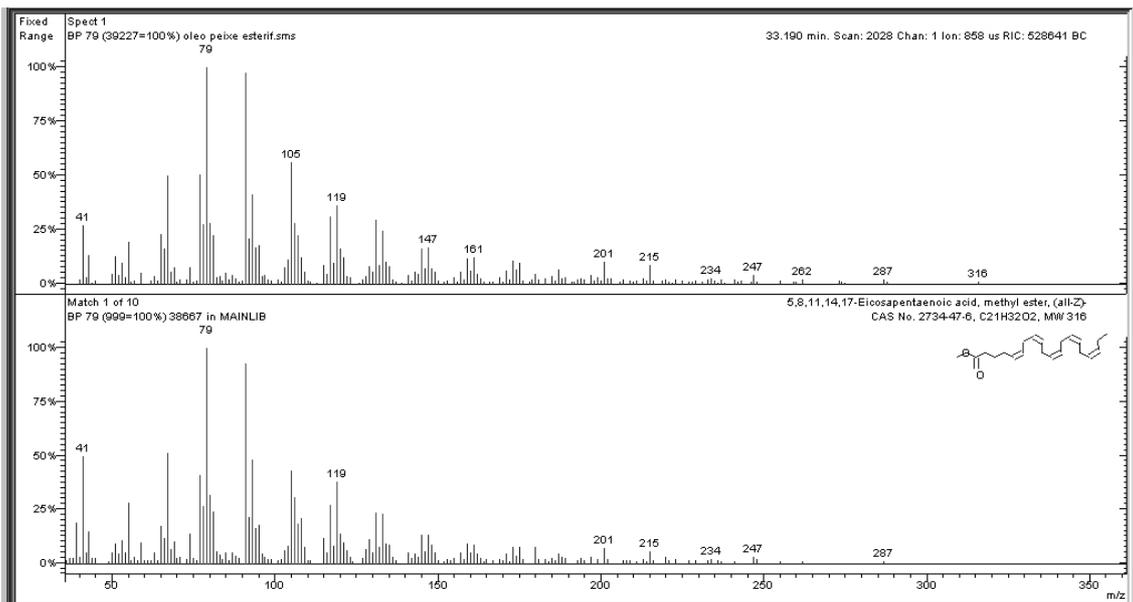
**Figura 58.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>18:2</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



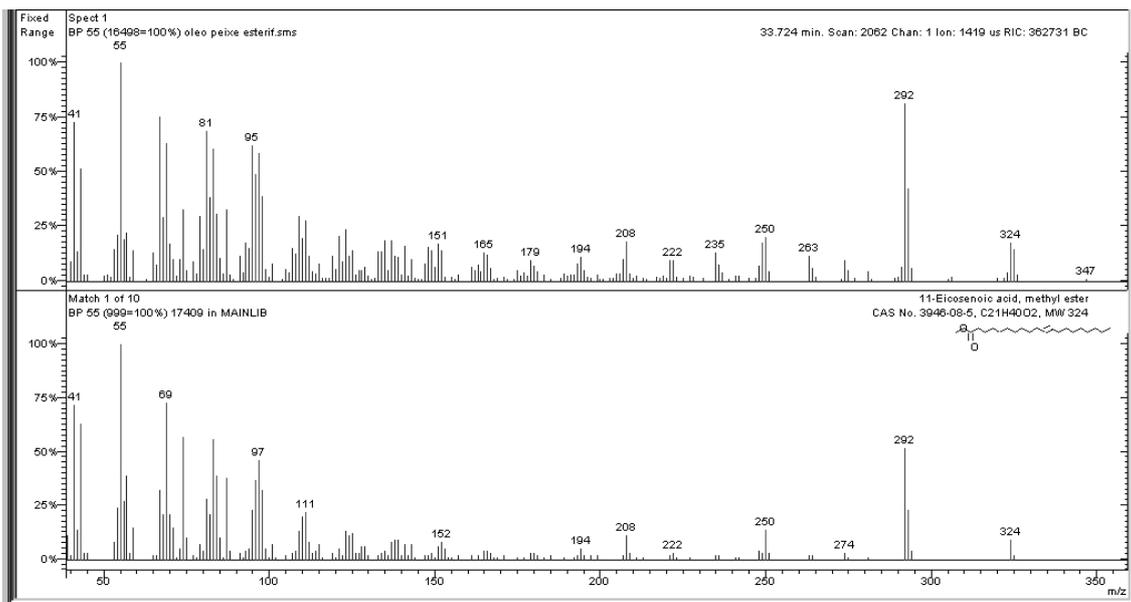
**Figura 59.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>18:1</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



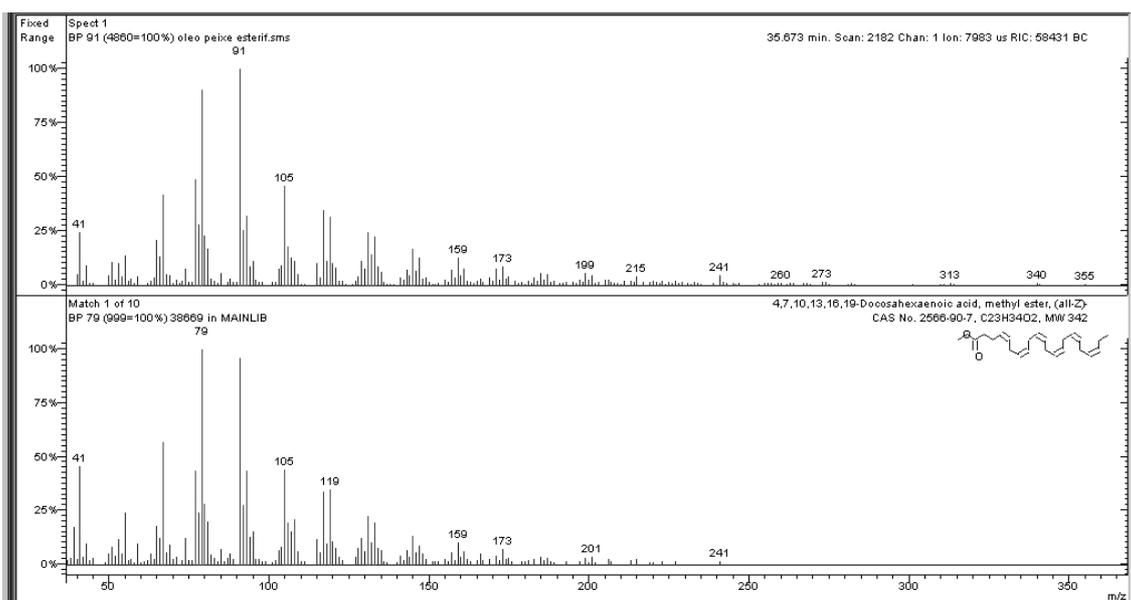
**Figura 60.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>18:1</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



**Figura 61.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>20:5</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



**Figura 62.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>20:1</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



**Figura 63.** Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>22:6</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

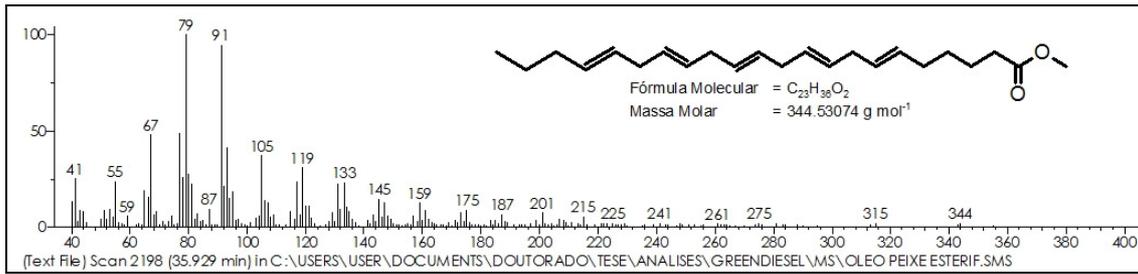


Figura 64. Avaliação do espectro de Massas para identificação do FAME C<sub>22:5</sub>.

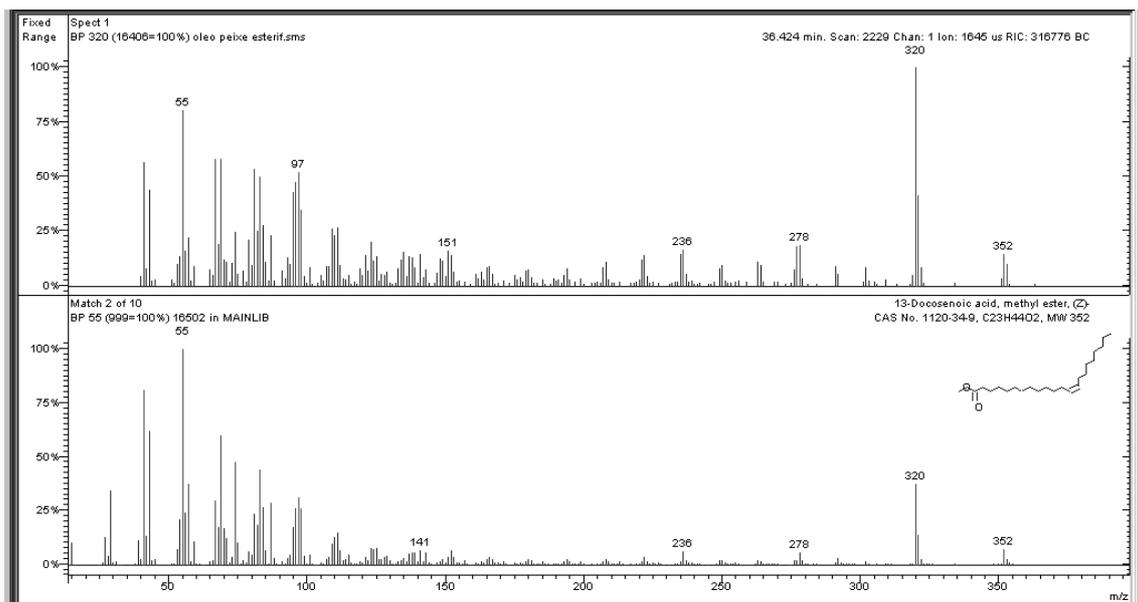
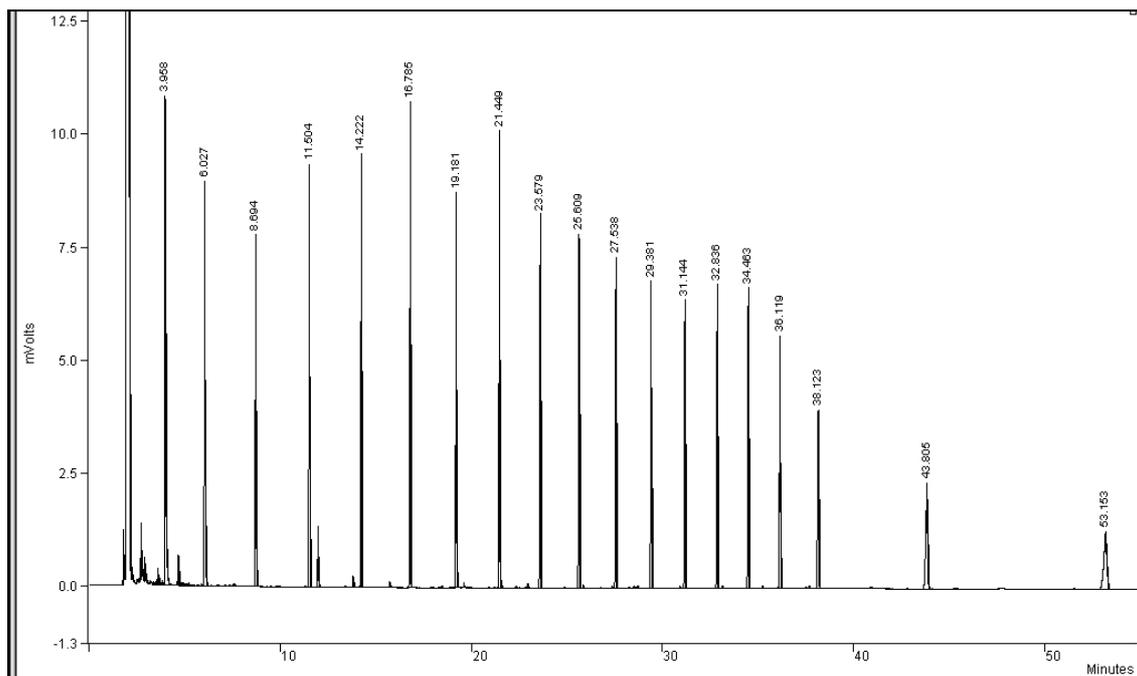


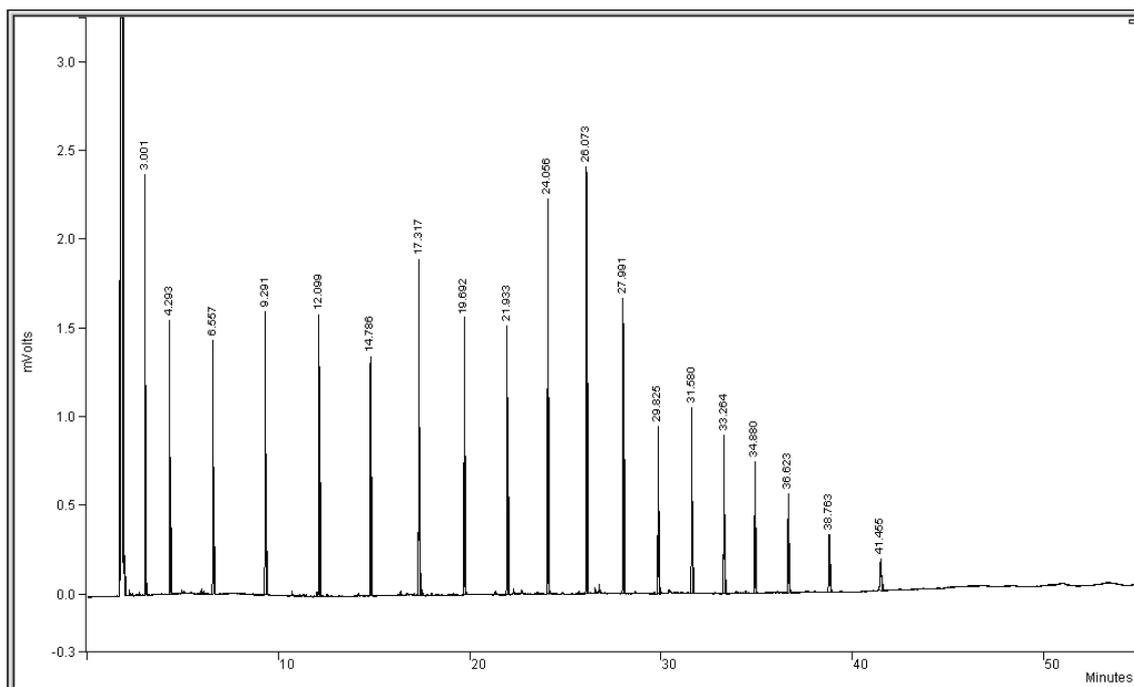
Figura 65. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C<sub>22:1</sub> comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).



