



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

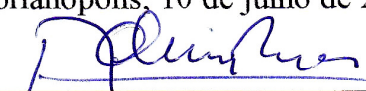
Programa de Pós-Graduação: Química

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.

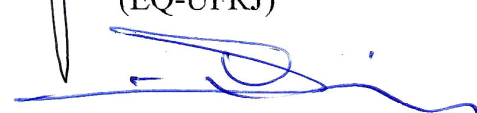


Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

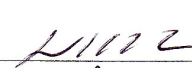
BANCA EXAMINADORA



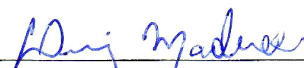
Prof. Dr. Luiz Antonio d'Avila
(EQ-UFRJ)



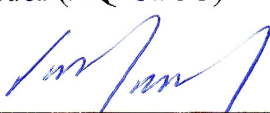
Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto
(DQ-FURB)



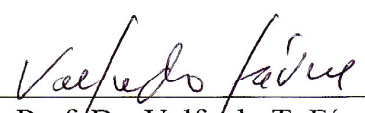
Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher
(DQ-UFSC)



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 |
| | |
| I – INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 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 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| | I.2.3.2.1 Composição química detalhada de Bio-óleos | 28 |
| II – | OBJETIVOS | 30 |
| II.1 | OBJETIVOS GERAIS | 30 |
| II.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 30 |
| III – | MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 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 ¹ H E ¹³ 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 ¹ H E ¹³ 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 |

| | |
|---|------------|
| VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 115 |
| VIII – ANEXOS | 124 |

LISTA DE EQUAÇÕES

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

LISTA DE ESQUEMAS

| | | Pág. |
|-------------------|---|-------------|
| Esquema 1. | Esquema da unidade de craqueamento térmico por processo contínuo. | 37 |
| Esquema 2. | Sistemas cromatográficos para determinação de gases permanentes. | 40 |

LISTA DE FIGURAS

| | | Pág. |
|------------------|--|-------------|
| 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). | 7 |
| Figura 2. | Adaptação do esquema de reações proposto por Alencar <i>et al.</i> (1983) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos. | 8 |
| Figura 3. | Esquema de reações proposto Schwab <i>et al.</i> (1988) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos. | 9 |

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

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

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

| | | |
|-------------------|--|------------|
| Tabela 20. | Compostos majoritários da análise PIONA do BOL. | 83 |
| Tabela 21. | Resultados da análise de RMN ^1H para o Bio-óleo Leve. | 93 |
| Tabela 22. | Composição do gás gerado no processo de Combustão do Bio-óleo Leve. | 95 |
| Tabela 23. | Propriedades físico-químicas do BOP. | 96 |
| Tabela 24. | Dados da curva de destilação do Bio-óleo Pesado segundo <i>ASTM D86</i> . | 97 |
| Tabela 25. | Composição percentual do Bio-óleo Pesado e Óleo Diesel por faixa de carbonos. | 100 |
| Tabela 26. | Composição majoritária do BOP por CG-DIC. | 103 |
| Tabela 27. | Resultados da análise de RMN ^1H para o Bio-óleo Pesado x Bio-óleo Leve. | 106 |
| Tabela 28. | Dados de integração para o TIC para o Óleo de Peixe Esterificado. | 125 |
| Tabela 29. | Dados de integração para o TIC do padrão de n-alcenos. | 126 |
| Tabela 30. | Dados de integração para o cromatograma do padrão de n-alcenos por CG-DIC. | 130 |
| Tabela 31. | Dados da integração para o cromatograma do padrão de <i>FAMES</i> por CG-DIC. | 133 |
| Tabela 32. | Áreas e concentrações de H_2 nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico. | 134 |
| Tabela 33. | Áreas e concentrações de O_2 e N_2 nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico. | 134 |
| Tabela 34. | Áreas e concentrações de CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 nas amostras AMT1, AMT2 e AMT3. | 135 |
| Tabela 35. | Dados de integração para o cromatograma PIONA do Padrão de Nafta. | 142 |
| Tabela 36. | Dados de integração para o cromatograma PIONA da Gasolina C Comum. | 148 |
| Tabela 37. | Dados de integração para o cromatograma do Bio-óleo Leve Esterificado. | 157 |

LISTA DE ABREVIATURAS

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

| | |
|---------------------------|---|
| PID | <i>Proportional–Integral–Derivative Controller</i> |
| PIONA | Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos |
| PONA | Parafinas, Olefinas, Naftênicos e Aromáticos |
| PN | Padrão de Nafta |
| RMN ¹H | Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio |
| RMN ¹³C | Ressonância Magnética Nuclear de Carbono |
| TIC | Cromatograma de Íons Totais (<i>Total Ion Chromatogram</i>) |
| TG | Termogravimetria |
| TR | Tempo de retenção |
| TMS | Tetrametilsilano |
| ΔT | 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 H_2 (4,73%), N_2 (5,57%), O_2 (1,94%), CO (12,94%), CH_4 (15,30%), CO_2 (10,42%), C_2H_4 (22,94%) e C_2H_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 ^1H e ^{13}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 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 H_2 (4.73%), N_2 (5.57%), O_2 (1.94%), CO (12.94%), CH_4 (15.30%), CO_2 (10.42%), C_2H_4 (22.94%) e C_2H_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 ^1H and ^{13}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).

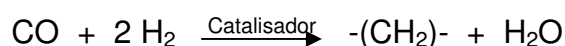
I.1 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO (CT)

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).

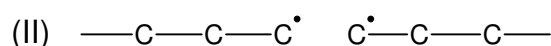
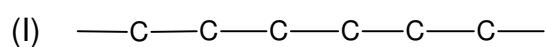
O processo de gaseificação desloca o equilíbrio para a formação de gases, os quais podem dar origem ao diesel verde, termo empregado para a mistura ultra-pura de hidrocarbonetos obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch, catalisada por ferro ou cobalto como mostra a Equação 1 abaixo.



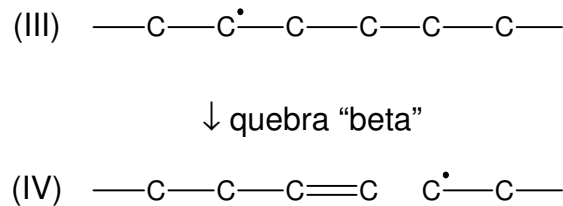
Equação 1. Síntese de Fischer-Tropsch (Boerrigter *et al.*, 2002).

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 CO₂ ou H₂O, 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).



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).

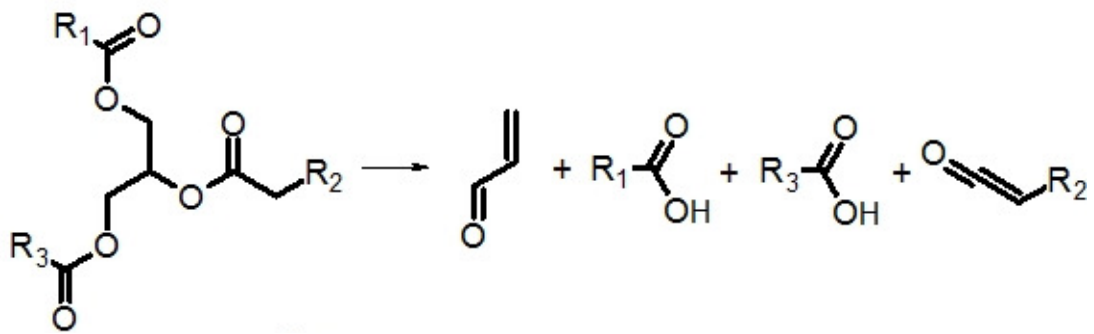
Data de 1888, com os trabalhos de Engler e Seidner, os primeiros registros da obtenção de mistura de hidrocarbonetos pela degradação térmica de triglicerídeos. O craqueamento térmico de óleo de peixe em sistema pressurizado apresentado por eles, serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do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

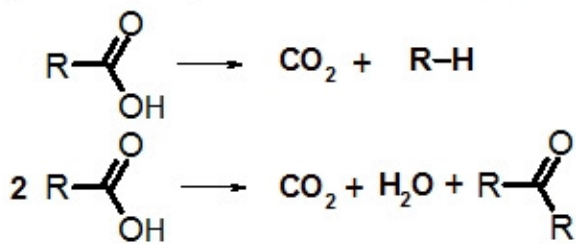
I.1.2.1 – Esquemas do Craqueamento Térmico de Triglicerídeos

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).

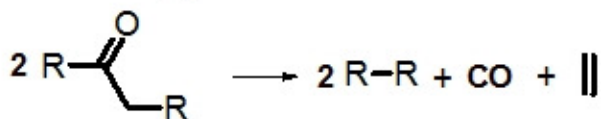
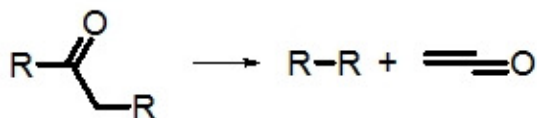
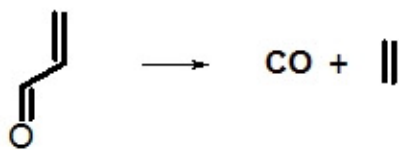
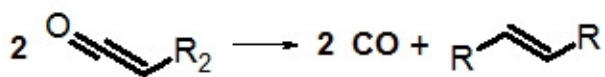
1) Decomposição de Triglicerídeos



2) Decomposição dos Ácidos Graxos



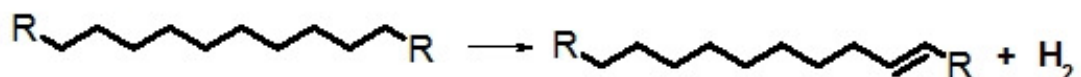
3) Decomposição de Cetenos e da Acroleína



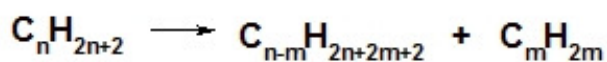
4) Decomposição em Elementos



5) Desidrogenação de Parafinas



6) Decomposição Parcial de Parafinas



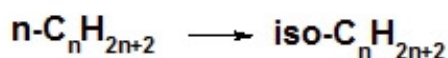
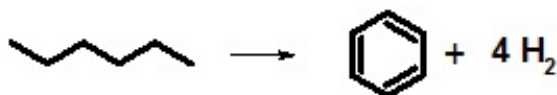
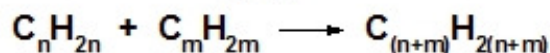
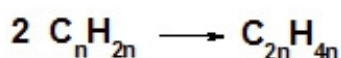
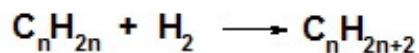
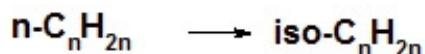
7)Alquilação de Parafinas (Reação Reversa de 6)**8)Isomerização de Parafinas****9)Aromatização de Parafinas****10)Polimerização de Olefinas****11)Decomposição de Olefinas -Reação Reversa de 10)****12)Decomposição de Olefinas para Diolefinas****13)Decomposição de Olefinas para Hidrocarbonetos Acetilênicos****14)Aromatização 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/SiO₂ ou sulfeto de Ni-Mo/γ-Al₂O₃, 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).

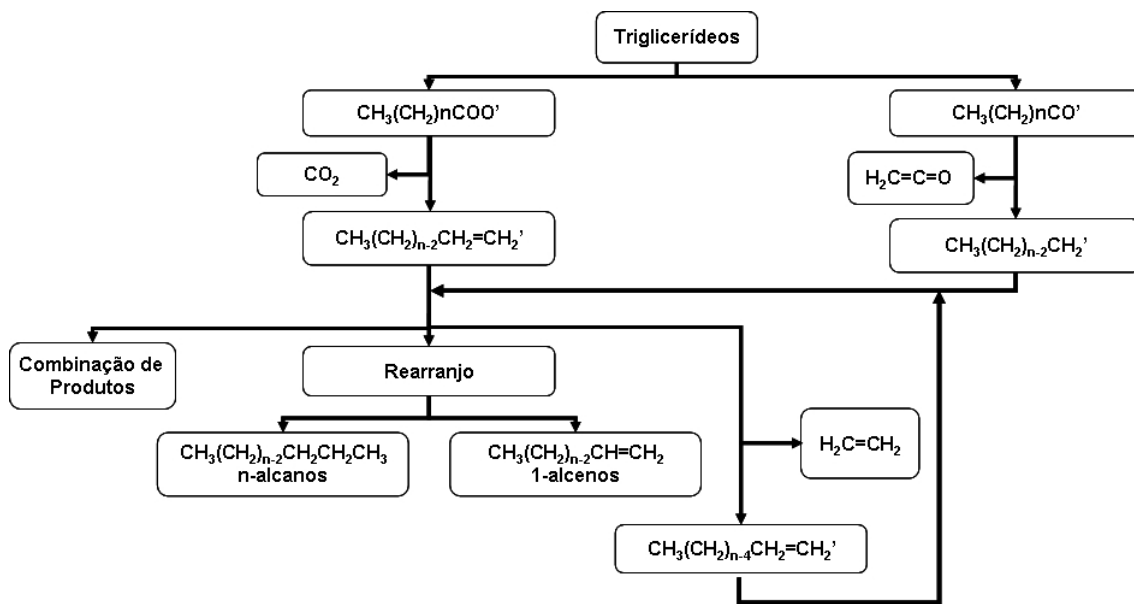


Figura 2. Adaptação do esquema de reações proposto por Alencar *et al.* (1983) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

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.

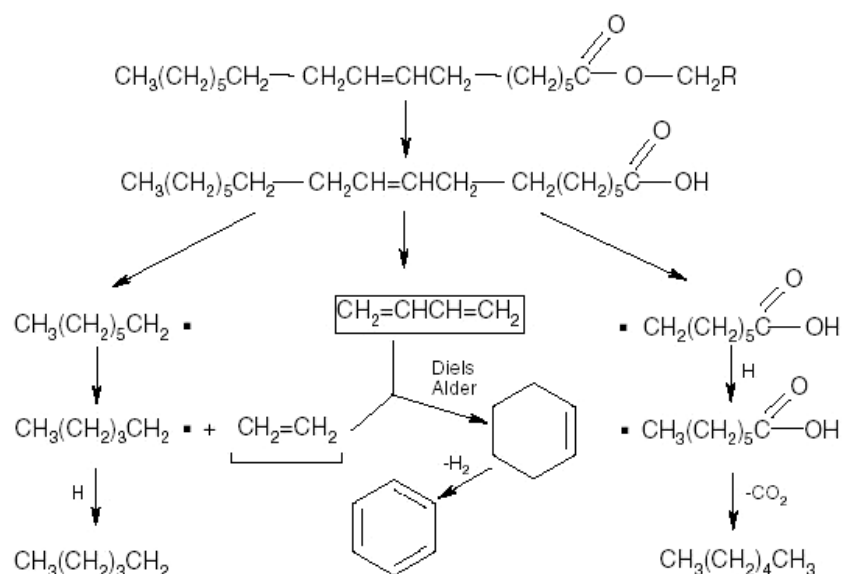


Figura 3. Esquema de reações proposto Schwab *et al.* (1988) para o processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

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 C_1 - C_5 , alcoóis, dentre outros.

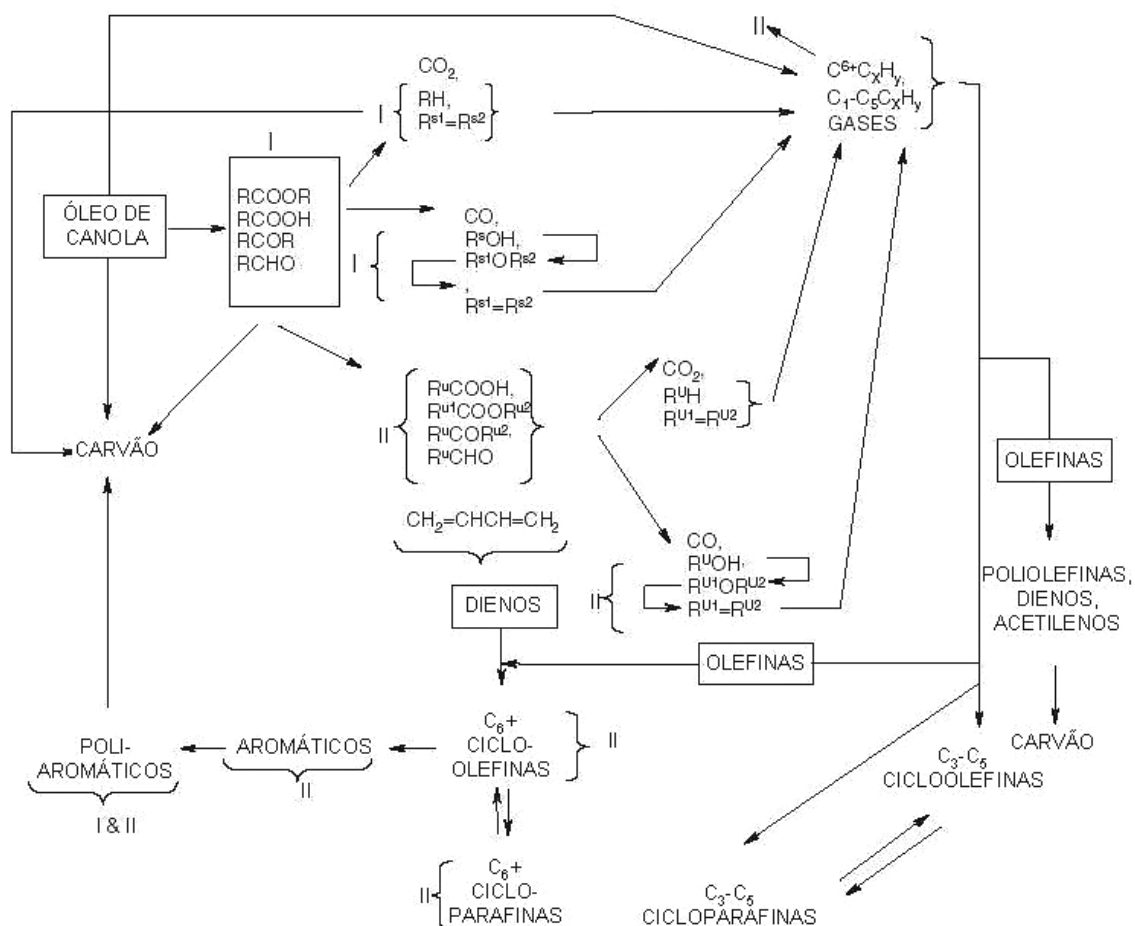


Figura 4. Adaptação do esquema proposto por Idem *et al.* (1996 e 1997) para as reações do processo de craqueamento térmico de triglicerídeos.

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).

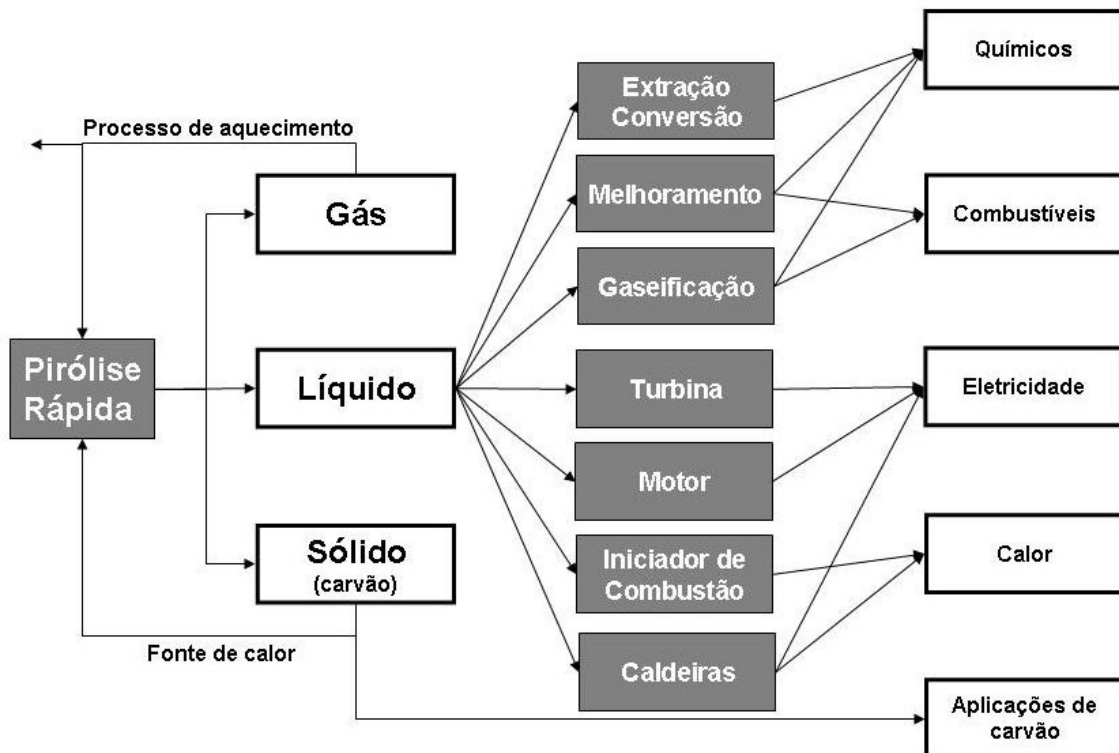


Figura 5. Esquema adaptado para aplicação do bio-óleo (Bridgwater *et al.*, 2004).

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, guaiacóis 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).

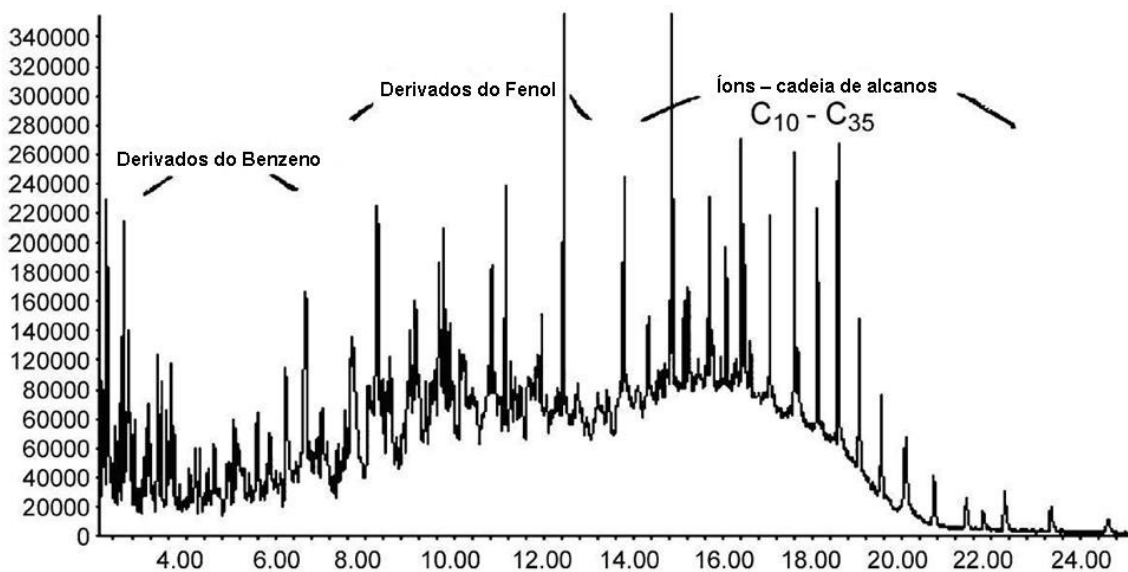


Figura 6. CG-EM do bio-óleo (693 K) (Wang *et al.*, 2007).

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 ^1H (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

específico 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 associados 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 ¹ |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 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) ⁻¹ | 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 ² |
|--|----------------|-----------------------------------|
| Cor | 2,5 | 3,5 |
| Estabilidade a oxidação/mg.(100 mL) ⁻¹ | 2,1 | ≤ 2,5 |
| Enxofre/% (m/m) | 0 | ≤ 0,2 |
| Acidez/mg KOH (100 mL) ⁻¹ | 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 ² s ⁻¹ | 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).