**Figura 66.** Cromatograma do padrão de n-alcenos por CG-DIC.

**Tabela 30.** Dados de integração para o cromatograma do padrão de n-alcenos por CG-DIC.

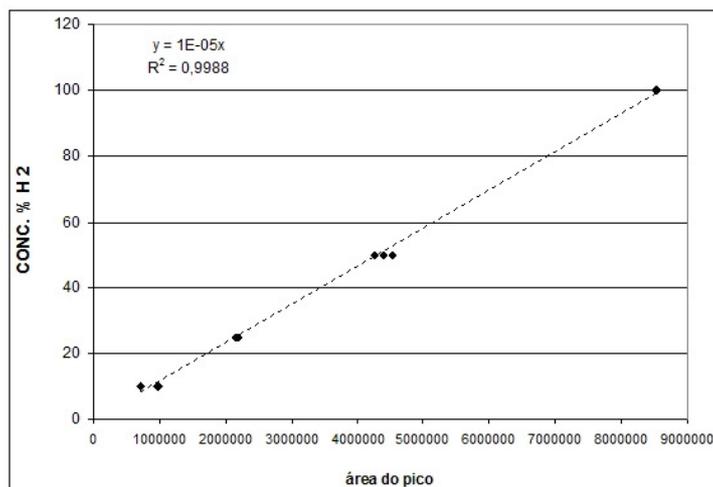
Pico	Tempo de Retenção (n-alceno) (min)	Composto
1	3,971	C <sub>10</sub>
2	6,025	C <sub>11</sub>
3	8,704	C <sub>12</sub>
4	11,504	C <sub>13</sub>
5	14,221	C <sub>14</sub>
6	16,785	C <sub>15</sub>
7	19,173	C <sub>16</sub>
8	21,449	C <sub>17</sub>
9	23,577	C <sub>18</sub>
10	25,608	C <sub>19</sub>
11	27,536	C <sub>20</sub>
12	29,375	C <sub>21</sub>
13	31,148	C <sub>22</sub>
14	32,834	C <sub>23</sub>
15	34,461	C <sub>24</sub>
16	36,109	C <sub>25</sub>
17	38,123	C <sub>26</sub>
18	43,783	C <sub>28</sub>
19	53,153	C <sub>30</sub>



**Figura 67.** Cromatograma do padrão de *FAMES* por CG-DIC.

**Tabela 31.** Dados da integração para o cromatograma do padrão de *FAMES* por CG-DIC.

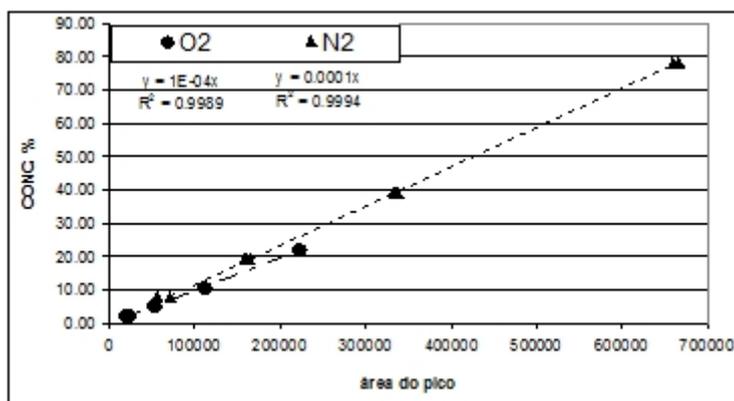
Pico	Tempo de Retenção (min)	Éster Metílico do Ácido
1	3,001	C <sub>6:0</sub>
2	4,293	C <sub>7:0</sub>
3	6,557	C <sub>8:0</sub>
4	9,291	C <sub>9:0</sub>
5	12,099	C <sub>10:0</sub>
6	14,786	C <sub>11:0</sub>
7	17,317	C <sub>12:0</sub>
8	19,692	C <sub>13:0</sub>
9	21,933	C <sub>14:0</sub>
10	24,056	C <sub>15:0</sub>
11	26,073	C <sub>16:0</sub>
12	27,991	C <sub>17:0</sub>
13	29,825	C <sub>18:0</sub>
14	31,580	C <sub>19:0</sub>
15	33,264	C <sub>20:0</sub>
16	34,880	C <sub>21:0</sub>
17	36,623	C <sub>22:0</sub>
18	38,763	C <sub>23:0</sub>
19	41,455	C <sub>24:0</sub>



**Figura 68.** Curva de calibração para determinação da concentração de H<sub>2</sub>.

**Tabela 32.** Áreas e concentrações de H<sub>2</sub> nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.

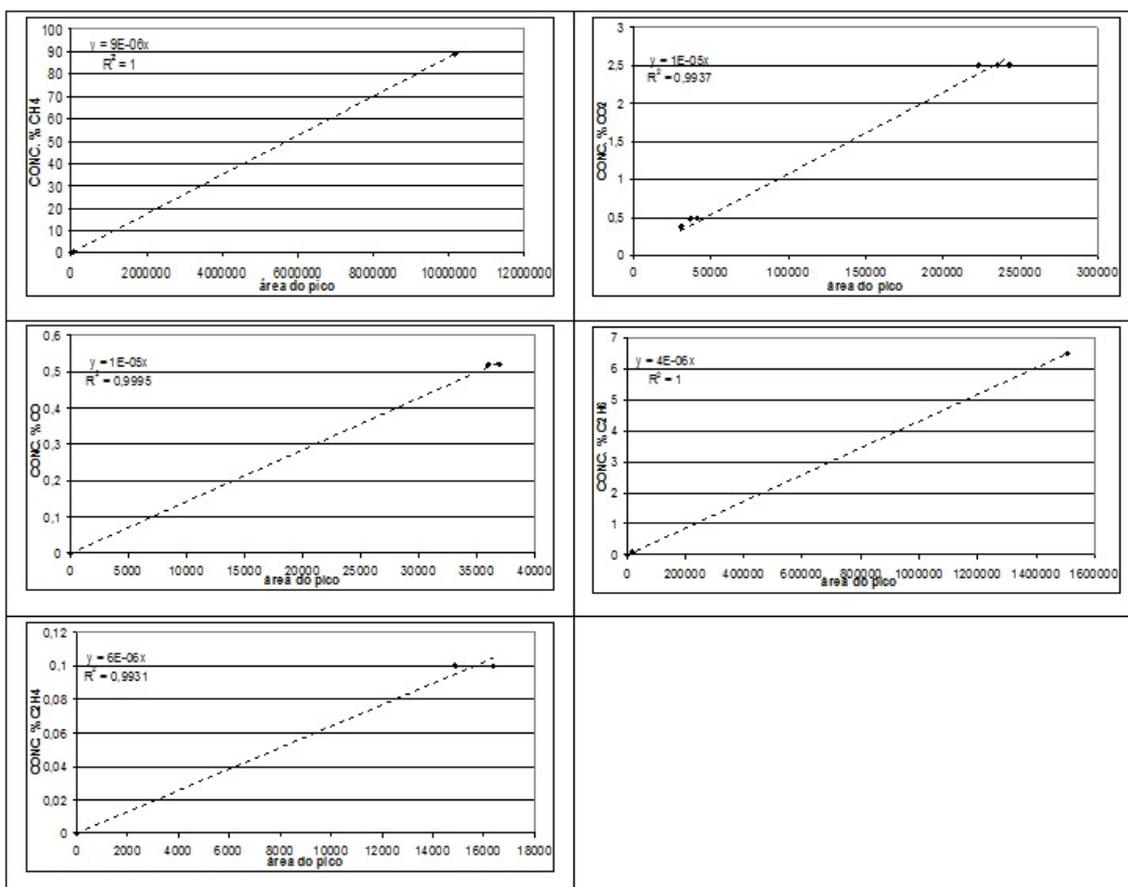
	AMT1	AMT2	AMT3
Área	475825	461444	481596
% H <sub>2</sub>	4,76	4,61	4,81



**Figura 69.** Curva de calibração para determinação da concentração de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

**Tabela 33.** Áreas e concentrações de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.

	AMT1		AMT2		AMT3	
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Área	15610	40053	26087	76066	16465	51000
%	1,56	4,00	2,61	7,61	1,65	5,10



**Figura 70.** Curvas de calibrações para determinações das concentrações de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

**Tabela 34.** Áreas e concentrações de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> nas amostras AMT1, AMT2 e AMT3.

AMT1					
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Área	1342677	1716199	1115920	3677625	2229092
%	13,43	15,44	11,16	22,06	8,92
AMT2					
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Área	1227749	1634011	966720	3765005	2061113
%	12,28	14,71	9,67	22,59	8,24
AMT3					
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Área	1309798	1745955	1042840	4030383	2191217
%	13,10	15,71	10,43	24,18	8,76

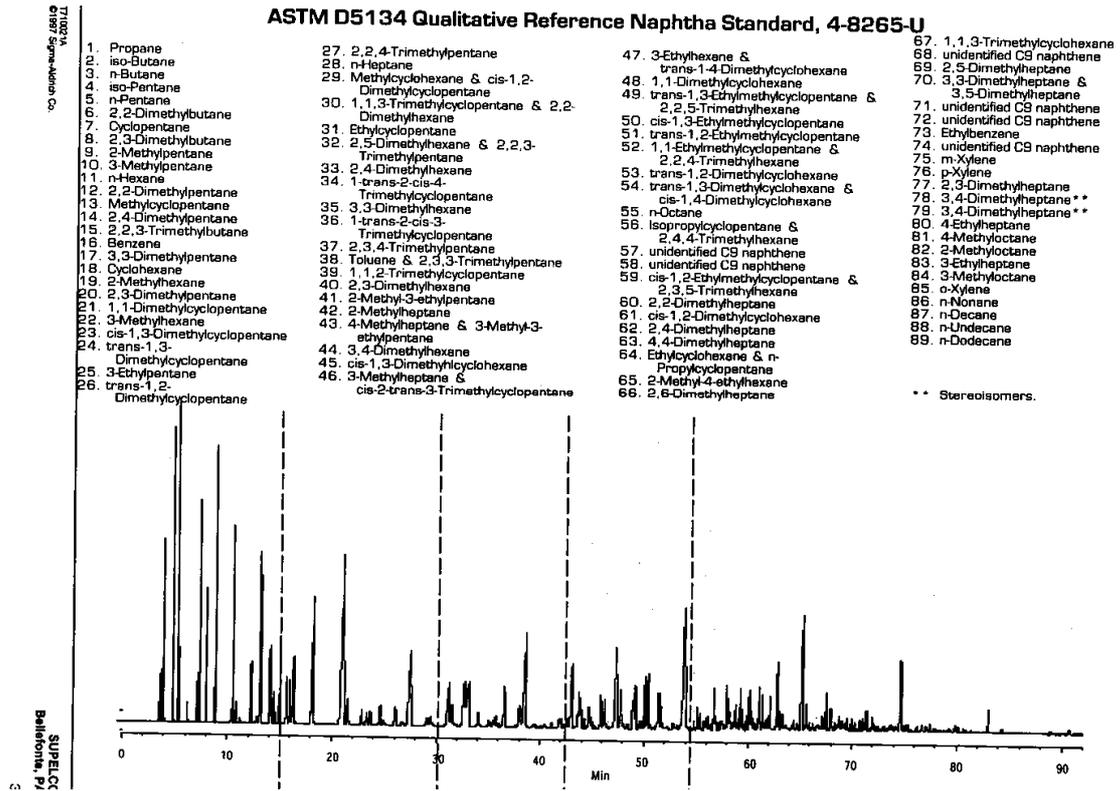


Figura 71. Cromatograma Referência do Padrão de Nafta.