¹ Regulamentação Chinesa para Gasolina.

² 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 ³ | 840 | | 820-880 | ASTM D4052 |
| Viscosidade cinemática a 40 °C | cSt (mm ² /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 ² | 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 |

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

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

O micro craqueamento térmico (5 g h⁻¹; 500 - 650 °C) de banha de porco, composta basicamente por ácidos C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1} e C_{18:2}, 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⁻¹ e IC = 46. A fração gasosa apresentou em sua composição basicamente H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos C₁-C₃ (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 C₁₆ e C₁₈, e os baixos índices de ácidos C₂₀ e C₂₂. 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_{20:5}) e docosahexadecanóico (C_{22:6}) (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).

| Acido 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 ₁ * | ND | ND | ND | ND | 11,6 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | ND |
| X ₂ * | 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_{16:0} e C_{18:0}, e o ácido insaturado C_{18:1}, 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= γ -18:3; 12= α -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.

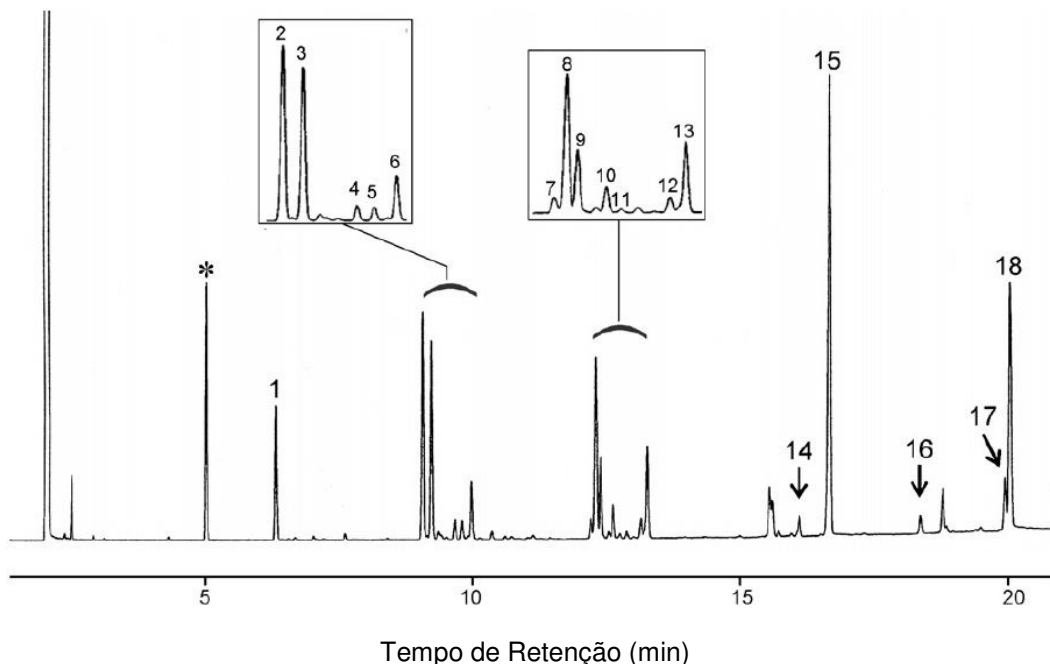


Figura 7. Cromatograma de ésteres metílicos de óleo de peixe encapsulado (Yamamoto *et al.*, 2008).

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 C₅-C₁₀, 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 hidrotreatamento. 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[®]) 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 C₁₂-C₂₀ (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, C₁₀ a C₂₅, 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).

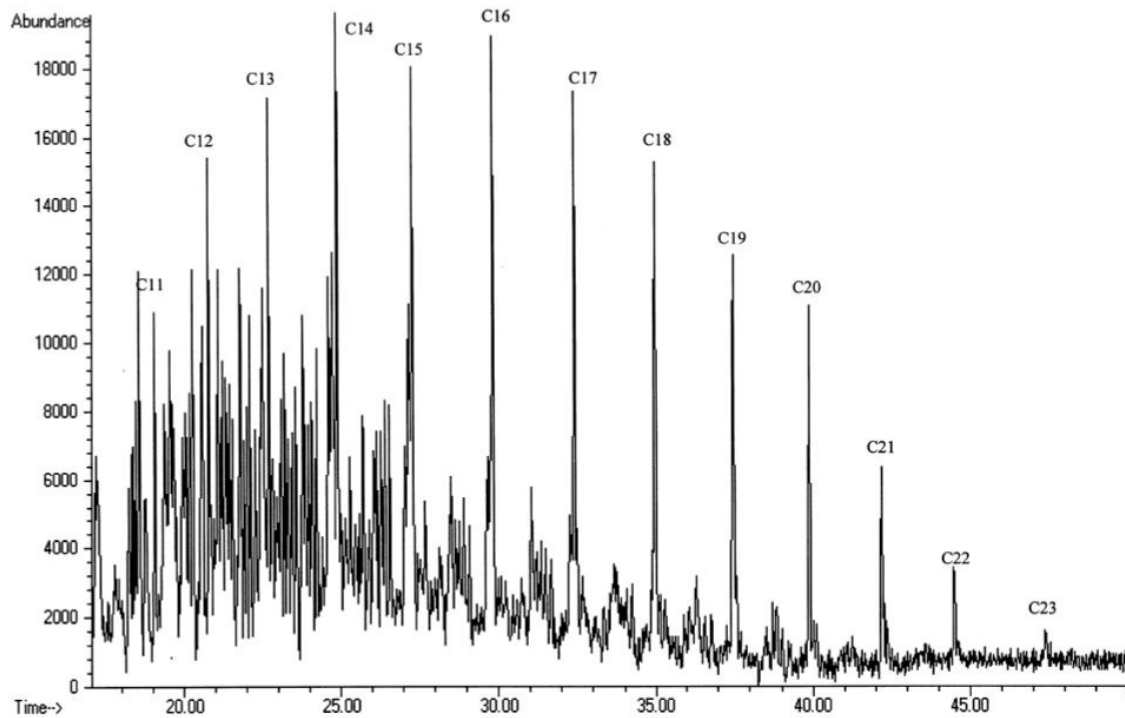


Figura 8. Cromatograma de Íons Totais de fração saturada (Pal *et al.*, 1998).

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-álquil 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.

| Matéria-prima | C_{16:0} | C_{16:1} | C_{18:0} | C_{18:1} | C_{18:2} | C_{18:3} | Outros |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| 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 ^a | 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 ^b | 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 ^c | 25,9 | 0,3 | 3,1 | 10,8 | 11,3 | 17,6 | 31,0 |
| Amendoim ^d | 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 ^e | 9,7 | 0,1 | 3,0 | 6,9 | 2,2 | 0 | 65,7 |

^a Óleo do Grão de Trigo contem os ácidos graxos C_{8:0} (11,4%) e C_{14:0} (0,4%).

^b Mamona contem 89,6% de ácido ricinoléico.

^c Óleo da folha de Louro contem os ácidos graxos C_{12:0} (26,5%) e C_{14:0} (4,5%).

^d Óleo de Amendoim contem os ácidos graxos C_{22:0} (2,7%) e C_{24:0} (1,3%).

^e Óleo de Coco contem os ácidos graxos C_{10:0} (6,0 – 10,0%), C_{12:0} (44,0 – 52,0%) e C_{14:0} (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 _{14:0} | C _{16:0} | C _{16:1} | C _{18:0} | C _{18:1} | C _{18:2} | C _{18:3} | 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^o 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_{16:0}, C_{18:1}, C₂₀ e C₂₂, 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 alcóolise, 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 ^1H e ^{13}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 ^1H e ^{13}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^{*3} 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

³ 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⁻¹ 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_{branco} = volume em mL gastos da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na titulação do branco;

V_{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 μm). 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⁻¹ para análise por CG-DIC e 1 mL min⁻¹ para análise por CG-EM, razão de split 1:50. Temperatura do forno: 80 °C (3 min), 5 °C min⁻¹ @ 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 C₁₀ a C₃₀ 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[®], 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;

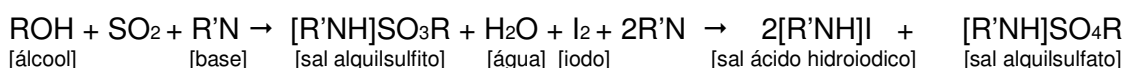
TR_{comp} = tempo de retenção do composto;

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.

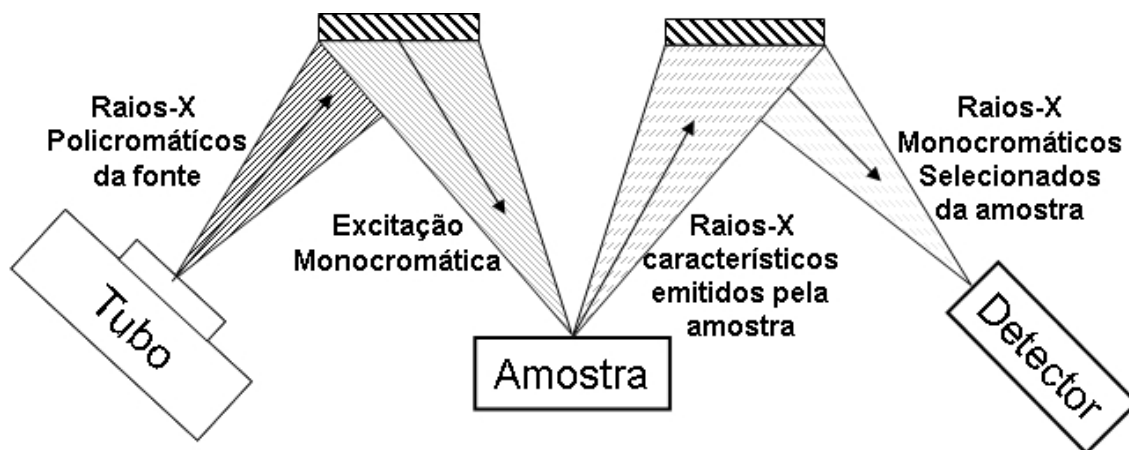


Figura 9. Esquema da determinação de enxofre segundo a ASTM D 4294.

III.2.7 – Análise de RMN ^1H E ^{13}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 CDCl_3 , com 0,01% de TMS, e analisadas à temperatura de 22°C , nas frequências de 300.13 MHz (^1H) e 75.47 MHz (^{13}C).