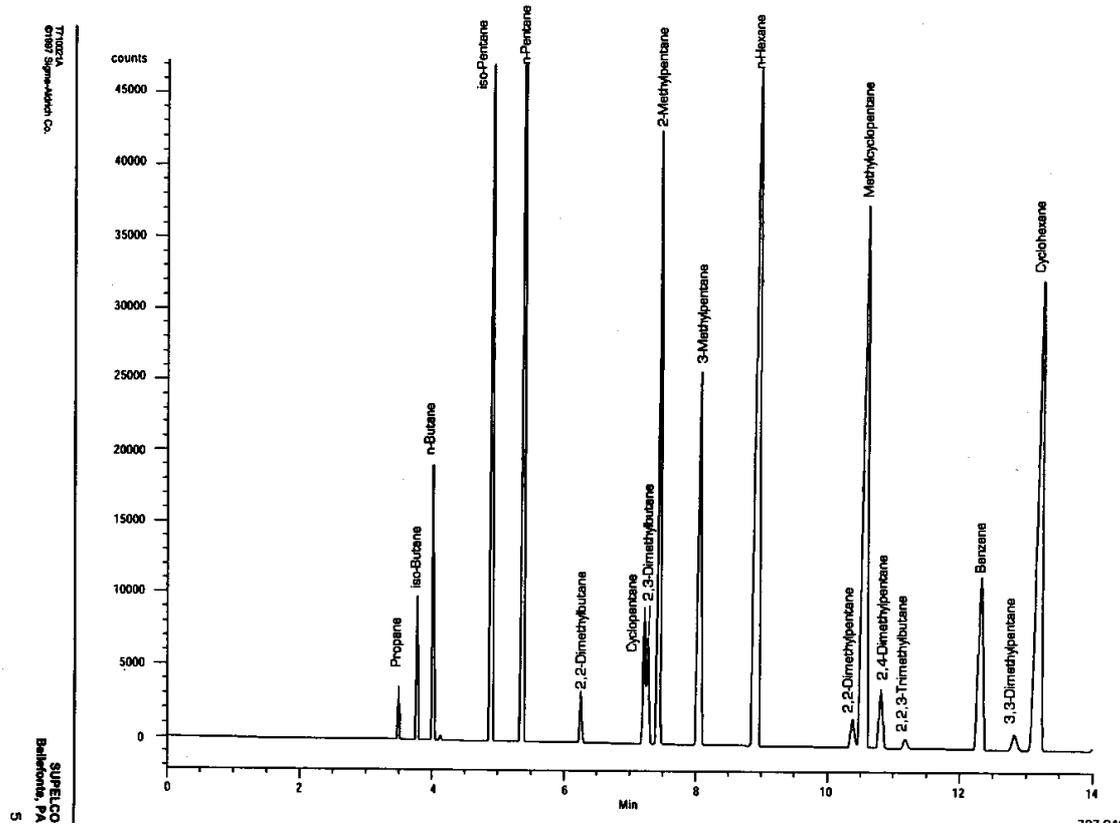


Figura 72. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 1).

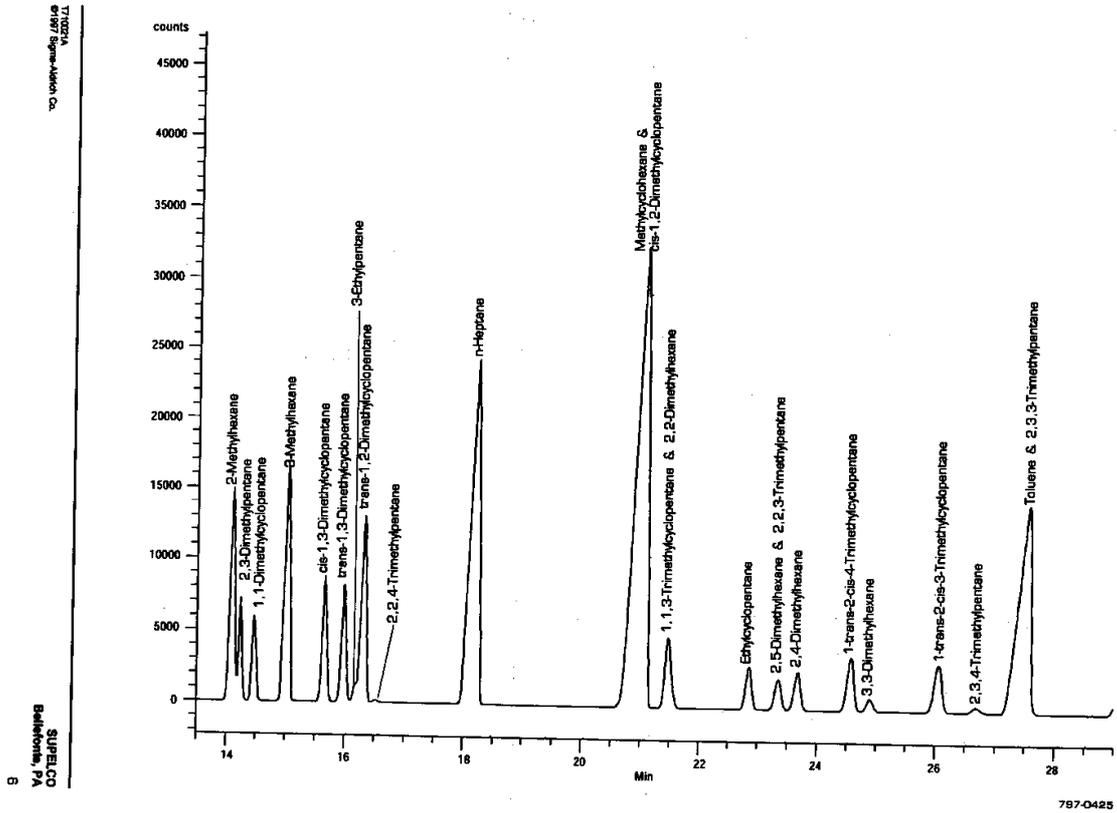


Figura 73. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 2).

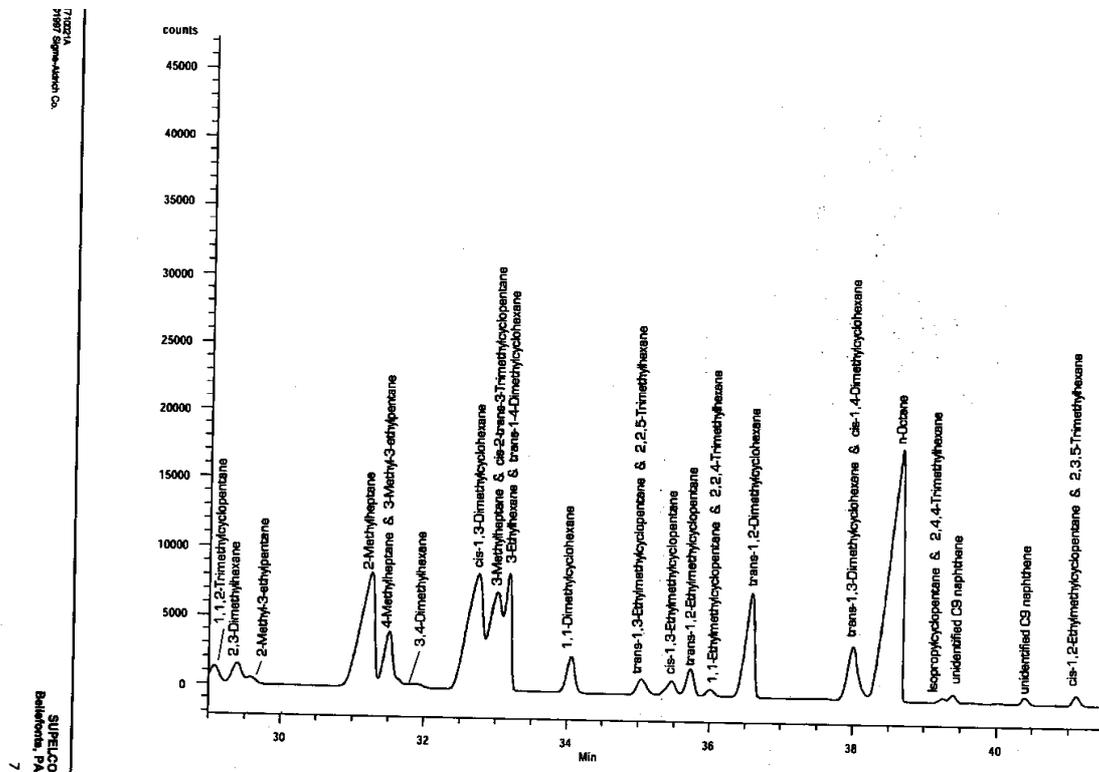


Figura 74. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 3).

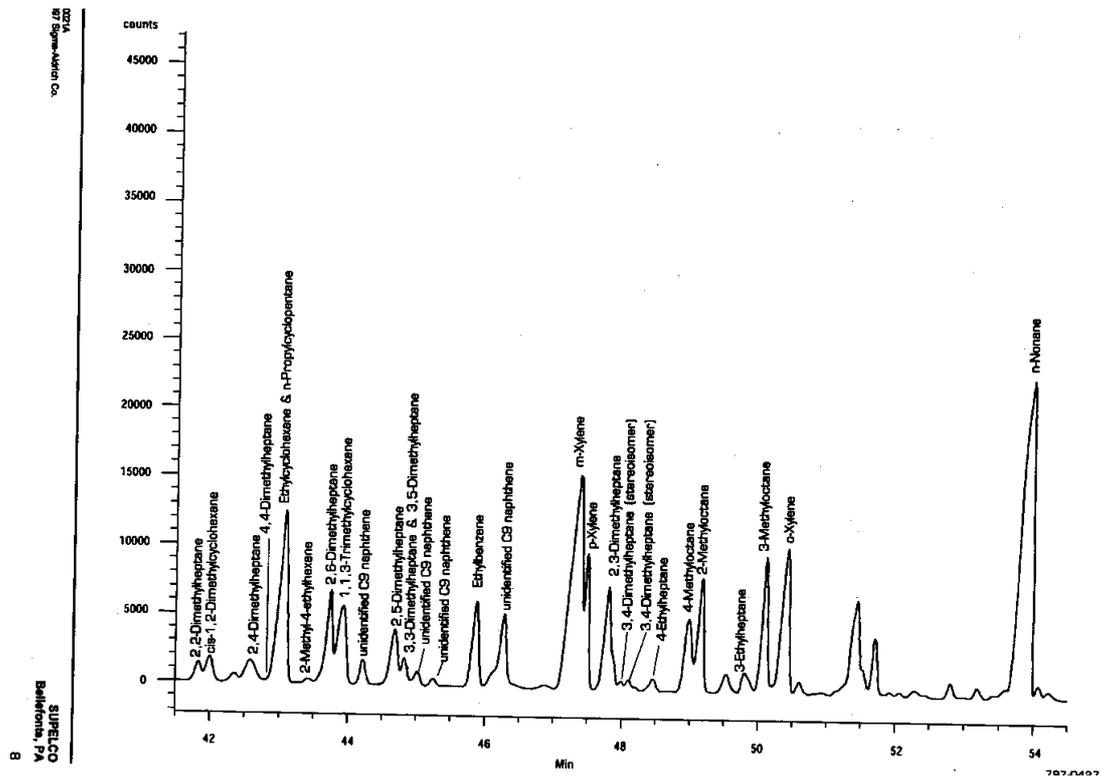


Figura 75. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 4).

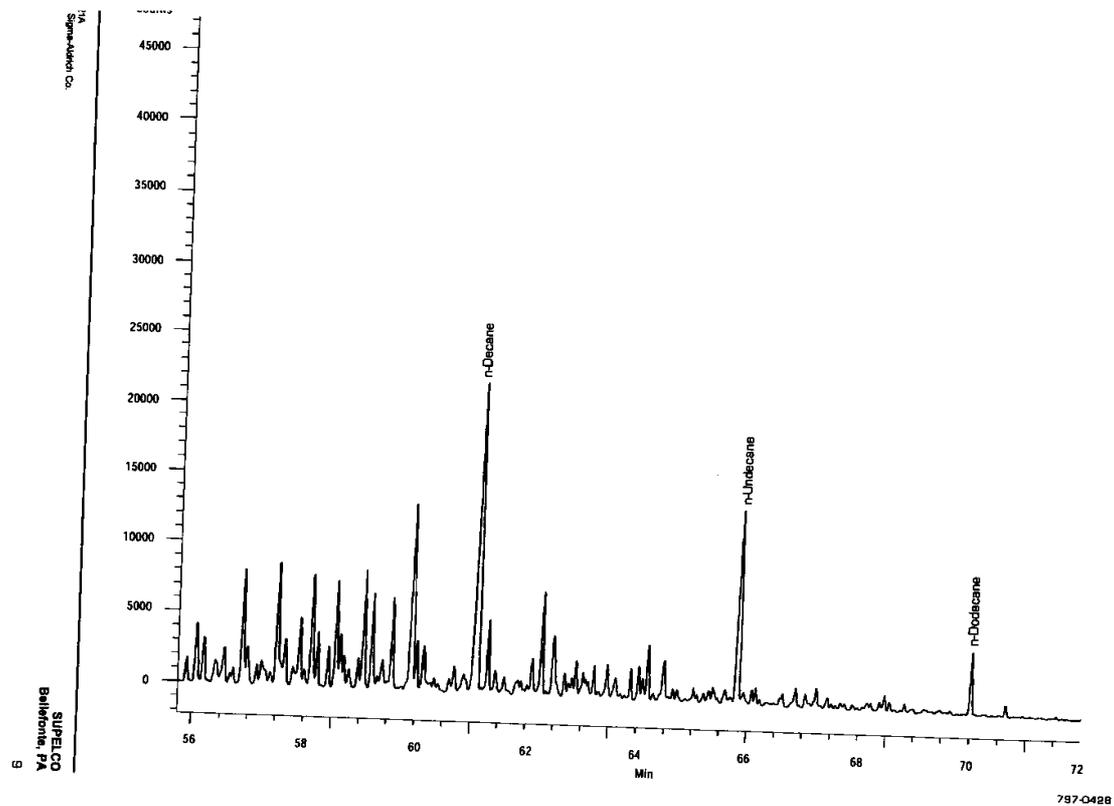
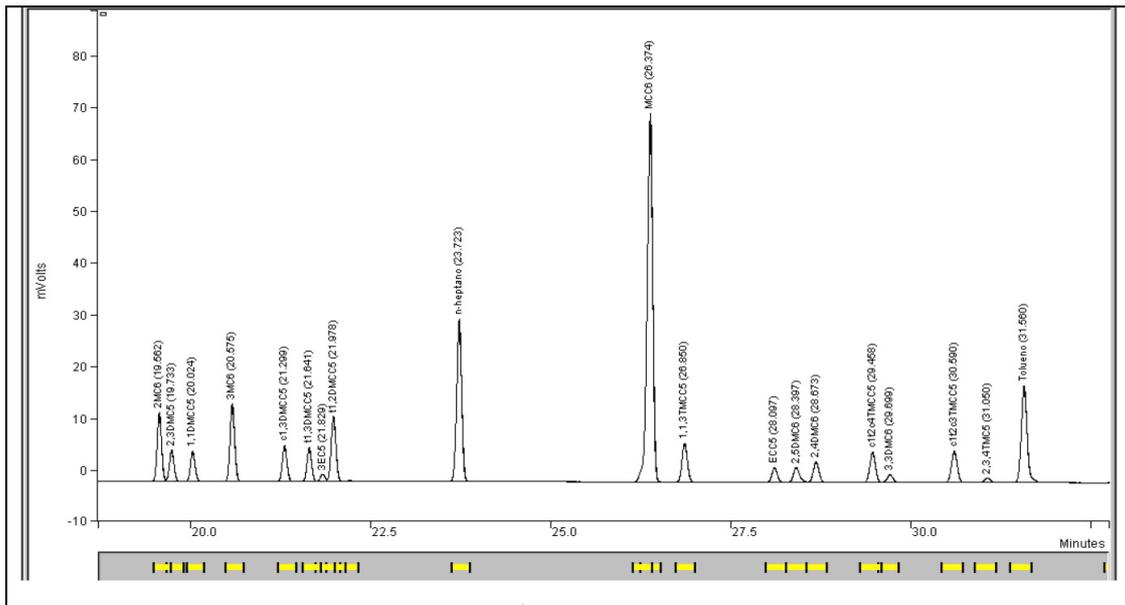
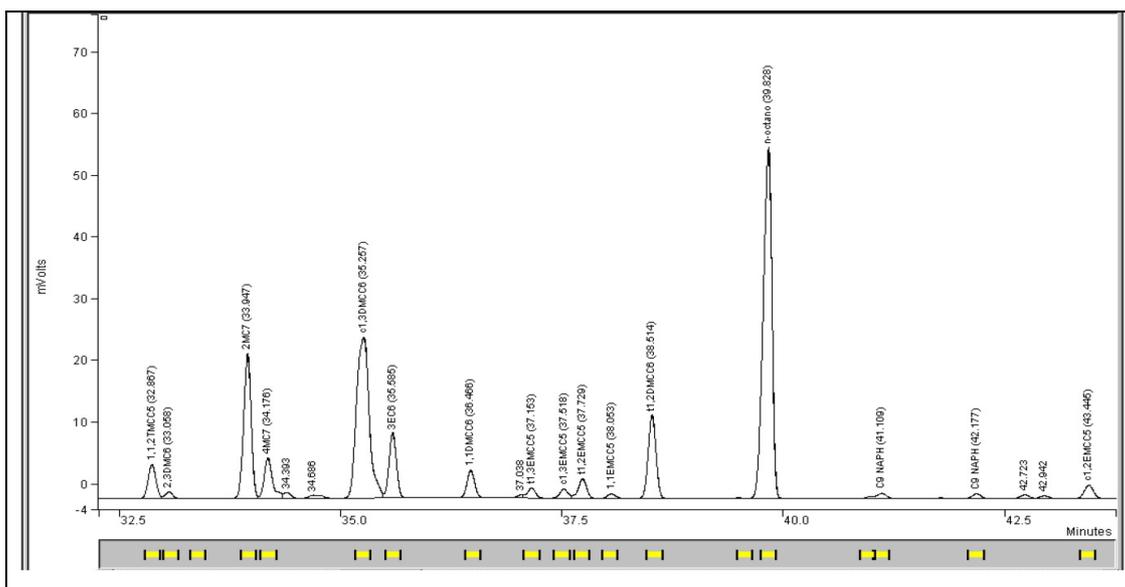


Figura 76. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 5).





**Figura 79.** Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 2).



**Figura 80.** Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 3).



**Tabela 35.** Dados de integração para o cromatograma PIONA do Padrão de Nafta.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto	Área	% Relativo
1	6,684	Iso-butano	1897	0,0213
2	6,992	n-butano	2558	0,0287
3	8,122	Iso-pentano	27589	0,3093
4	8,733	n-pentano	15441	0,1731
5	9,891	2,2DMC4	5939	0,0666
6	11,113	CC5	6347	0,0711
7	11,183	2,3DMC4	11867	0,1330
8	11,382	2MC5	43775	0,4907
9	12,172	3MC5	33443	0,3749
10	13,262	n-hexano	51695	0,5795
11	15,152	2,2DMC5	7239	0,0811
12	15,348	MCi5	66448	0,7448
13	15,693	2,4DMC5	9981	0,1119
14	16,176	2,2,3TMC4	2607	0,0292
15	17,523	Benzeno	7218	0,0809
16	18,137	3,3DMC5	5449	0,0611
17	18,503	CC6	111859	1,2538
18	19,562	2MC6	55850	0,6260
19	19,733	2,3DMC5	25653	0,2875
20	20,024	1,1DMCC5	24703	0,2769
21	20,575	3MC6	65833	0,7379
22	21,299	c1,3DMCC5	30864	0,3460
23	21,641	t1,3DMCC5	29354	0,3290
24	21,829	3EC5	6418	0,0719
25	21,978	t1,2DMCC5	57174	0,6409
26	23,723	n-heptano	149061	1,6708
27	26,374	MCC6	380241	4,2621
28	26,850	1,1,3TMCC5	39413	0,4418
29	28,097	ECC5	14711	0,1649
30	28,397	2,5DMC6	17544	0,1966
31	28,673	2,4DMC6	21598	0,2421
32	29,458	c1t2c4TMCC5	31460	0,3526
33	29,699	3,3DMC6	7932	0,0889
34	30,590	c1t2c3TMCC5	33171	0,3718
35	31,050	2,3,4TMC5	4414	0,0495
36	31,560	Tolueno	103980	1,1655
37	32,867	1,1,2TMCC5	33843	0,3793
38	33,058	2,3DMC6	5913	0,0663
39	33,947	2MC7	138097	1,5479
40	34,176	4MC7	43071	0,4828
41	34,393		5325	0,0597
42	34,686		5259	0,0590
43	35,257	c1,3DMCC6	252911	2,9303
44	35,585	3EC6	60687	0,6802
45	36,466	1,1DMCC6	26694	0,2992
46	37,038		2411	0,0270

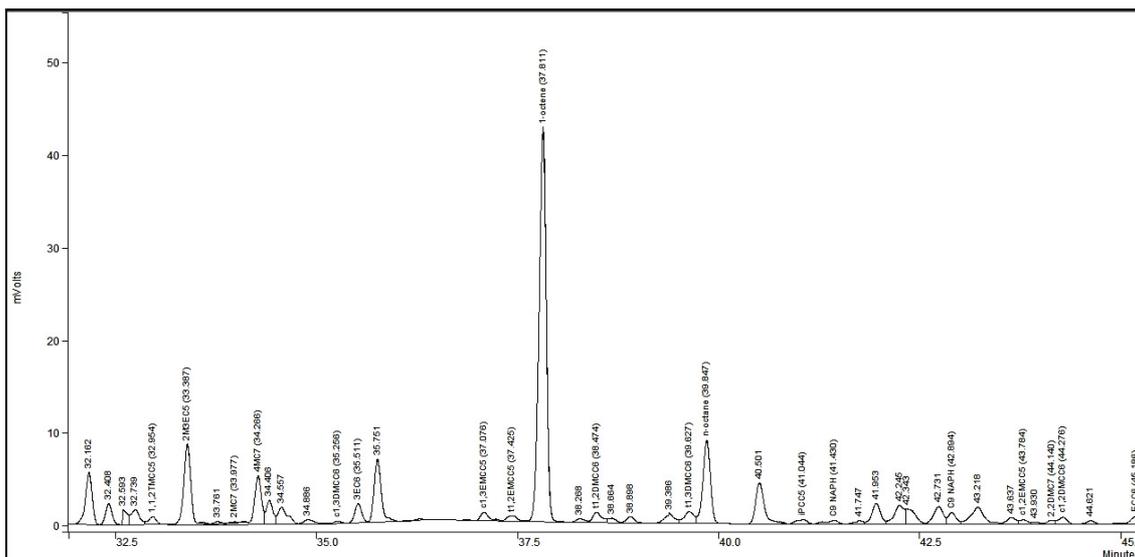
47	37,153	t1,3EMCC5	10252	0,1149
48	37,518	c1,3EMCC5	9502	0,1065
49	37,729	t1,2EMCC5	20310	0,2277
50	38,053	1,1EMCC5	4588	0,0514
51	38,514	t1,2DMCC6	82972	0,9300
52	39,828	n-octano	393394	4,4096
53	41,109	C9NAPH	8262	0,0926
54	42,177	C9NAPH	5314	0,0596
55	42,723		4086	0,0458
56	42,942		2935	0,0329
57	43,445	c1,2EMCC5	14806	0,1660
58	44,052	2,2DMC7	18595	0,2084
59	44,275	c1,2DMCC6	33450	0,3749
60	44,593	2,4DMC7	3296	0,0369
61	45,155	ECC6	149733	1,6784
62	45,407	2M4EC6	1373	0,0154
63	45,641	2,6DMC7	72745	0,8154
64	45,876		1846	0,0207
65	46,284	1,1,3TMCC6	86423	0,9687
66	46,771		16744	0,1877
67	47,006	C9NAPH	53349	0,5980
68	47,286	2,5DMC7	16633	0,1864
69	47,435		5172	0,0580
70	47,716	3,3DMC7	13243	0,1484
71	48,068	C9NAPH	5810	0,0651
72	48,987	Ebenzeno	50881	0,5703
73	49,311		14632	0,1640
74	49,647	C9NAPH	60589	0,6791
75	50,059		1868	0,0209
76	50,586		4058	0,0455
77	51,099	m-xileno	239045	2,6795
78	51,342	p-xileno	70682	0,7923
79	51,776	2,3DMC7	82770	0,9278
80	52,310		32391	0,3631
81	52,780		2892	0,0324
82	53,041	4EC7	11873	0,1331
83	53,876	4MC8	67602	0,7578
84	54,175	2MC8	98830	1,1078
85	54,600		1282	0,0144
86	55,256		18229	0,2043
87	55,542	3EC7	15238	0,1708
88	55,956	3MC8	112683	1,2631
89	56,482		4635	0,0520
90	56,817	o-xileno	132563	1,4859
91	57,271		4314	0,0484
92	58,257		3470	0,0389
93	59,032		107276	1,2025
94	59,444		13383	0,1500
95	59,674		41105	0,4607
96	60,181		2350	0,0263
97	60,552		2355	0,0264
98	61,008		6475	0,0726
99	61,375		1579	0,0177