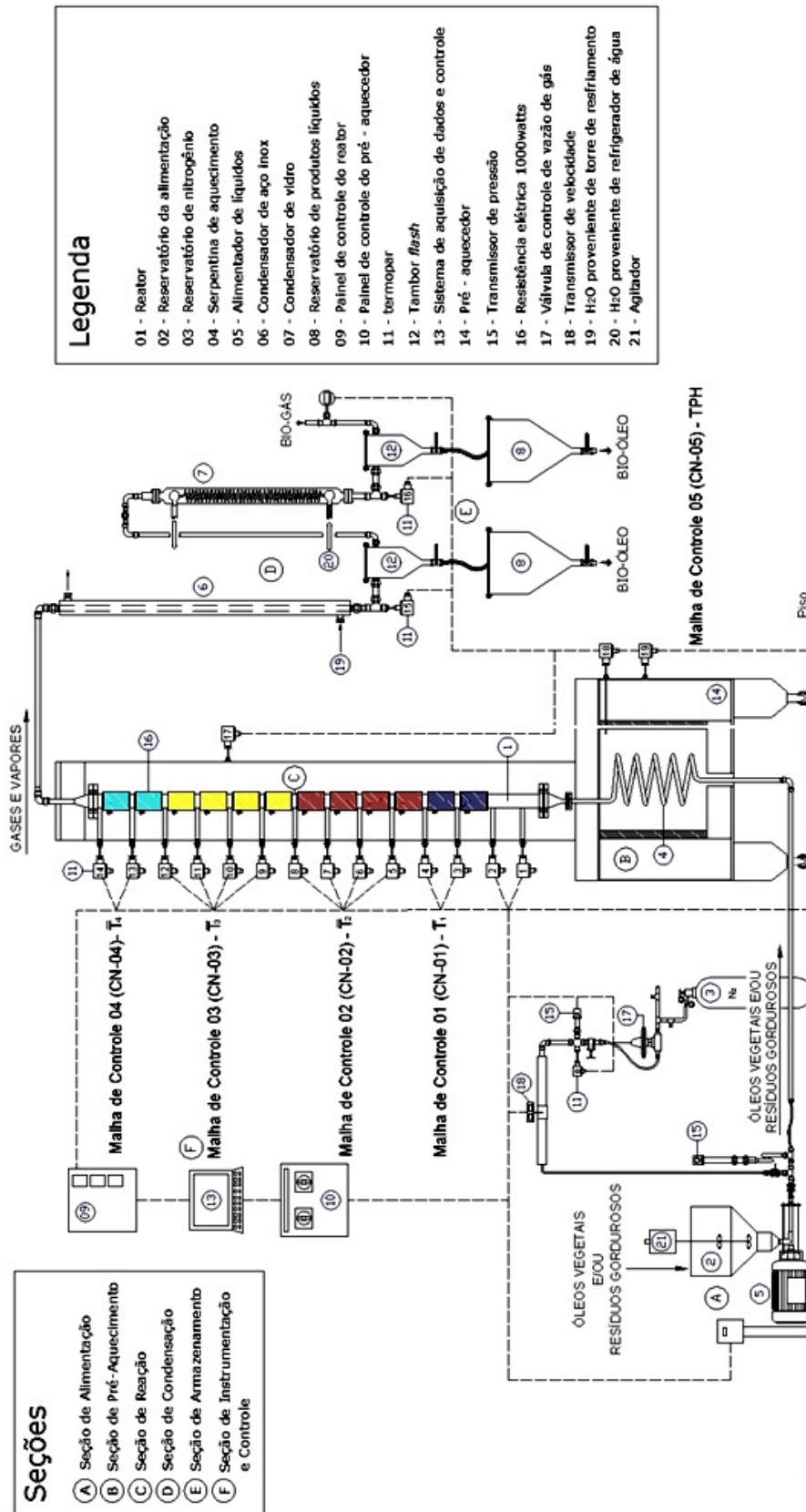
III.3 – OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO BRUTO, BIO-ÓLEO LEVE E BIO-ÓLEO PESADO

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⁻¹ 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 (H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆) 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[®]/Porapak-n[®] (polímero de Divinilbenzeno – DVB – substituído). A primeira é responsável pela resolução de H₂, O₂ e N₂, 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 m² 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 CO₂, em função da similaridade do coeficiente de condutividade térmica destes gases;

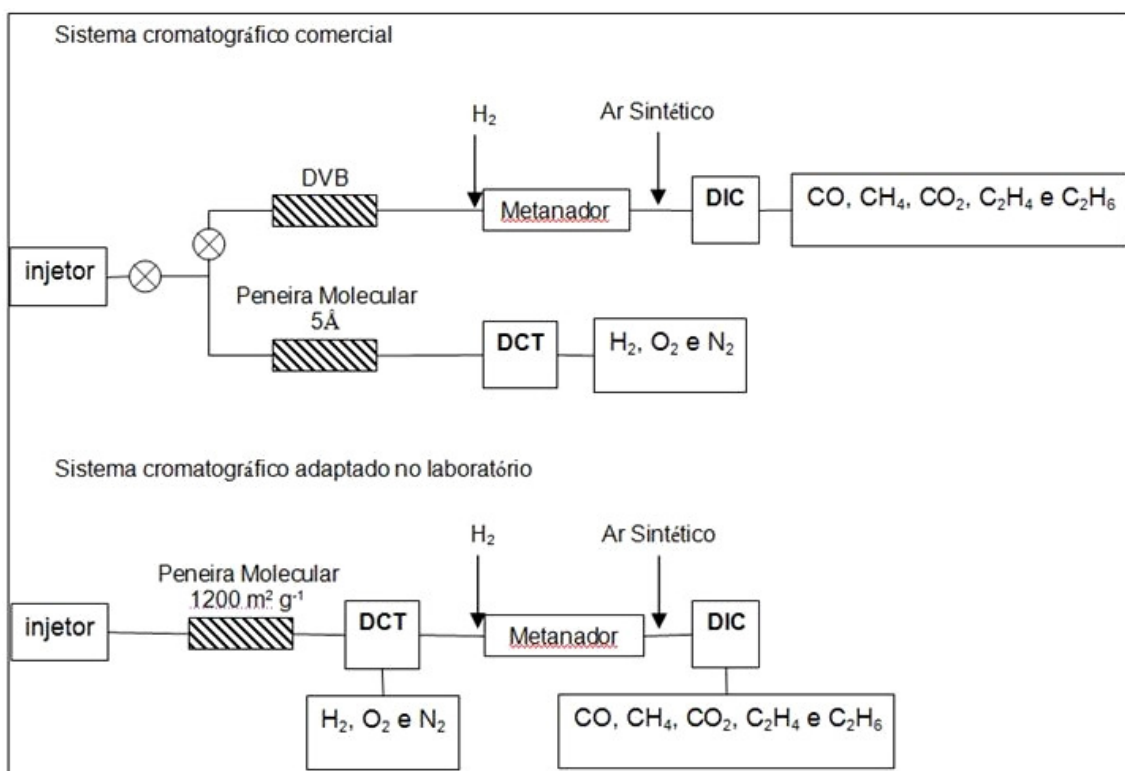
Tabela 8. Coeficientes de Condutividades Térmicas de Gases.

| Composto | Coeficiente de Condutividade Térmica a 400 K (mW mK ⁻¹) |
|-------------------------------|---|
| He | 190,6 |
| Ar | 22,6 |
| H ₂ | 230,4 |
| O ₂ | 33,7 |
| N ₂ | 32,3 |
| CO | 32,3 |
| CH ₄ | 49,1 |
| CO ₂ | 25,1 |
| C ₂ H ₄ | 34,6 |
| C ₂ H ₆ | 35,4 |

- A tentativa de utilização de Hélio (He) como gás de arraste inverteu as respostas, apresentando pouca sensibilidade principalmente para o H₂.

- 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 H₂, O₂ e N₂ pelo DCT e CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ pelo DIC. Neste processo ainda permaneciam sem possibilidade de análise o CO e o CO₂;

- 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 H₂, converte CO e CO₂ em CH₄, 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⁻¹@ 230 kPa (19 min); temperatura do forno = 40 °C (6 min), 20 °C min⁻¹ @ 220 °C (20 min). Metanador Shimadzu modelo MTN-1, operando a 375 °C. Vazão de H₂ = 50 mL min⁻¹ e Ar Sintético = 300 mL min⁻¹.

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[®], 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⁻¹.

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[®]. 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[®], amostrador automático CP-8410[®], equipado com Detector de Ionização por Chama e coluna CP-Sil PONA[®] (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:

H₂ = 30 mL min⁻¹

Make up (He) = 25 mL min⁻¹

Ar Sintético = 300 mL min⁻¹

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⁻¹ @ 60 °C (20 min), 2 °C min⁻¹ @ 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[®], equipado com Detector de Ionização por Chama e Detector de Captura de Elétrons, coluna HP-1[®] (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:

H₂ = 30 mL min⁻¹

Make up (N₂) = 25 mL min⁻¹ (DIC); 30 mL min⁻¹ (DCE)

Ar Sintético = 300 mL min⁻¹

Gás de arraste: N₂, pressão constante de 50 kPa, *split* 1:20.

Programação de temperatura do forno: 40 °C (20 min), 2 °C min⁻¹ @ 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[®], amostrador automático CP-8410[®], acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn 2000 MS/MS[®] e coluna CP-Sil PONA[®] (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 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[®], 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 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 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[®], modelo PMA4 (Pensky Matins). Neste teste 75 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[®], 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:

η_A e η_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 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[®], amostrador automático CP-8410[®], equipado com Detector de Ionização por Chama e coluna CP-Sil 8 Cb Low Bleed[®] (30 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,25 μm). 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 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 μL da amostra pura.

III.5.2.2 – Análise por CG-DCE

As análises do Bio-óleo Pesado foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu GC-14B[®], equipado com Detector por Ionização em Chama e Detector de Captura de Elétrons, coluna HP-1[®] (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:

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

Make up (N_2) = 25 mL min^{-1} (DIC); 30 mL min^{-1} (DCE)

Ar Sintético = 300 mL min^{-1}

Gás de arraste: N_2 , pressão constante de 100 kPa, *split* 1:20.

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

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

III.5.2.3 – Análise por CG-EM

As análises do Bio-óleo Pesado foram realizadas em cromatógrafo Varian CP-3800[®], amostrador automático CP-8410[®], acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn 2000 MS/MS[®] e coluna CP-Sil 8 Cb Low Bleed[®] (30 m x 0,25 mm; espessura do filme 0,25 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

IQ = CH_3CN

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

Programação de temperatura do forno: 100 °C (5 min), 5 °C min⁻¹ @ 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 ⁻¹) |
| Índice de Acidez | 28 | mg KOH g ⁻¹ |
| Índice de Iodo | 88 | cg I ₂ g ⁻¹ |
| Massa Específica | 978,9 | kg m ⁻³ |
| Teor de Enxofre | 0,0305 (305) | % (mg kg ⁻¹) |

Os óleos de origem animal destacam-se pelo Índice de Acidez superiores a 1 mg KOH g⁻¹, 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 conseqüentemente 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).

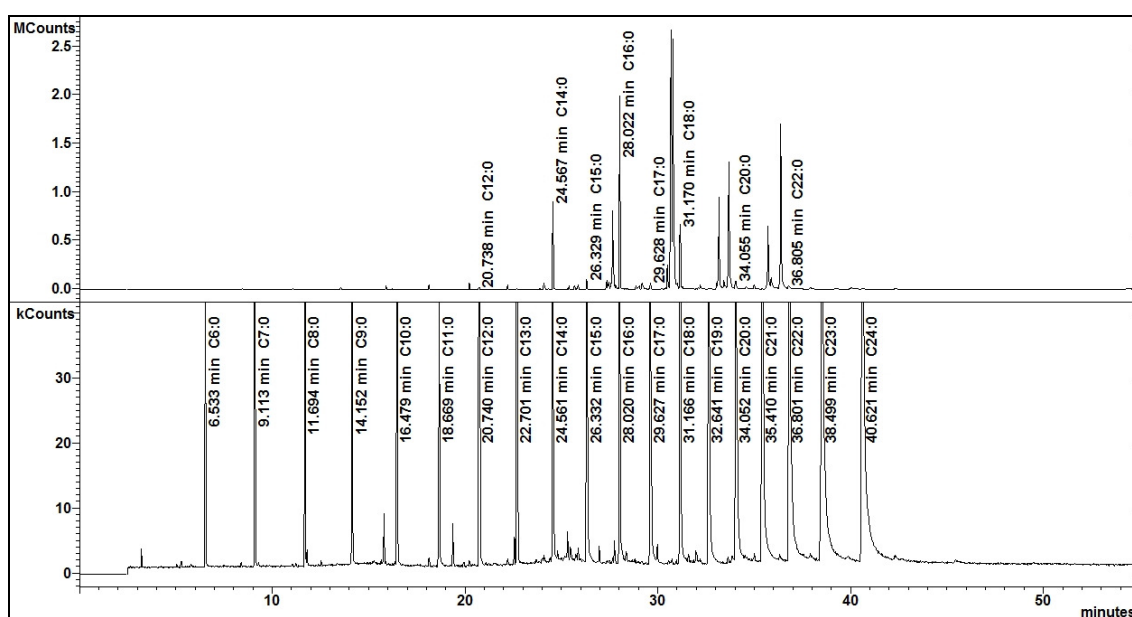


Figura 11. TIC para a amostra OPRE (superior) e padrão de *FAMES* (inferior).