100	62,183	9440	0,1058	153	83,058	71739	0,8041
101	62,968	7524	0,0843	154	83,491	29763	0,3336
102	63,665	13461	0,1509	155	83,668	3654	0,0410
103	64,068 n-nonano	545728	6,1171	156	83,905	17629	0,1976
104	64,639	10393	0,1165	157	84,058	2297	0,0258
105	64,908	7481	0,0839	158	84,172	3906	0,0438
106	65,941	17195	0,1927	159	84,343	1347	0,0151
107	66,527	49142	0,5508	160	84,619	18621	0,2087
108	67,115	37289	0,4180	161	84,748	15286	0,1713
109	67,398	1074	0,0120	162	84,945	14040	0,1574
110	67,906	30784	0,3451	163	85,234	31215	0,3499
111	68,435	43719	0,4900	164	85,461	20399	0,2286
112	68,794	7537	0,0845	165	85,591	11756	0,1318
113	68,992	13000	0,1457	166	85,850	97401	1,0918
114	69,535	106559	1,1944	167	86,287	49260	0,5522
115	69,949	36536	0,4095	168	86,493	30155	0,3380
116	70,486	16654	0,1867	169	86,874	23501	0,2634
117	70,825	23008	0,2579	170	87,087	14521	0,1628
118	70,978	17994	0,2017	171	87,400	52443	0,5878
119	71,282	13223	0,1482	172	87,853	56532	0,6337
120	71,719	130664	1,4646	173	88,289	32398	0,3632
121	71,952	11568	0,1297	174	88,465	3242	0,0363
122	72,162	41253	0,4624	175	88,573	5894	0,0661
123	72,645	18298	0,2051	176	88,758	35028	0,3926
124	72,805	8876	0,0995	177	89,078	9865	0,1106
125	73,015	66004	0,7398	178	89,253	16760	0,1879
126	73,219	16840	0,1888	179	89,429	9882	0,1108
127	73,655	104742	1,1741	180	89,609	4883	0,0547
128	73,993	43152	0,4837	181	89,708	6287	0,0705
129	74,530	35620	0,3993	182	90,086	26602	0,2982
130	75,064	91604	1,0268	183	90,455	49502	0,5549
131	75,378	60948	0,6832	184	90,724	18482	0,2072
132	75,642	19155	0,2147	185	90,875	40157	0,4501
133	75,777	19429	0,2178	186	91,121	6767	0,0759
134	76,434	36777	0,4122	187	91,256	7918	0,0888
135	76,713	101318	1,1357	188	91,436	18883	0,2117
136	77,160	100863	1,1306	189	91,592	35403	0,3968
137	77,334	2006	0,0225	190	91,858	14672	0,1645
138	77,644	34308	0,3846	191	92,098	13856	0,1553
139	77,857	9658	0,1083	192	92,430	6086	0,0682
140	78,190	84155	0,9433	193	92,849	19956	0,2237
141	78,630	1845	0,0207	194	93,027	7720	0,0865
142	78,827	3536	0,0396	195	93,303	12404	0,1390
143	79,098	190706	2,1376	196	93,536	15792	0,1770
144	79,428	42651	0,4781	197	93,671	10632	0,1192
145	79,828	48756	0,5465	198	93,783	16879	0,1892
146	80,058	11107	0,1245	199	94,170	21170	0,2373
147	80,360	18616	0,2087	200	94,378	3350	0,0375
148	80,632	7876	0,0883	201	94,516	10004	0,1121
149	81,175	12611	0,1414	202	94,812 n-undecano	248041	2,7803
150	81,394	29661	0,3325	203	95,033	11180	0,1253
151	81,886	39803	0,4462	204	95,401	10593	0,1187
152	82,585 n-decano	449758	5,0413	205	95,528	11911	0,1335

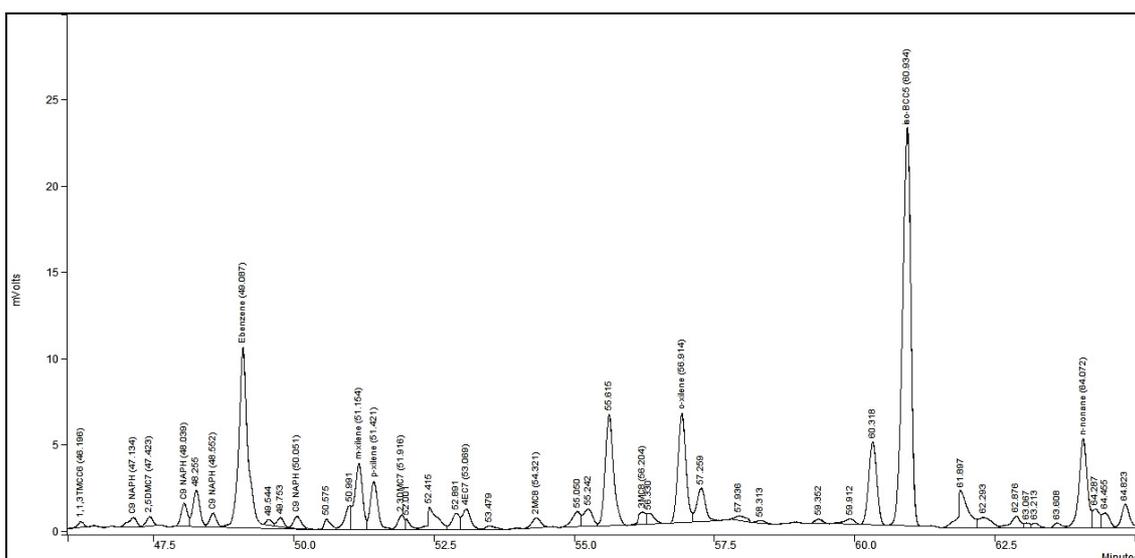
206	95,816	2499	0,0280
207	96,034	3680	0,0412
208	96,323	4090	0,0458
209	96,700	10555	0,1183
210	96,813	9067	0,1016
211	97,133	3646	0,0409
212	97,255	18612	0,2086
213	97,401	5081	0,0570
214	97,779	19577	0,2194
215	98,180	23626	0,2648
216	98,424	1544	0,0173
217	98,626	11467	0,1285
218	98,830	3899	0,0437
219	99,035	2936	0,0329
220	99,175	5102	0,0572
221	99,393	6297	0,0706
222	99,724	5741	0,0644
223	99,951	2390	0,0268
224	100,132	3011	0,0337
225	100,377	10309	0,1156
226	100,503	6756	0,0757
227	100,868	10001	0,1121
228	100,999	16795	0,1883
229	101,278	12524	0,1404
230	101,467	3327	0,0373
231	101,706	2930	0,0328
232	101,896	8625	0,0967
233	102,150	8420	0,0944
234	102,658	6302	0,0706

235	102,753	3764	0,0422
236	102,909	1709	0,0192
237	102,992	3006	0,0337
238	103,206	2880	0,0323
239	103,320	5485	0,0615
240	103,548	3088	0,0346
241	103,730	4277	0,0479
242	104,014	1267	0,0142
243	104,300	1187	0,0133
244	104,528 n-dodecano	52070	0,5837
245	105,120	2222	0,0249
246	105,673	1509	0,0169
247	105,927	13539	0,1518
248	106,616	1989	0,0223
249	106,929	1289	0,0144
250	107,932	2266	0,0254
251	108,985	1307	0,0146
252	109,120	1006	0,0113
253	109,288	1299	0,0146
254	109,680	1125	0,0126
255	110,062	1870	0,0210
256	110,615	1752	0,0196
257	110,978	3026	0,0339
258	111,179	4191	0,0470
259	112,486	2099	0,0235
260	112,924	9029	0,1012
261	120,507	1404	0,0157
			Total 100,0000

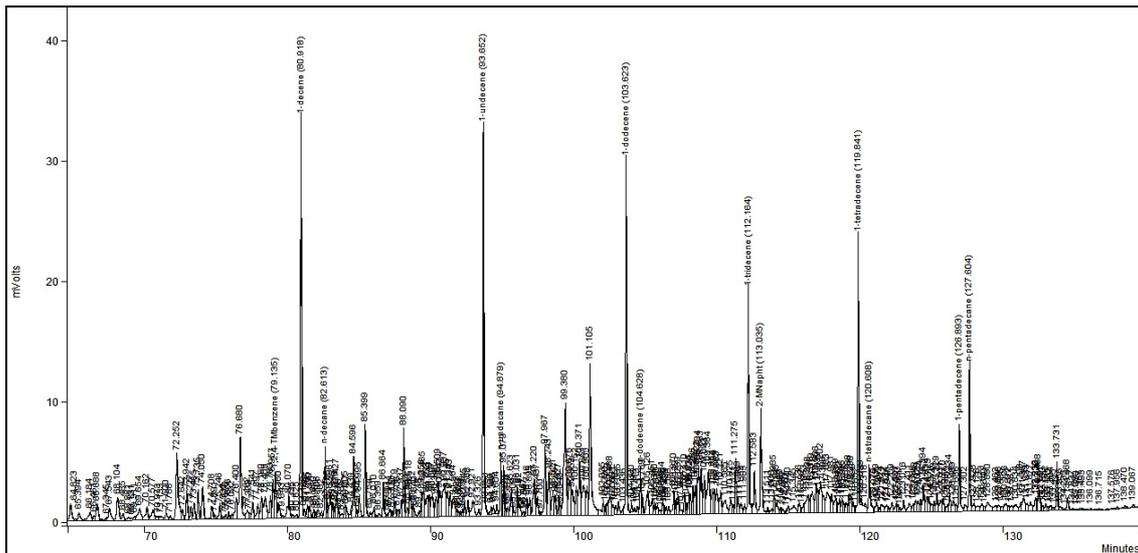




**Figura 85.** Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 3).



**Figura 86.** Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 4).



**Figura 87.** Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 5).

**Tabela 36.** Dados de integração para o cromatograma PIONA da Gasolina C Comum.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto	Área	% Relativo
1	6,685	Iso-butano	19180	0,1664
2	6,892		37638	0,3265
3	6,994	n-butano	80937	0,7020
4	7,100		41418	0,3592
5	7,276		39593	0,3434
6	7,530	Etanol	1697712	14,7252
7	7,773		18209	0,1579
8	8,125	Iso-pentano	590194	5,1191
9	8,444		43325	0,3758
10	8,610		115151	0,9988
11	8,737	n-pentano	377489	3,2742
12	8,865		6383	0,0554
13	8,936		106215	0,9213
14	9,172		60554	0,5252
15	9,326		207563	1,8003
16	9,403		4440	0,0385
17	9,812		5811	0,0504
18	9,895	2,2DMC4	11702	0,1015
19	10,604		30040	0,2606
20	10,745		6815	0,0591
21	10,820		9531	0,0827
22	11,118	CC5	64396	0,5585
23	11,189	2,3DMC4	65524	0,5683
24	11,290		6225	0,0540
25	11,391	2MC5	315794	2,7391
26	12,178	3MC5	180392	1,5646
27	12,455		30091	0,2610
28	12,518		12663	0,1098
29	13,192		9031	0,0783
30	13,275	n-hexano	310999	2,6975
31	13,397		14167	0,1229
32	13,481		5524	0,0479
33	13,593		31848	0,2762
34	13,761		43836	0,3802
35	13,930		17336	0,1504
36	14,009		28232	0,2449
37	14,166		8803	0,0764
38	14,297		17863	0,1549
39	14,794		44200	0,3834
40	15,163	2,2DMC5	7164	0,0621
41	15,365	MCiC5	303823	2,6352
42	15,713	2,4DMC5	33413	0,2898
43	15,831		1172	0,0102
44	16,008		5168	0,0448
45	16,177	2,2,3TMC4	4050	0,0351
46	16,356		4160	0,0361

47	16,787		1158	0,0100
48	16,914		1540	0,0134
49	17,243		2021	0,0175
50	17,345		4616	0,0400
51	17,493		55061	0,4776
52	17,533	Benzeno	124900	1,0833
53	17,698		1113	0,0097
54	18,147	3,3DMC5	7053	0,0612
55	18,337		1184	0,0103
56	18,519	CC6	188456	1,6346
57	18,761		4351	0,0377
58	18,878		3391	0,0294
59	19,000		1187	0,0103
60	19,117		4611	0,0400
61	19,402		7128	0,0618
62	19,584	2MC6	125468	1,0883
63	19,752	2,3DMC5	49782	0,4318
64	20,044	1,1DMCC5	22545	0,1955
65	20,283		8669	0,0752
66	20,601	3MC6	131033	1,1365
67	21,009		2937	0,0255
68	21,326	c1,3DMCC5	78847	0,6839
69	21,668	t1,3DMCC5	71439	0,6196
70	21,855	3EC5	17071	0,1481
71	22,008	t1,2DMCC5	108803	0,9437
72	22,204	2,2,4TMC5	2797	0,0243
73	22,295		3758	0,0326
74	23,009		4907	0,0426
75	23,489		23225	0,2014
76	23,764	n-heptano	268317	2,3273
77	24,021		10939	0,0949
78	24,158		5044	0,0437
79	24,405		8009	0,0695
80	24,608		3692	0,0320
81	25,026		22389	0,1942
82	25,604		9096	0,0789
83	26,038		2289	0,0199
84	26,410	MCC6	381774	3,3113
85	26,887	1,1,3TMCC5	27961	0,2425
86	27,450		1986	0,0172
87	27,757		2051	0,0178
88	28,136	ECC5	46245	0,4011
89	28,442	2,5DMC6	19441	0,1686
90	28,589		8734	0,0758
91	28,714	2,4DMC6	21882	0,1898
92	29,051		1563	0,0136
93	29,500	c1t2c4TMCC5	37683	0,3268
94	29,743	3,3DMC6	2956	0,0256
95	29,896		2460	0,0213
96	30,636	c1t2c3TMCC5	44600	0,3868
97	31,100	2,3,4TMC5	12710	0,1102
98	31,196		27252	0,2364
99	31,419		8640	0,0749

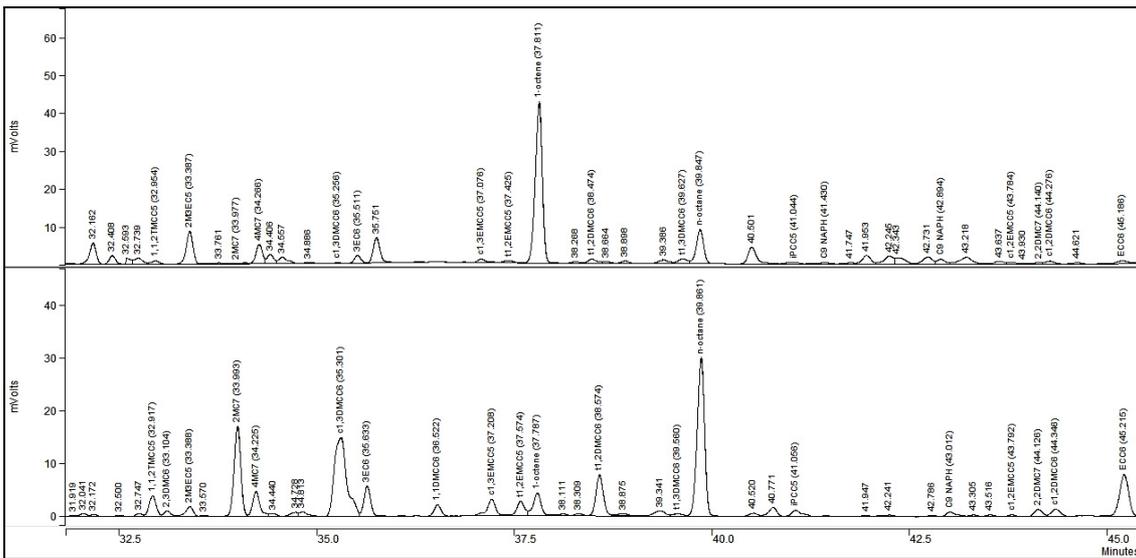
100	31,639 Tolueno	402409	3,4903	153	50,146	4216	0,0366
101	31,919	1136	0,0099	154	50,688	1122	0,0097
102	32,041	3509	0,0304	155	51,213	284951	2,4715
103	32,172	2556	0,0222	156	51,457	105278	0,9131
104	32,500	1882	0,0163	157	51,868 2,3DMC7	17929	0,1555
105	32,747	3591	0,0311	158	52,423	12148	0,1054
106	32,917 1,1,2TMCC5	25473	0,2209	159	52,877	4058	0,0352
107	33,104 2,3DMC6	6906	0,0599	160	53,158	6808	0,0591
108	33,388 2M3EC5	13280	0,1152	161	53,970	20176	0,1750
109	33,570	1908	0,0165	162	54,265 2MC8	32327	0,2804
110	33,993 2MC7	102563	0,8896	163	54,702	4357	0,0378
111	34,225 4MC7	31523	0,2734	164	55,359	5883	0,0510
112	34,440	3496	0,0303	165	55,641 3EC7	5885	0,0510
113	34,728	5589	0,0485	166	56,058 3MC8	37055	0,3214
114	34,813	6729	0,0584	167	56,590	1238	0,0107
115	35,301 c1,3DMCC6	165241	1,4332	168	56,938	143998	1,2490
116	35,633 3EC6	34645	0,3005	169	57,406	2498	0,0217
117	36,522 1,1DMCC6	12691	0,1101	170	58,950	11225	0,0974
118	37,208 t1,3EMCC5	24386	0,2115	171	59,137	21138	0,1833
119	37,574 c1,3EMCC5	20748	0,1800	172	59,793	10397	0,0902
120	37,787 t1,2EMCC5	32494	0,2818	173	61,120	2344	0,0203
121	38,111 1,1EMCC5	1465	0,0127	174	62,322	3500	0,0304
122	38,309	3383	0,0293	175	63,082	1807	0,0157
123	38,574 t1,2DMCC6	53690	0,4657	176	63,342	1088	0,0094
124	38,875	2563	0,0222	177	63,774	2831	0,0246
125	39,341	10447	0,0906	178	64,084 n-nonano	102212	0,8865
126	39,560 t1,3DMCC6	3821	0,0331	179	64,764	2167	0,0188
127	39,861 n-octano	196142	1,7012	180	65,017	3058	0,0265
128	40,520	4275	0,0371	181	65,220	1229	0,0107
129	40,771	12400	0,1076	182	66,037	6690	0,0580
130	41,056 C9NAPH	10792	0,0936	183	66,625	13546	0,1175
131	41,947	1182	0,0103	184	67,216	5846	0,0507
132	42,241 C9NAPH	3448	0,0299	185	67,832	1003	0,0087
133	42,786	1764	0,0153	186	68,010	3790	0,0329
134	43,012	8133	0,0705	187	68,527	6525	0,0566
135	43,305	2230	0,0193	188	69,095	2307	0,0200
136	43,516 c1,2EMCC5	2585	0,0224	189	69,623	17608	0,1527
137	43,792	2210	0,0192	190	70,039	7188	0,0623
138	44,126 2,2DMC7	9534	0,0827	191	70,582	6105	0,0530
139	44,346 c1,2DMCC6	10840	0,0940	192	70,922	5075	0,0440
140	45,215 ECC6	65022	0,5640	193	71,047	1980	0,0172
141	45,707 2,6DMC7	27543	0,2389	194	71,371	2236	0,0194
142	45,952	3744	0,0325	195	71,793	21774	0,1889
143	46,355 1,1,3TMCC6	54787	0,4752	196	72,058	4901	0,0425
144	46,852	6066	0,0526	197	72,253	25744	0,2233
145	47,089 C9NAPH	22848	0,1982	198	72,731	3853	0,0334
146	47,340 2,5DMC7	3852	0,0334	199	72,782	1450	0,0126
147	47,535	6207	0,0538	200	72,900	2995	0,0260
148	47,798 3,3DMC7	8159	0,0708	201	73,101	10862	0,0942
149	48,155	6689	0,0580	202	73,325	3831	0,0332
150	49,086 Ebenzeno	90176	0,7821	203	73,756	117837	1,0221
151	49,398	11255	0,0976	204	74,089	47494	0,4119
152	49,733 C9NAPH	20719	0,1797	205	74,623	7171	0,0622

206	75,157	66845	0,5798	259	92,498	5947	0,0516
207	75,452	3616	0,0314	260	92,934	7172	0,0622
208	75,731	1338	0,0116	261	93,125	4145	0,0360
209	76,524	5222	0,0453	262	93,413	4054	0,0352
210	76,684	49511	0,4294	263	93,654	6218	0,0539
211	77,240	17525	0,1520	264	93,761	18480	0,1603
212	77,730	3691	0,032	265	94,340	4902	0,0425
213	77,940	2465	0,0214	266	94,609	2775	0,0241
214	78,275	14237	0,1235	267	94,881 n-undecano	21454	0,1861
215	78,776	1378	0,0120	268	95,139	28112	0,2438
216	79,199	205904	1,7859	269	95,503	38139	0,3308
217	79,513	3274	0,0284	270	96,165	2909	0,0252
218	79,917	7042	0,0611	271	96,441	1252	0,0109
219	80,134	3708	0,0322	272	96,794	2337	0,0203
220	80,374	4094	0,0355	273	96,912	1541	0,0134
221	80,724	2065	0,0179	274	97,229	28634	0,2484
222	81,291	2339	0,0203	275	97,335	11755	0,1020
223	81,486	4129	0,0358	276	97,485	2458	0,0213
224	81,560	1567	0,0136	277	97,903	21201	0,1839
225	81,968	4714	0,0409	278	98,255	50361	0,4368
226	82,617 n-decano	41796	0,3625	279	98,524	4083	0,0354
227	83,149	50739	0,4401	280	98,732	18272	0,1585
228	83,565	6575	0,0570	281	98,931	9617	0,0834
229	83,982	2673	0,0232	282	99,295	9273	0,0804
230	84,598	34256	0,2971	283	99,480	11695	0,1014
231	85,391	7003	0,0607	284	99,801	7348	0,0637
232	85,548	1836	0,0159	285	99,872	7180	0,0623
233	85,694	1569	0,0136	286	100,057	2968	0,0257
234	85,926	8721	0,0756	287	100,227	6140	0,0533
235	86,372	4096	0,0355	288	100,399	11505	0,0998
236	86,602	2650	0,0230	289	100,605	4059	0,0352
237	86,695	3304	0,0287	290	100,772	3032	0,0263
238	86,958	3745	0,0325	291	101,102	60189	0,5221
239	87,166	14069	0,1220	292	101,378	6296	0,0546
240	87,501	29799	0,2585	293	101,584	5266	0,0457
241	87,960	18799	0,1631	294	101,795	9990	0,0866
242	88,081	6657	0,0577	295	101,997	4915	0,0426
243	88,385	36901	0,3201	296	102,201	20171	0,1750
244	88,587	2244	0,0195	297	102,348	12098	0,1049
245	88,849	3202	0,0278	298	102,755	14871	0,1290
246	89,174	1569	0,0136	299	103,111	13154	0,1141
247	89,354	10279	0,0892	300	103,310	11223	0,0973
248	89,520	1156	0,0100	301	103,463	7554	0,0655
249	90,177	3846	0,0334	302	103,593	1393	0,0121
250	90,628	30052	0,2607	303	103,826	2020	0,0175
251	90,821	31051	0,2693	304	104,109	1156	0,0100
252	90,964	6925	0,0601	305	104,291	5824	0,0505
253	91,215	1908	0,0165	306	104,628 n-dodecano	23151	0,2008
254	91,353	22579	0,1958	307	105,154	5006	0,0434
255	91,532	38986	0,3381	308	105,451	1738	0,0151
256	91,682	8003	0,0694	309	105,795	3125	0,0271
257	91,959	3615	0,0314	310	105,923	2943	0,0255
258	92,190	8572	0,0743	311	106,036	3168	0,0275

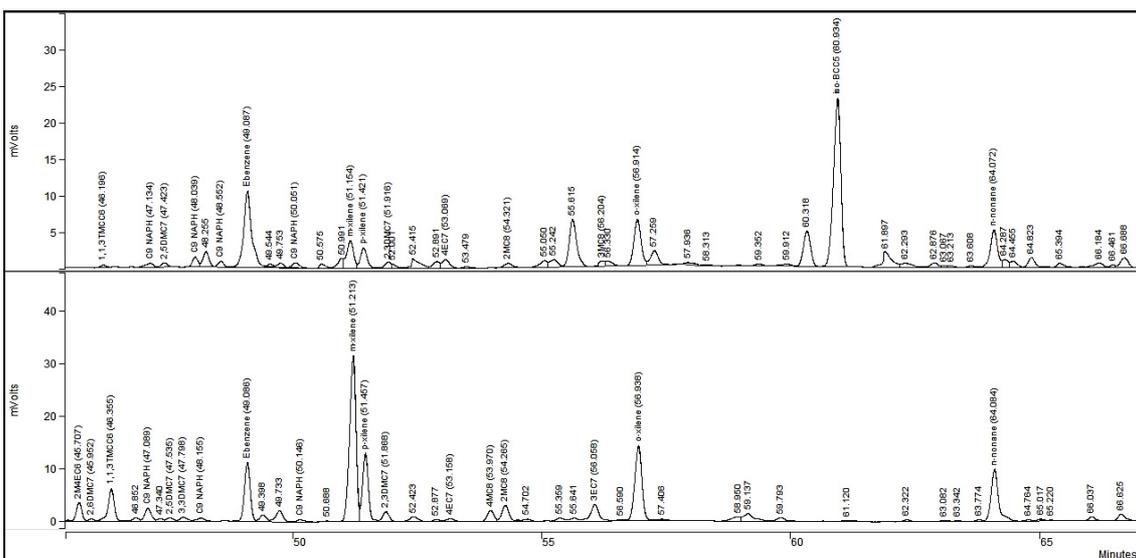
312	106,274	5118	0,0444
313	106,430	5720	0,0496
314	106,540	2052	0,0178
315	106,823	2545	0,0221
316	106,970	4154	0,0360
317	107,100	2029	0,0176
318	107,372	1733	0,0150
319	107,484	5148	0,0447
320	107,878	13787	0,1196
321	108,127	6362	0,0552
322	108,275	2562	0,0222
323	108,469	2574	0,0223
324	108,604	3602	0,0312
325	108,867	12183	0,1057
326	109,039	15166	0,1315
327	109,234	2399	0,0208
328	109,385	8472	0,0735
329	109,782	6614	0,0574
330	109,992	4301	0,0373
331	110,181	6725	0,0583
332	110,335	2240	0,0194
333	110,416	3202	0,0278
334	110,611	14266	0,1237
335	111,127	6423	0,0557

336	111,283	36893	0,3200
337	111,707	5498	0,0477
338	111,911	4217	0,0366
339	112,331	2979	0,0258
340	112,443	1700	0,0147
341	112,584	13381	0,1161
342	113,032	6366	0,0552
343	113,186	1217	0,0106
344	113,807	1186	0,0103
345	114,083	1171	0,0102
346	114,558	1081	0,0094
347	119,198	2564	0,0222
348	119,334	1814	0,0157
349	119,513	2824	0,0245
350	120,060	2747	0,0238
351	120,199	2219	0,0192
352	120,609	2334	0,0202
353	121,147	1916	0,0166
354	121,418	1024	0,0089
355	121,837	2013	0,0175
356	122,873	1216	0,0105
357	126,286	1443	0,0125
		Total	100,0000