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 _{6:0} |
| 2 | 9.113 | Hepatnóico | C _{7:0} |
| 3 | 11.694 | Caprílico | C _{8:0} |
| 4 | 14.152 | Nonanóico | C _{9:0} |
| 5 | 16.479 | Cáprico | C _{10:0} |
| 6 | 18.669 | Undecanóico | C _{11:0} |
| 7 | 20.740 | Láurico | C _{12:0} |
| 8 | 22.701 | Tridecanóico | C _{13:0} |
| 9 | 24.561 | Merístico | C _{14:0} |
| 10 | 26.332 | Pentadecanóico | C _{15:0} |
| 11 | 28.020 | Palmítico | C _{16:0} |
| 12 | 29.627 | Heptadecanóico | C _{17:0} |
| 13 | 31.166 | Esteárico | C _{18:0} |
| 14 | 32.641 | Nonadecanóico | C _{19:0} |
| 15 | 34.052 | Araquidônico | C _{20:0} |
| 16 | 35.410 | Heneicosanóico | C _{21:0} |
| 17 | 36.801 | Behênico | C _{22:0} |
| 18 | 38.499 | Tricosanóico | C _{23:0} |
| 19 | 40.621 | Lignocérico | C _{24:0} |

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_{14:0}, C_{15:0}, C_{16:0}, C_{17:0}, C_{18:0}, C_{20:0} e C_{22:0}, representados na Figura 12 (ampliação da região do cromatograma entre os *FAMES* C_{14:0} e C_{23:0}). Na faixa que compreende os *FAMES* C_{17:0} a C_{18:0}, apresenta-se a maior concentração de compostos no Óleo de Peixe Residual Esterificado.

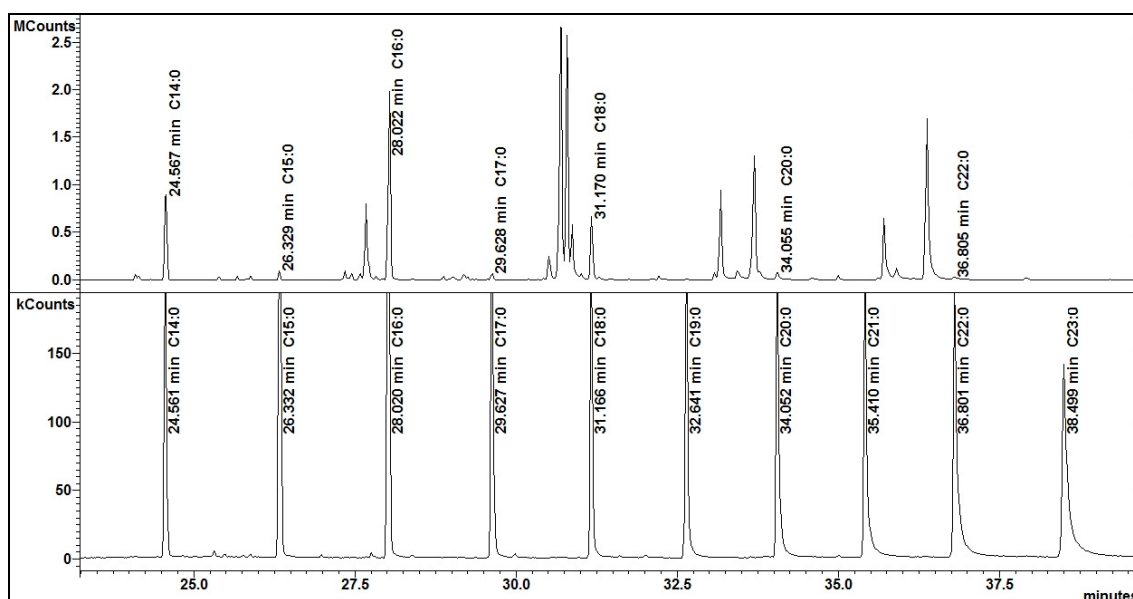


Figura 12. Ampliação do TIC na faixa entre C_{14:0} e C_{23:0}.

A identificação dos demais *FAMES* do OPRE, foi realizada através da análise dos espectros de massas e a comparação com a Espectroteca *NIST* 02[®] (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.

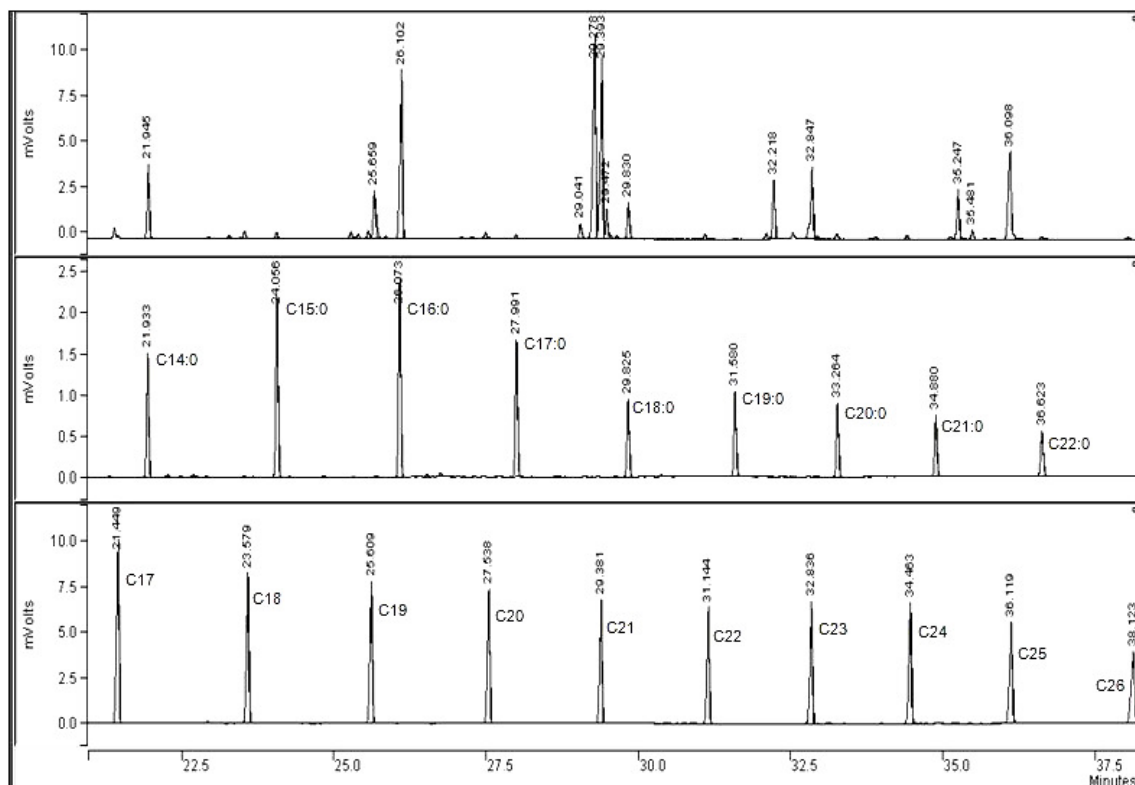


Figura 13. Região ampliada do cromatograma da amostra de Óleo de Peixe Residual Esterificado (OPRE) (superior), *FAMES* (centro) e n-alcenos (inferior), obtidos por CG-DIC.

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 _{14:0} | 21.945 | 1723 | 6,02 | 24.567 | 1726 | 4,93 |
| 2 | C _{16:1} | 25.659 | 1903 | 4,38 | 27.669 | 1905 | 5,11 |
| 3 | C _{16:0} | 26.102 | 1926 | 15,87 | 28.035 | 1928 | 11,89 |
| 4 | C _{18:4} +C _{18:0 ramificado} | 29.041 | 2082 | 1,49 | 30.513 | 2085 | 1,56 |
| 5 | C _{18:2} | 29.278 | 2095 | 20,96 | 30.699 | 2097 | 18,34 |
| 6 | C _{18:1} | 29.393 | 2101 | 17,29 | 30.793 | 2103 | 15,59 |
| 7 | C _{18:1} | 29.472 | 2105 | 2,43 | 30.868 | 2108 | 3,76 |
| 8 | C _{18:0} | 29.830 | 2126 | 3,06 | 31.170 | 2129 | 3,85 |
| 9 | C _{20:5} | 32.218 | 2263 | 5,11 | 33.173 | 2267 | 6,11 |
| 10 | C _{20:1} | 32.847 | 2301 | 7,59 | 33.695 | 2304 | 9,76 |
| 11 | C _{22:6} | 35.247 | 2448 | 4,53 | 35.708 | 2452 | 4,68 |

| | | | | | | | |
|-------|-------------------|--------|------|--------|--------|------|--------|
| 12 | C _{22:5} | 35.481 | 2462 | 0,85 | 35.898 | 2466 | 1,37 |
| 13 | C _{22:1} | 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 CO₂, 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).

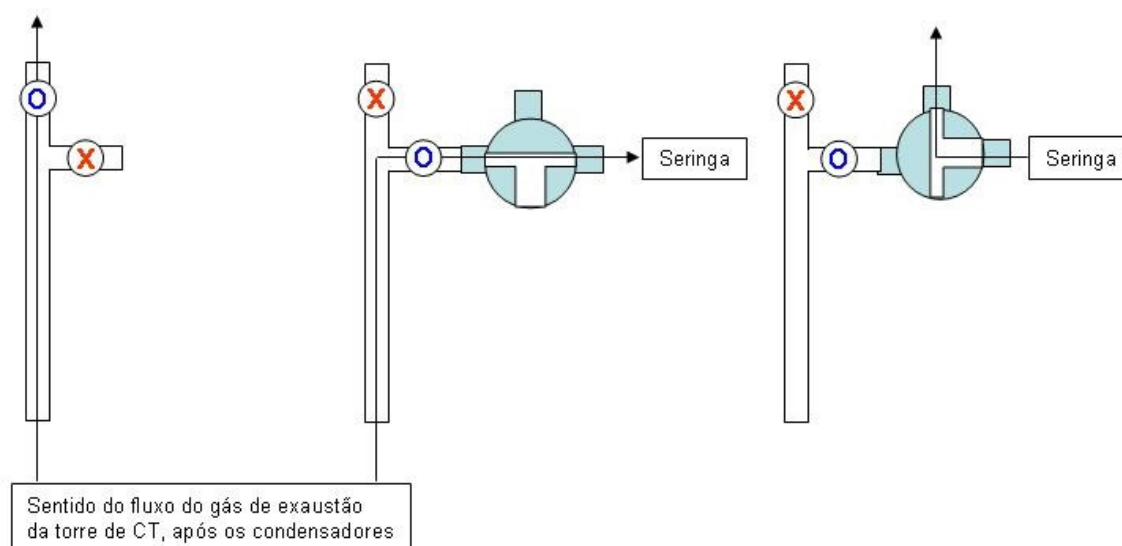


Figura 14. Diagrama para amostragem de gases da torre de craqueamento.

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 .