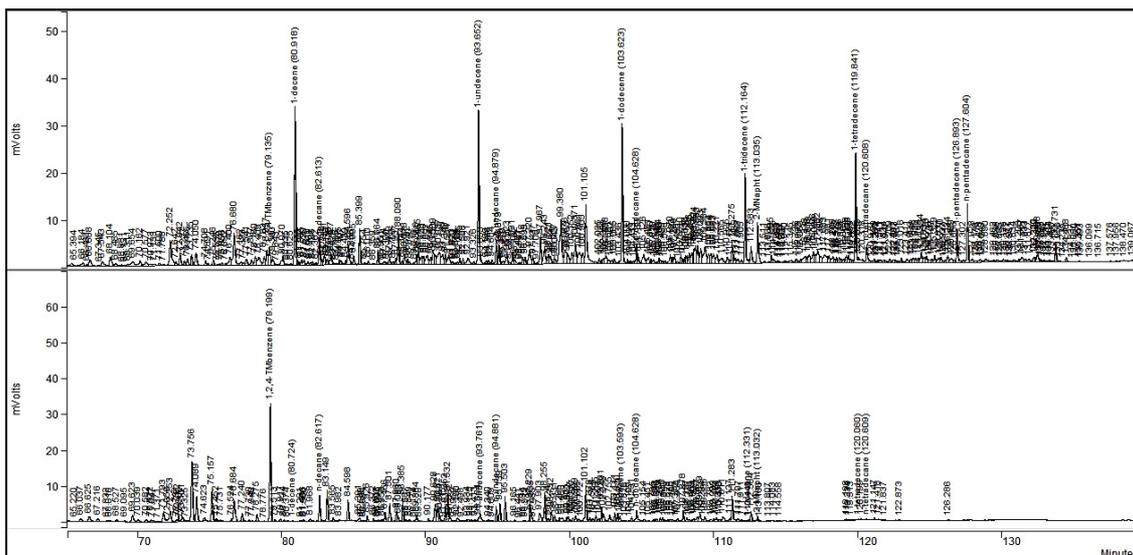




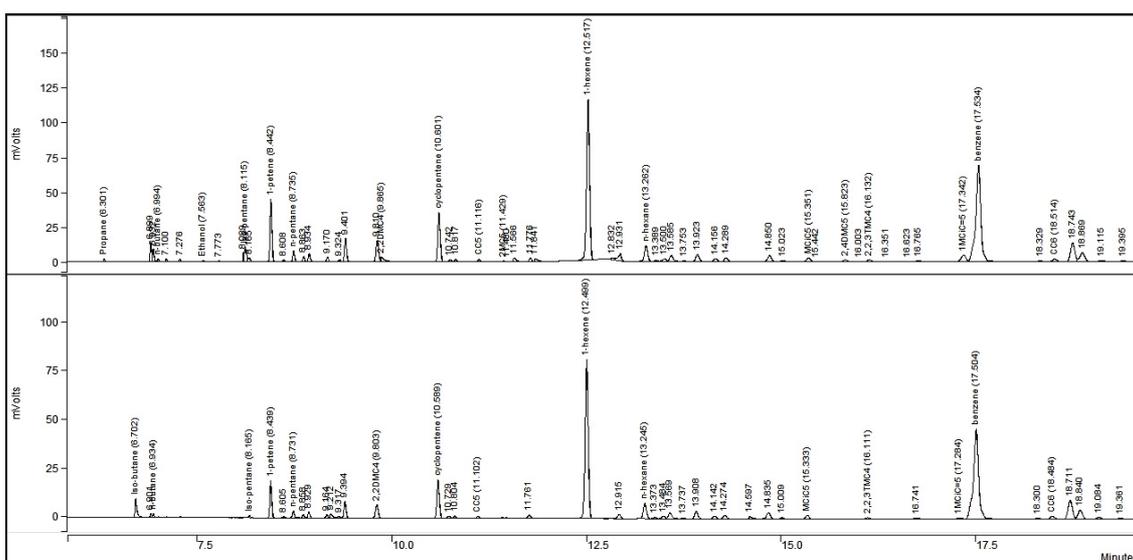
**Figura 90.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 3).



**Figura 91.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 4).

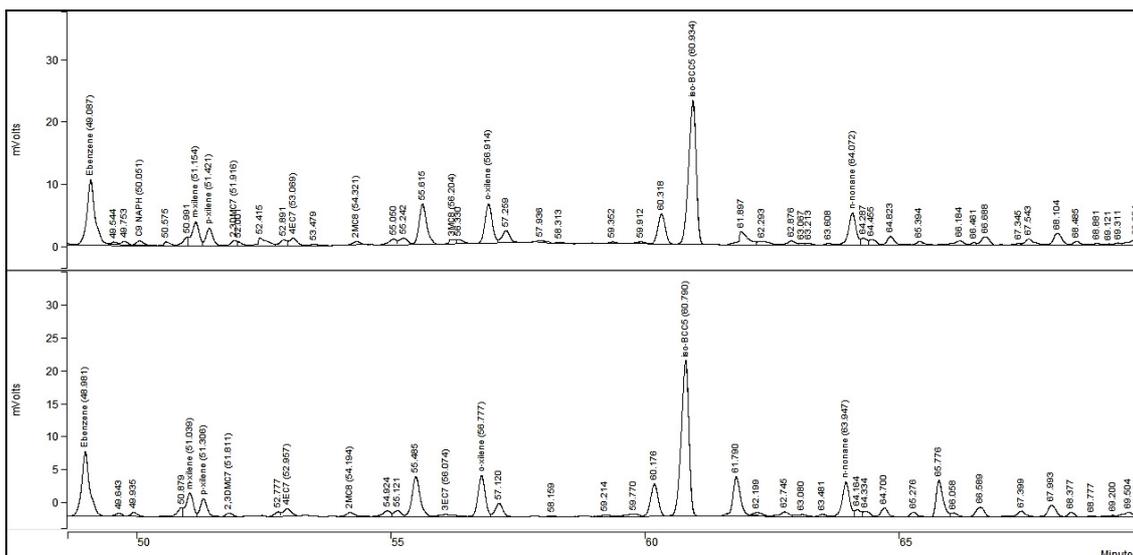


**Figura 92.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 5).

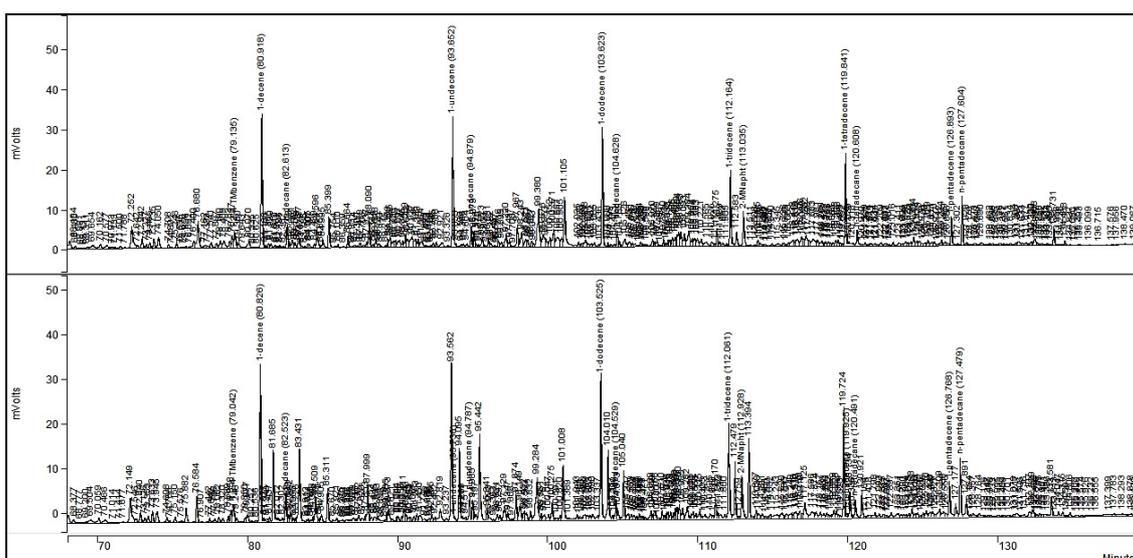


**Figura 93.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 1).





**Figura 96.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 4).



**Figura 97.** Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 5).

**Tabela 37.** Dados de integração para o cromatograma do Bio-óleo Leve Esterificado.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Composto	Área	% Relativo
1	6,702	Iso-butano	16163	0,1952
2	6,901		2866	0,0346
3	6,934	n-butano	2316	0,0280
4	8,165	Iso-pentano	1689	0,0204
5	8,439		31344	0,3785
6	8,605		1052	0,0127
7	8,731	n-pentano	6174	0,0745
8	8,858		3025	0,0365
9	8,929		5062	0,0611
10	9,164		2894	0,0350
11	9,212		4201	0,0507
12	9,317		1703	0,0206
13	9,394		15988	0,1930
14	9,803	2,2DMC4	15783	0,1906
15	10,589		42238	0,5100
16	10,729		2134	0,0258
17	10,804		2637	0,0318
18	11,102	CC5	2568	0,0310
19	11,761		4228	0,0511
20	12,499		220332	2,6605
21	12,915		5863	0,0708
22	13,245	n-hexano	22240	0,2685
23	13,373		1859	0,0224
24	13,484		4145	0,0501
25	13,569		10629	0,1283
26	13,737		1057	0,0128
27	13,908		12298	0,1485
28	14,142		4437	0,0536
29	14,274		6142	0,0742
30	14,597		4376	0,0528
31	14,835		11633	0,1405
32	15,009		2321	0,0280
33	15,333	MCiC5	6563	0,0792
34	16,111	2,2,3TMC4	2961	0,0358
35	16,741		3051	0,0368
36	17,284		2649	0,0320
37	17,504	Benzeno	215305	2,5997
38	18,300		2519	0,0304
39	18,484	CC6	6240	0,0753
40	18,711		38294	0,4624
41	18,840		18781	0,2268
42	19,084		4607	0,0556
43	19,361		2772	0,0335
44	19,871	2,3DMC5	5736	0,0693
45	19,967	1,1DMCC5	2350	0,0284

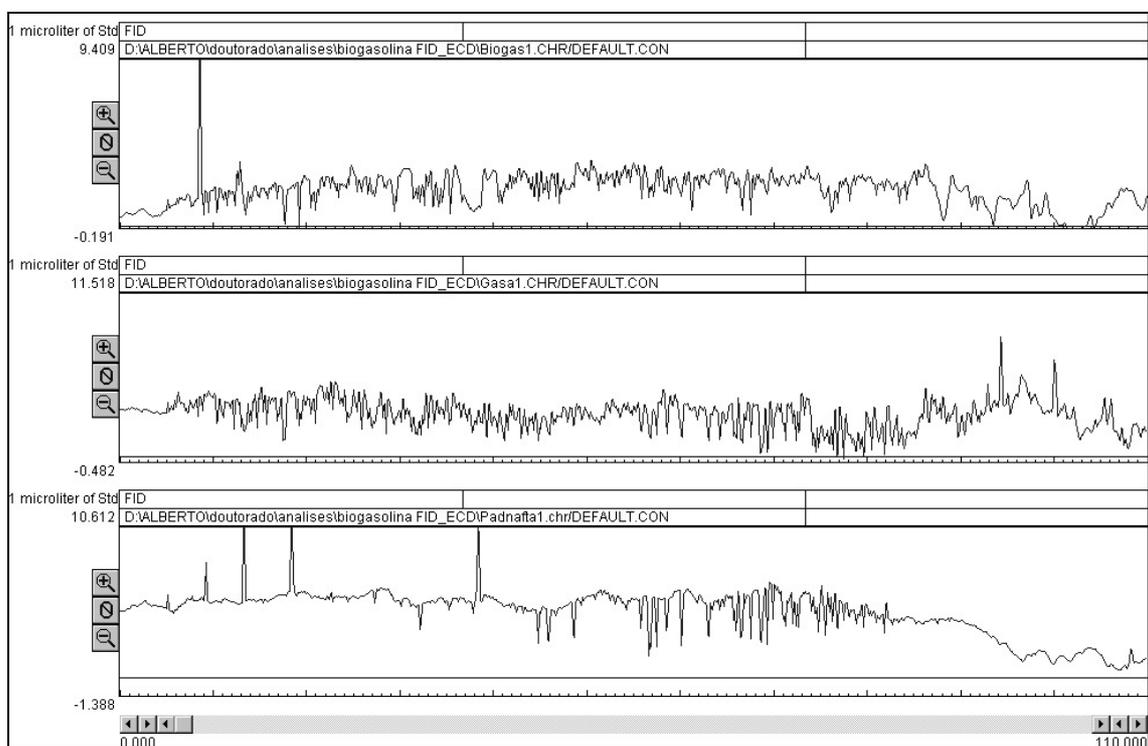
46	20,239		92789	1,1204
47	20,635	3MC6	2630	0,0318
48	20,866		1785	0,0216
49	21,287	c1,3DMCC5	1797	0,0217
50	21,800	3EC5	2514	0,0304
51	21,962	t1,2DMCC5	1505	0,0182
52	22,166	2,2,4TMC5	299338	3,6144
53	22,327		2118	0,0256
54	22,649		5376	0,0649
55	22,854		1127	0,0136
56	23,432		11474	0,1385
57	23,694	n-heptano	53939	0,6513
58	24,349		12163	0,1469
59	24,821		8858	0,1070
60	24,966		7426	0,0897
61	25,472		6654	0,0803
62	25,588		1324	0,0160
63	25,979		11790	0,1424
64	26,126		11556	0,1395
65	26,245	cis-1,2-DMCC	19714	0,2380
66	26,348	MCC6	13386	0,1616
67	26,682		1980	0,0239
68	28,080	ECC5	3390	0,0409
69	28,399	2,5DMC6	22410	0,2706
70	28,511		17173	0,2074
71	28,765	2,4DMC6	15118	0,1825
72	30,364		1546	0,0187
73	30,890		15349	0,1853
74	31,120	2,3,4TMC5	20301	0,2451
75	31,353		15013	0,1813
76	31,555	Tolueno	204965	2,4749
77	32,101		22706	0,2742
78	32,347		12104	0,1462
79	32,682		5212	0,0629
80	32,894	1,1,2TMCC5	3842	0,0464
81	33,324	2M3EC5	45482	0,5492
82	33,696		1493	0,0180
83	34,033	2MC7	1917	0,0231
84	34,193	4MC7	5474	0,0661
85	34,343		12711	0,1535
86	34,495		11802	0,1425
87	34,799		4821	0,0582
88	34,905		1757	0,0212
89	35,190	c1,3DMCC6	1671	0,0202
90	35,449		11898	0,1437
91	35,686	3EC6	40597	0,4902
92	37,006		4946	0,0597
93	37,157	t1,3EMCC5	1397	0,0169
94	37,348	c1,3EMCC5	5110	0,0617
95	37,739	t1,2EMCC5	254636	3,0747
96	38,276		33409	0,4034
97	38,583	t1,2DMCC6	2460	0,0297
98	38,829		5124	0,0619