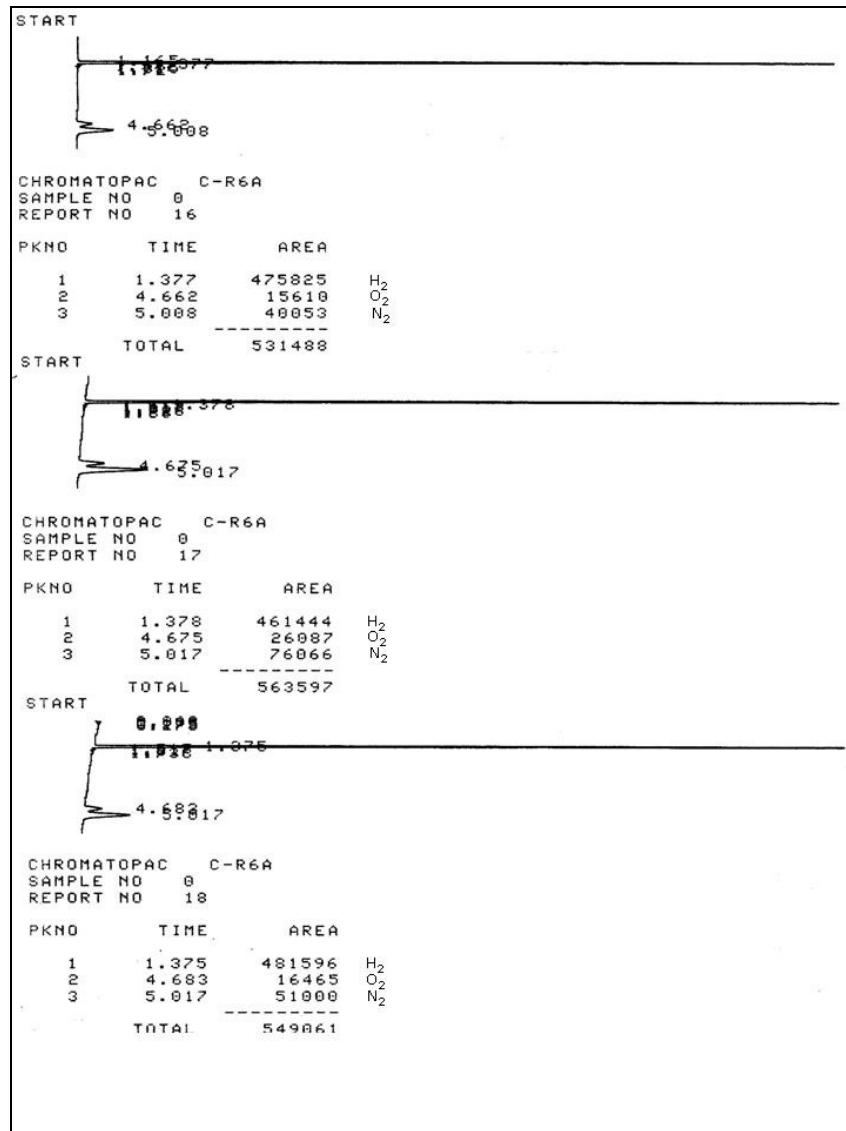


Figura 15. Cromatograma das amostras AMT1 (superior), AMT2 (centro) e AMT3 (inferior), para determinação de H₂, O₂ e N₂.

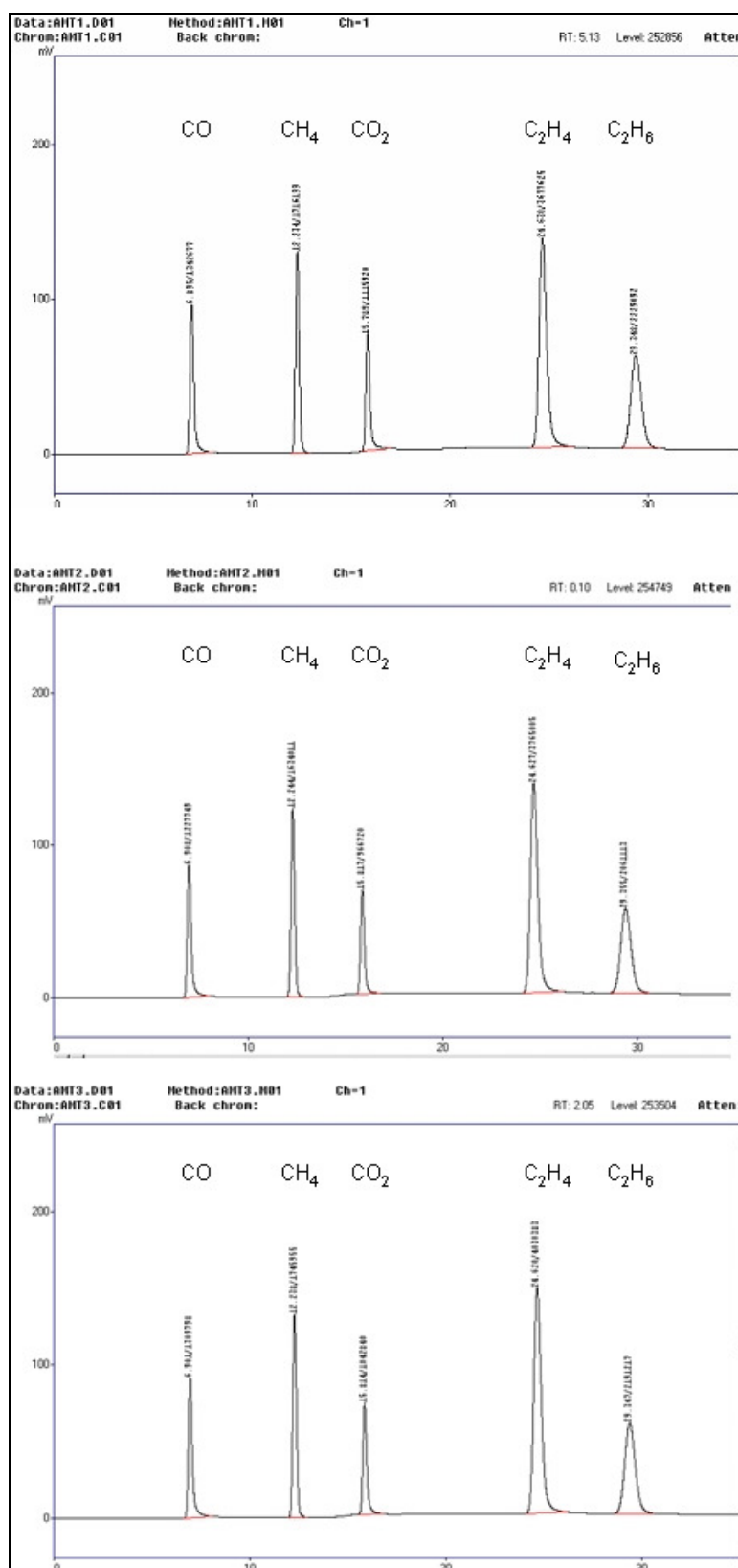


Figura 16. Cromatograma das amostras AMT1, AMT2 e AMT3, para determinação de CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆.

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

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.

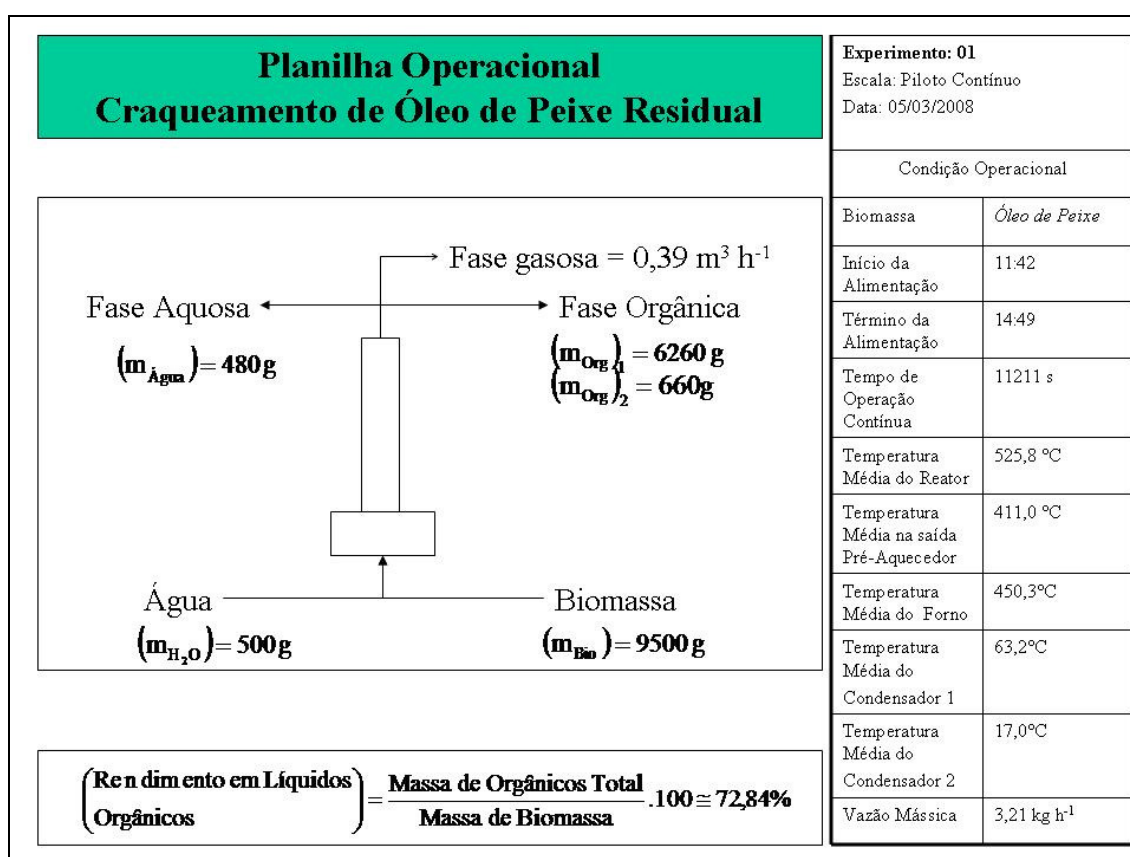


Figura 17. Esquema do balanço de massa para o processo de Craqueamento Térmico do Óleo de Peixe Residual.

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 m³ 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 ⁻¹) | Massa (g) |
|---------------------------------|-------|------------|---------|---|-----------|
| H ₂ | 4,73 | 57,23 | 2,34 | 2,00 | 4,68 |
| O ₂ | 1,94 | 23,47 | 0,96 | 32,00 | 30,74 |
| N ₂ | 5,57 | 67,40 | 2,76 | 28,00 | 77,23 |
| CO | 12,94 | 156,57 | 6,41 | 28,00 | 179,41 |
| CH ₄ | 15,29 | 185,01 | 7,57 | 16,00 | 121,14 |
| CO ₂ | 10,42 | 126,08 | 5,16 | 44,00 | 227,03 |
| C ₂ H ₄ | 22,94 | 277,57 | 11,36 | 28,00 | 318,06 |
| C ₂ H ₆ | 8,64 | 104,54 | 4,28 | 30,00 | 128,35 |
| C ₃ – C ₄ | 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⁻³.

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 ⁻¹) |
| Índice de Acidez | 131 | mg KOH g ⁻¹ |
| Índice de Iodo | 64 | cg I ₂ g ⁻¹ |
| Massa Específica | 896,5 | kg m ⁻³ |
| Teor de Enxofre | 0,0134 (134) | % (mg kg ⁻¹) |

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 I₂ g⁻¹. 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 ^1H E ^{13}C

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

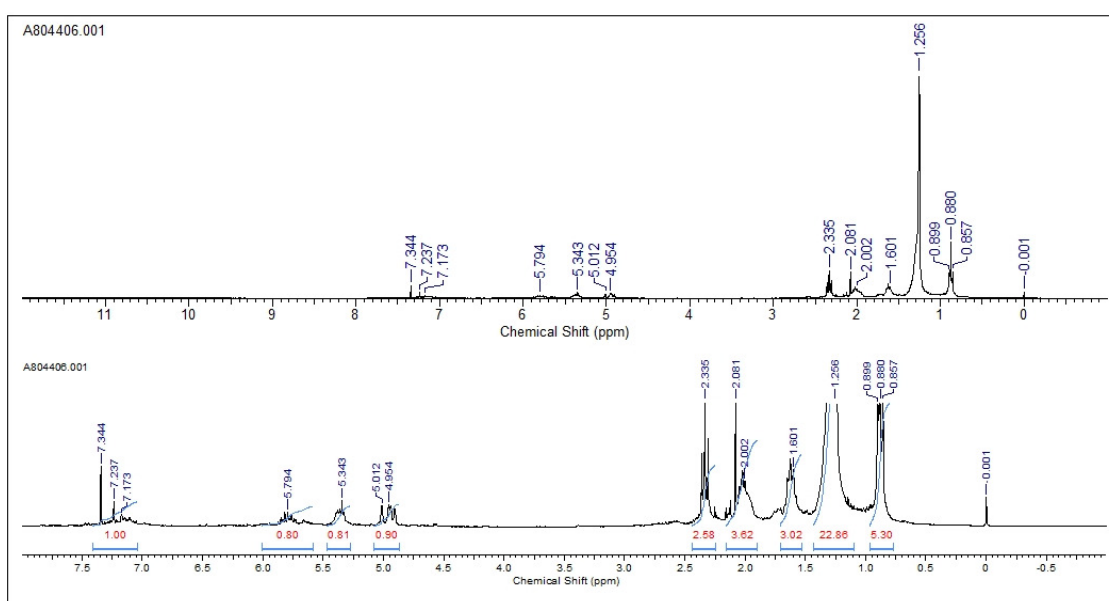


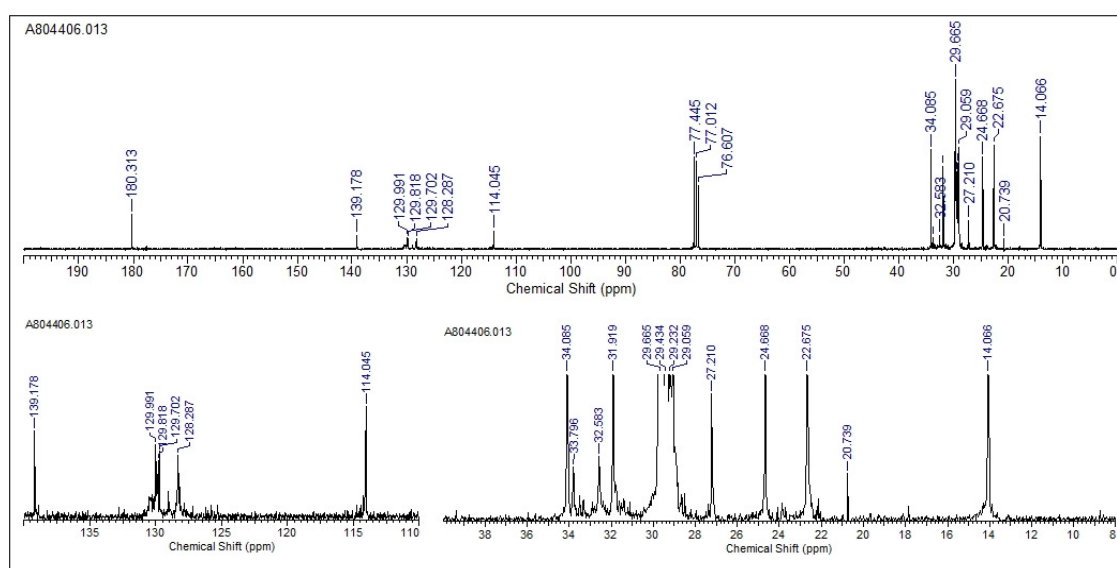
Figura 18. Espectro de RMN ^1H para o Bio-óleo Bruto.

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 ^1H 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 |
| Olefinicos (-HC=CH-) | 5,0-6,5 | 6,14 |
| CH ₂ , ligado a -C=C | | |
| CH ₃ , ligados a -Ph | 2,0-2,5 | 6,31 |
| CH ₃ , CH ₂ e CH, ligados a -(C=O)OR; -(C=O)OH; -(C=O)H | | |
| CH, ligado a -C-C=C | | |
| CH, ligados a -C-CH ₂ | 1,5-2,0 | 16,23 |
| CH ₃ , ligado a -C=C | | |
| CH ₂ e CH, ligados a -CH ₂ R | | |
| CH ₂ , ligados a -C-CH ₂ | 1,0-1,5 | 55,91 |
| CH ₂ , ligado a -C-C=C | | |
| CH ₃ , ligado a -CH ₂ -R | | |
| CH ₃ , ligado a -C-CH ₂ | 0,5-1,0 | 12,96 |
| CH ₃ , 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}C . O espectro e as respectivas ampliações estão demonstrados na Figura 19, abaixo.

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

Através dos deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN ^{13}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}C para o Bio-óleo Bruto.

| Tipos de Carbonos | Deslocamento Químico (ppm) |
|--|----------------------------|
| -CH ₃ , terminal, alcano saturado, não ramificado na posição α | 10-20 |
| -CH ₃ , terminal, alcano saturado, ramificado na posição α | 20-30 |
| -CH ₂ -, alicíclicos | |
| -CH, -C, acíclicos | 30-40 |
| Clorofórmio, d_1 – solvente | 75-78 |
| =CH ₂ , alceno terminal | 114 |
| Aromáticos | 127-130 |
| -C=CH ₂ , 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 ^1H e ^{13}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 ⁻¹) |
| Índice de Acidez | 107 | --- | mg KOH g ⁻¹ |
| Índice de Iodo | 98 | --- | cg I ₂ g ⁻¹ |
| Pressão de Vapor | 24,3 | Máx. 69,0 | kPa |
| Massa Específica | 835,9 | anotar | kg m ⁻³ |
| Teor de Enxofre | 0,0148 (148) | Máx. 0,1 (1.000) | % (mg kg ⁻¹) |

* 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 C₄ a C₁₀ (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.

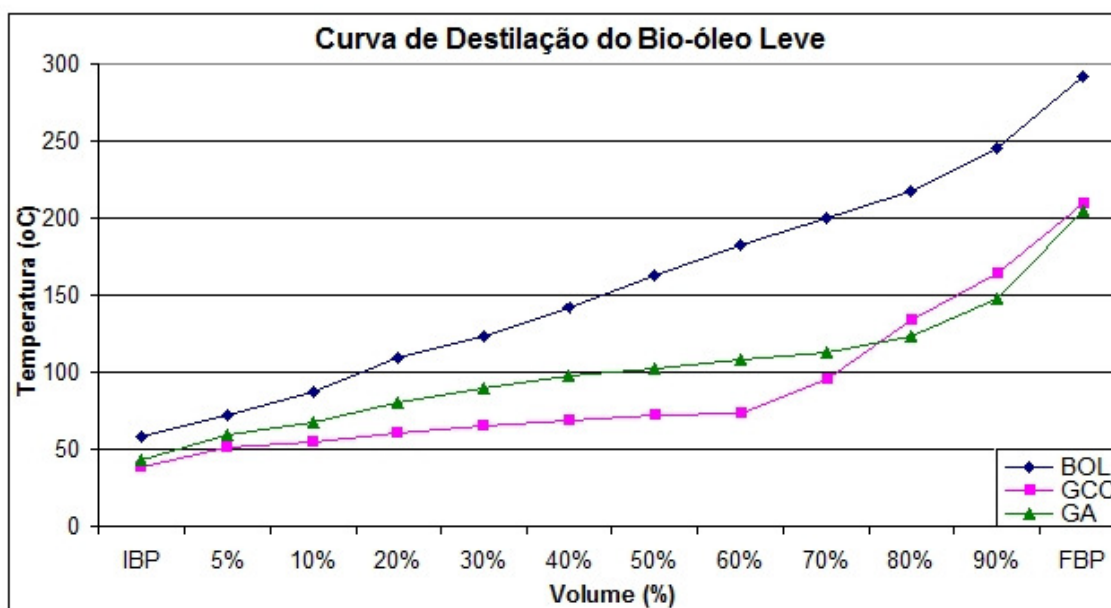


Figura 20. Curva de destilação para o Bio-óleo Leve (BOL), Gasolina C Comum (GCC) e Gasolina A (GA).

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 ΔT 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.

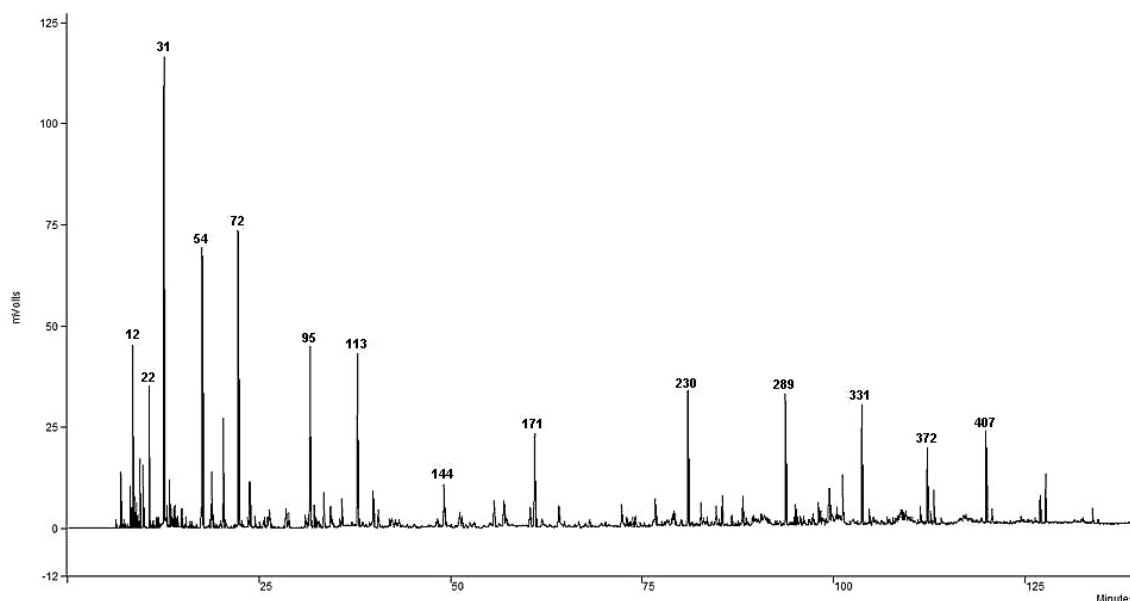


Figura 21. Cromatograma da amostra do BOL obtido pelo método PIONA.

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.

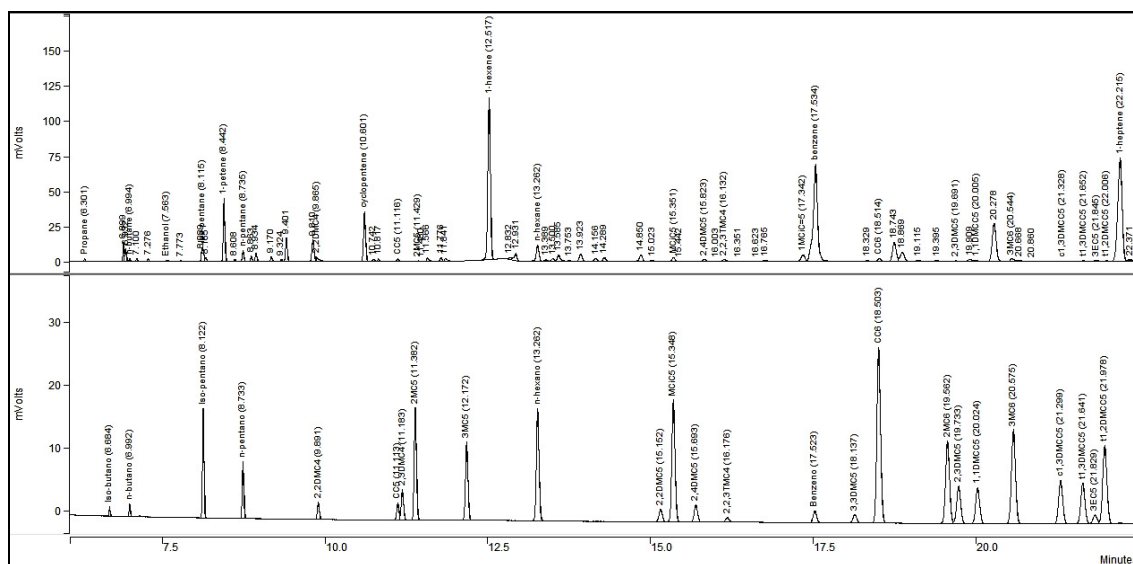


Figura 22. Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 1).