99	39,296	6518	0,0787	152	65,776	53582	0,6470
100	39,561 t1,3DMCC6	7686	0,0928	153	66,058	5727	0,0692
101	39,776 n-octano	55830	0,6741	154	66,589	17073	0,2062
102	40,428	33299	0,4021	155	67,399	12197	0,1473
103	40,935 iPCC5	2313	0,0279	156	67,993	20287	0,2450
104	41,240 C9NAPH	26149	0,3157	157	68,377	6208	0,0750
105	41,876	23517	0,2840	158	68,777	1860	0,0225
106	42,168 C9NAPH	28543	0,3447	159	69,200	1828	0,0221
107	42,662	9591	0,1158	160	69,504	12188	0,1472
108	42,813	8210	0,0991	161	70,059	10497	0,1268
109	43,136	18198	0,2197	162	70,466	9755	0,1178
110	43,554 c1,2EMCC5	4629	0,0559	163	71,014	4370	0,0528
111	43,700	3166	0,0382	164	71,414	3049	0,0368
112	44,054 2,2DMC7	2894	0,0349	165	71,677	2565	0,0310
113	44,191	3114	0,0376	166	72,149	59258	0,7155
114	45,099 ECC6	8846	0,1068	167	72,546	8671	0,1047
115	46,104	4597	0,0555	168	72,840	17813	0,2151
116	47,041 C9NAPH	5841	0,0705	169	73,126	8418	0,1016
117	47,337 2,5DMC7	2859	0,0345	170	73,353	12516	0,1511
118	47,939	9487	0,1145	171	73,633	18726	0,2261
119	48,152 C9NAPH	17968	0,2170	172	73,945	26936	0,3252
120	48,449	6584	0,0795	173	74,608	9750	0,1177
121	48,981 Ebenzeno	108193	1,3064	174	74,786	2572	0,0311
122	49,643 C9NAPH	3396	0,0410	175	75,150	10377	0,1253
123	49,935	5487	0,0663	176	75,576	5431	0,0656
124	50,879	12045	0,1454	177	75,882	26686	0,3222
125	51,039 m-xileno	34338	0,4146	178	76,584	42133	0,5087
126	51,306 p-xileno	25817	0,3117	179	76,907	1841	0,0222
127	51,811 2,3DMC7	4997	0,0603	180	77,442	6439	0,0778
128	52,777	5821	0,0703	181	77,642	2582	0,0312
129	52,957 4EC7	12176	0,1470	182	77,798	6551	0,0791
130	54,194 2MC8	7267	0,0877	183	78,062	8989	0,1085
131	54,924	9483	0,1145	184	78,320	8915	0,1076
132	55,121	8962	0,1082	185	78,689	9252	0,1117
133	55,485 3EC7	68190	0,8234	186	78,858	19474	0,2351
134	56,074 3MC8	5986	0,0723	187	79,042	31999	0,3864
135	56,777 o-xileno	61524	0,7429	188	79,248	7411	0,0895
136	57,120	20770	0,2508	189	79,850	12734	0,1538
137	58,159	1050	0,0127	190	79,977	14747	0,1781
138	59,214	2913	0,0352	191	80,252	3496	0,0422
139	59,770	6245	0,0754	192	80,536	5347	0,0646
140	60,176	50411	0,6087	193	80,826	228704	2,7615
141	60,790	247240	2,9854	194	81,077	3027	0,0365
142	61,790	65808	0,7946	195	81,249	3592	0,0434
143	62,199	4468	0,0539	196	81,437	5093	0,0615
144	62,745	8666	0,1046	197	81,685	113050	1,3650
145	63,080	4546	0,0549	198	82,012	2721	0,0329
146	63,481	3226	0,0389	199	82,302	3296	0,0398
147	63,947 n-nonano	52965	0,6395	200	82,523 n-decano	40062	0,4837
148	64,164	8574	0,1035	201	82,699	10655	0,1287
149	64,334	7614	0,0919	202	82,862	15731	0,1899
150	64,700	12203	0,1473	203	83,055	5168	0,0624
151	65,276	6232	0,0753	204	83,226	7168	0,0866

205	83,431	121805	1,4708	258	94,985	25797	0,3115
206	83,912	1330	0,0161	259	95,197	13452	0,1624
207	84,021	2789	0,0337	260	95,442	114983	1,3884
208	84,196	1292	0,0156	261	95,941	16444	0,1986
209	84,348	3396	0,0410	262	96,093	7173	0,0866
210	84,509	37011	0,4469	263	96,363	1921	0,0232
211	84,771	4347	0,0525	264	96,621	10907	0,1317
212	84,905	11986	0,1447	265	96,797	8008	0,0967
213	85,311	45905	0,5543	266	97,129	32158	0,3883
214	85,670	1366	0,0165	267	97,347	10115	0,1221
215	85,921	6733	0,0813	268	97,608	2674	0,0323
216	86,275	4693	0,0567	269	97,874	39010	0,4710
217	86,360	2255	0,0272	270	98,149	34640	0,4183
218	86,592	4351	0,0525	271	98,432	19775	0,2388
219	86,735	2708	0,0327	272	98,563	11869	0,1433
220	86,866	2794	0,0337	273	98,832	14431	0,1742
221	87,029	8620	0,1041	274	99,284	106779	1,2893
222	87,216	3045	0,0368	275	99,561	8825	0,1066
223	87,392	12138	0,1466	276	99,762	13049	0,1576
224	87,625	7412	0,0895	277	100,047	11485	0,1387
225	87,853	11070	0,1337	278	100,275	25222	0,3045
226	87,999	47152	0,5693	279	100,591	7437	0,0898
227	88,253	8311	0,1004	280	100,820	6963	0,0841
228	88,445	11457	0,1383	281	101,008	87437	1,0558
229	88,643	10139	0,1224	282	101,389	1252	0,0151
230	88,896	2001	0,0242	283	101,943	8590	0,1037
231	89,119	2532	0,0306	284	102,101	5234	0,0632
232	89,265	11786	0,1423	285	102,255	4544	0,0549
233	89,373	20268	0,2447	286	102,460	13028	0,1573
234	89,621	5215	0,0630	287	102,588	9826	0,1186
235	89,944	8111	0,0979	288	102,803	9265	0,1119
236	90,000	6398	0,0773	289	102,990	12049	0,1455
237	90,256	8684	0,1049	290	103,337	10301	0,1244
238	90,411	19054	0,2301	291	103,525	173208	2,0914
239	90,543	9997	0,1207	292	104,010	89313	1,0784
240	90,743	6279	0,0758	293	104,317	7564	0,0913
241	90,832	7046	0,0851	294	104,389	4284	0,0517
242	91,067	8495	0,1026	295	104,529 n-dodecano	25962	0,3135
243	91,253	10145	0,1225	296	104,673	12851	0,1552
244	91,450	18005	0,2174	297	105,040	59255	0,7155
245	91,745	5640	0,0681	298	105,347	14930	0,1803
246	91,986	2217	0,0268	299	105,559	9357	0,1130
247	92,106	3862	0,0466	300	105,724	8606	0,1039
248	92,255	10346	0,1249	301	105,908	4834	0,0584
249	92,482	6461	0,0780	302	106,083	7354	0,0888
250	92,819	28915	0,3491	303	106,188	4940	0,0596
251	93,237	6424	0,0776	304	106,323	4273	0,0516
252	93,562	210818	2,5456	305	106,471	3171	0,0383
253	93,736	1371	0,0165	306	106,869	15914	0,1922
254	94,095	95148	1,1489	307	107,019	8014	0,0968
255	94,269	1606	0,0194	308	107,168	12847	0,1551
256	94,511	2434	0,0294	309	107,307	4107	0,0496
257	94,787 n-undecano	36141	0,4364	310	107,610	11946	0,1442

311	107,771	5450	0,0658	364	119,523	3386	0,0409
312	107,936	9366	0,1131	365	119,724	120797	1,4586
313	108,016	9603	0,1160	366	119,925	2672	0,0323
314	108,179	10930	0,1320	367	120,134	32766	0,3956
315	108,382	8550	0,1032	368	120,336	3107	0,0375
316	108,506	13228	0,1597	369	120,491	27152	0,3279
317	108,607	16786	0,2027	370	120,921	32538	0,3929
318	108,760	22273	0,2689	371	121,164	2732	0,0330
319	108,985	17446	0,2107	372	121,418	10489	0,1267
320	109,282	28283	0,3415	373	121,798	13403	0,1618
321	109,556	7159	0,0864	374	122,093	8554	0,1033
322	109,682	12569	0,1518	375	122,375	8742	0,1056
323	109,868	9302	0,1123	376	122,507	3362	0,0406
324	110,115	16020	0,1934	377	122,632	3144	0,0380
325	110,325	5584	0,0674	378	122,897	10868	0,1312
326	110,473	11589	0,1399	379	123,351	15187	0,1834
327	110,825	11110	0,1342	380	123,551	6889	0,0832
328	111,010	4352	0,0525	381	123,720	6618	0,0799
329	111,170	28237	0,3410	382	123,904	6269	0,0757
330	111,363	9842	0,1188	383	124,075	6057	0,0731
331	111,534	9263	0,1118	384	124,268	15167	0,1831
332	111,800	9179	0,1108	385	124,516	9001	0,1087
333	112,061	117452	1,4182	386	124,644	7453	0,0900
334	112,479	74492	0,8995	387	124,856	3736	0,0451
335	112,759	3228	0,0390	388	125,026	8136	0,0982
336	112,928	62417	0,7537	389	125,210	11803	0,1425
337	113,394	96394	1,1639	390	125,498	14489	0,1750
338	113,877	13538	0,1635	391	125,647	11699	0,1413
339	114,038	11521	0,1391	392	125,827	3577	0,0432
340	114,291	10283	0,1242	393	126,109	22431	0,2708
341	114,481	4394	0,0531	394	126,366	17341	0,2094
342	114,700	3518	0,0425	395	126,556	6392	0,0772
343	114,832	8759	0,1058	396	126,768	50262	0,6069
344	115,243	21504	0,2597	397	127,177	24204	0,2923
345	115,620	14570	0,1759	398	127,479	70338	0,8493
346	115,785	3426	0,0414	399	127,891	30985	0,3741
347	115,917	11048	0,1334	400	128,154	4551	0,0550
348	116,240	16329	0,1972	401	128,357	10817	0,1306
349	116,410	7445	0,0899	402	128,764	12388	0,1496
350	116,510	16998	0,2052	403	129,126	3327	0,0402
351	116,789	15446	0,1865	404	129,347	3739	0,0451
352	116,919	7289	0,0880	405	129,518	5162	0,0623
353	117,125	37901	0,4576	406	129,733	2015	0,0243
354	117,586	27200	0,3284	407	129,995	6086	0,0735
355	117,874	13028	0,1573	408	130,242	2058	0,0248
356	118,157	13462	0,1626	409	130,409	4001	0,0483
357	118,408	11061	0,1336	410	130,701	6347	0,0766
358	118,591	9681	0,1169	411	131,079	5699	0,0688
359	118,722	5182	0,0626	412	131,217	10021	0,1210
360	118,897	5878	0,0710	413	131,506	2276	0,0275
361	119,059	13732	0,1658	414	131,736	6531	0,0789
362	119,225	11231	0,1356	415	132,107	12896	0,1557
363	119,384	5069	0,0612	416	132,329	16372	0,1977

417	132,493	3148	0,0380	430	135,320	1550	0,0187
418	132,616	3040	0,0367	431	135,574	2822	0,0341
419	132,795	6175	0,0746	432	135,926	3697	0,0446
420	133,001	4286	0,0517	433	136,232	2082	0,0251
421	133,161	5429	0,0656	434	136,555	3730	0,0450
422	133,336	3523	0,0425	435	137,399	19299	0,2330
423	133,581	26461	0,3195	436	137,783	6566	0,0793
424	133,813	2464	0,0298	437	138,293	15556	0,1878
425	134,047	8317	0,1004	438	138,878	8834	0,1067
426	134,315	9584	0,1157	439	139,120	1718	0,0207
427	134,597	1522	0,0184	440	139,591	5106	0,0616
428	134,806	6521	0,0787				
429	135,202	2556	0,0309				



**Figura 98.** Cromatograma das amostras de Bio-óleo Leve (superior), Gasolina C Comum (centro) e Padrão de Nafta (inferior) por CG-DCE.