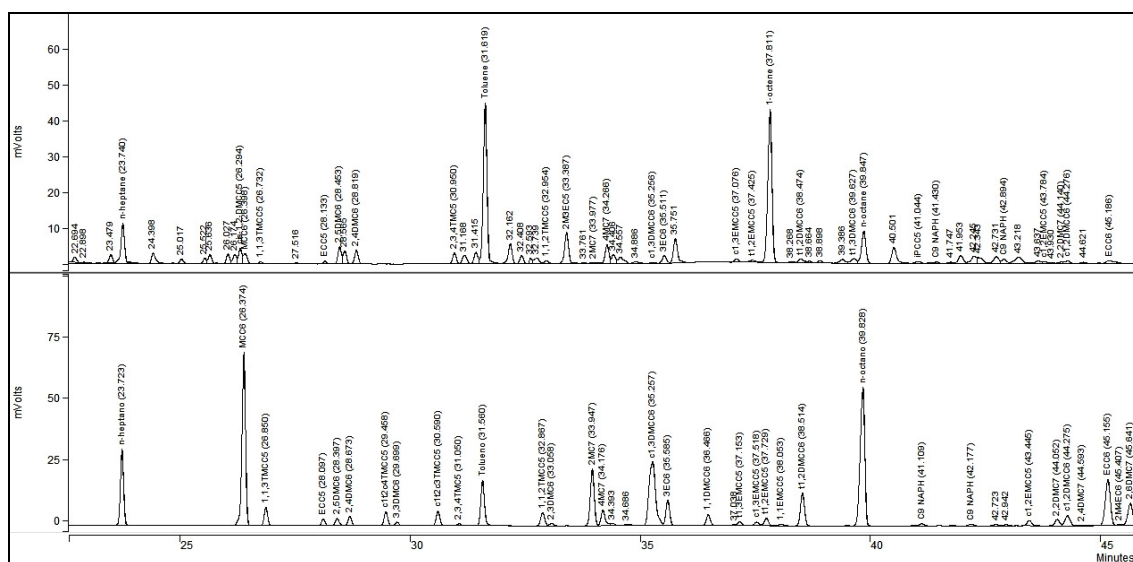


Figura 23. Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 2).

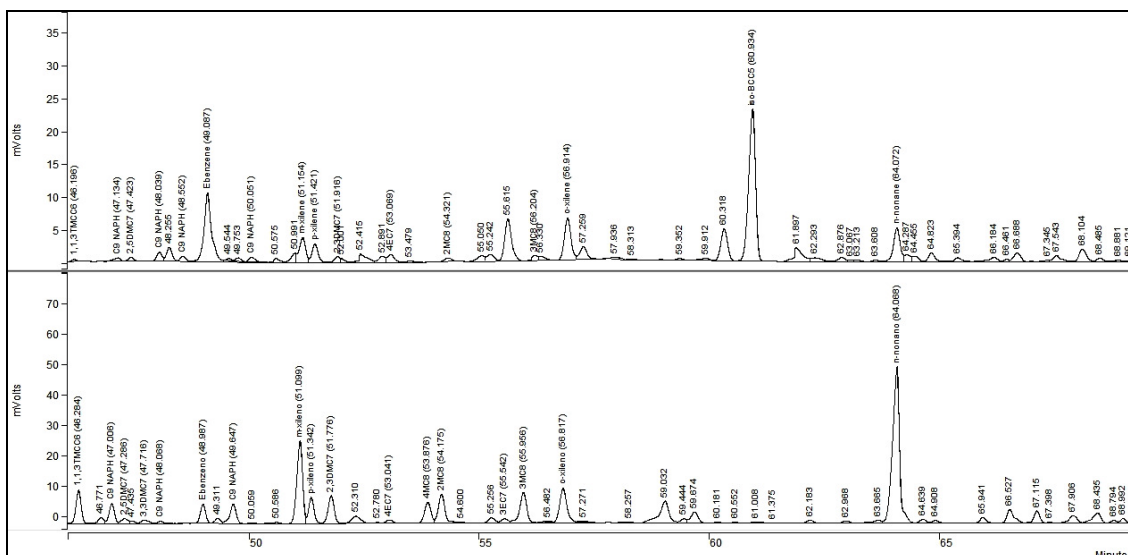


Figura 24. Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 3).

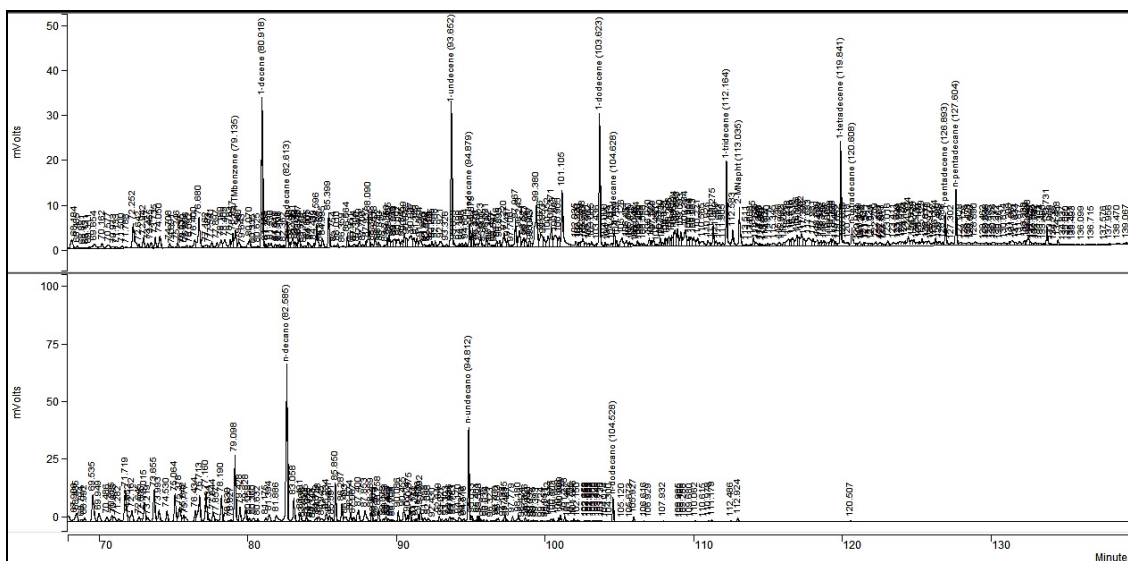


Figura 25. Expansão do cromatograma PIONA para a amostra de Bio-óleo Leve (superior) x Padrão de Nafta (inferior) (parte 4).

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 ₄ ? | 0,06 | 0,08 |
| 10 | 8,115 | 464,37 | isopentano | 0,26 | 0,32 |
| 11 | 8,165 | 467,29 | C ₄ ? | 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 ₅ ? | 0,37 | 0,47 |
| 20 | 9,810 | 523,75 | C ₅ ? | 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 ₅ ? | 0,01 | 0,02 |
| 28 | 11,566 | 562,55 | C ₅ ? | 0,08 | 0,10 |
| 29 | 11,776 | 567,17 | C ₅ ? | 0,07 | 0,09 |
| 30 | 11,841 | 568,62 | C ₅ ? | 0,08 | 0,10 |
| 31 | 12,517 | 583,56 | 1-hexeno | 3,69 | 4,16 |
| 32 | 12,832 | 590,51 | C ₅ ? | 0,04 | 0,05 |
| 33 | 12,931 | 592,70 | C ₅ ? | 0,17 | 0,21 |
| 34 | 13,262 | 600,00 | n-hexano | 0,41 | 0,48 |
| 35 | 13,389 | 601,20 | olefina C ₆ ? | 0,03 | 0,03 |
| 36 | 13,500 | 602,24 | olefina C ₆ ? | 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 ₆ ? | 0,20 | 0,22 |
| 40 | 14,156 | 608,41 | C ₆ ? | 0,08 | 0,09 |
| 41 | 14,289 | 609,66 | cis-2-hexeno | 0,10 | 0,11 |
| 42 | 14,850 | 614,93 | olefina C ₆ ? | 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 ₆ ? | 0,02 | 0,02 |
| 48 | 16,132 | 626,99 | 2,2,3-trimetilbutano | 0,07 | 0,07 |
| 49 | 16,351 | 629,04 | C ₆ ? | 0,01 | 0,02 |

| | | | | | |
|-----|--------|--------|-------------------------------|------|------|
| 50 | 16,623 | 631,60 | C ₆ ? | 0,01 | 0,02 |
| 51 | 16,765 | 632,94 | C ₆ ? | 0,05 | 0,05 |
| 52 | 17,342 | 638,36 | olefina C ₆ ? | 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 ₆ ? | 0,04 | 0,05 |
| 56 | 18,514 | 649,61 | ciclohexano | 0,09 | 0,09 |
| 57 | 18,743 | 651,82 | olefina C ₇ ? | 0,65 | 0,72 |
| 58 | 18,869 | 653,04 | C ₆ ? | 0,36 | 0,42 |
| 59 | 19,115 | 655,41 | olefina C ₇ ? | 0,06 | 0,07 |
| 60 | 19,395 | 658,11 | olefina C ₇ ? | 0,04 | 0,05 |
| 61 | 19,691 | 660,96 | 2,3-dimetilpentano | 0,02 | 0,03 |
| 62 | 19,909 | 663,06 | C ₆ ? | 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 ₆ ? | 0,05 | 0,06 |
| 67 | 20,860 | 672,23 | C ₆ ? | 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 ₆ ? | 0,03 | 0,04 |
| 74 | 22,694 | 689,91 | C ₆ ? | 0,10 | 0,11 |
| 75 | 22,898 | 691,88 | C ₆ ? | 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 ₇ ? | 0,15 | 0,17 |
| 82 | 26,027 | 714,12 | C ₇ ? | 0,16 | 0,18 |
| 83 | 26,174 | 715,03 | C ₇ ? | 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 ₇ ? | 0,03 | 0,04 |
| 87 | 27,516 | 723,31 | C ₇ ? | 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 ₇ ? | 0,19 | 0,22 |
| 93 | 31,168 | 745,86 | 2,3,4-trimetilpentano | 0,19 | 0,21 |
| 94 | 31,415 | 747,38 | C ₇ ? | 0,22 | 0,25 |
| 95 | 31,619 | 748,64 | tolueno | 2,95 | 2,43 |
| 96 | 32,162 | 752,03 | C ₇ ? | 0,39 | 0,44 |
| 97 | 32,408 | 753,56 | C ₇ ? | 0,15 | 0,17 |
| 98 | 32,593 | 754,72 | C ₇ ? | 0,08 | 0,09 |
| 99 | 32,739 | 755,63 | C ₇ ? | 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 ₇ ? | 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 ₈ ? | 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 ₇ ? | 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 ₇ ? | 0,04 | 0,04 |
| 117 | 38,898 | 794,08 | C ₇ ? | 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 ₈ ? | 0,05 | 0,06 |
| 124 | 41,747 | 807,68 | C ₈ ? | 0,03 | 0,04 |
| 125 | 41,953 | 808,51 | cis-2-octeno | 0,20 | 0,21 |
| 126 | 42,245 | 809,69 | nafteno C ₉ ? | 0,21 | 0,21 |
| 127 | 42,343 | 810,09 | C ₈ ? | 0,16 | 0,17 |
| 128 | 42,731 | 811,66 | 2,3,5-trimetilhexano | 0,19 | 0,20 |
| 129 | 42,894 | 812,32 | C ₈ ? | 0,10 | 0,12 |
| 130 | 43,218 | 813,63 | C ₈ ? | 0,25 | 0,27 |
| 131 | 43,637 | 815,32 | 2,2-dimetilheptano | 0,07 | 0,08 |
| 132 | 43,784 | 815,91 | C ₈ ? | 0,04 | 0,04 |
| 133 | 43,930 | 816,50 | C ₈ ? | 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 ₈ ? | 0,13 | 0,14 |
| 142 | 48,255 | 833,99 | nafteno C ₉ ? | 0,22 | 0,21 |
| 143 | 48,552 | 835,19 | C ₈ ? | 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 ₉ ? | 0,08 | 0,08 |
| 148 | 50,575 | 843,40 | 3,3,4-trimetilhexano | 0,06 | 0,06 |
| 149 | 50,991 | 845,08 | C ₈ ? | 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 ₈ ? | 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 ₈ ? | 0,03 | 0,03 |
| 158 | 54,321 | 858,53 | 2-metiloctano | 0,07 | 0,08 |
| 159 | 55,050 | 861,47 | C ₈ ? | 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 ₈ ? | 0,07 | 0,08 |
| 164 | 56,914 | 868,99 | o-xileno | 0,75 | 0,61 |
| 165 | 57,259 | 870,49 | C ₈ ? | 0,25 | 0,27 |
| 166 | 57,936 | 873,42 | C ₈ ? | 0,05 | 0,05 |
| 167 | 58,313 | 875,05 | trimetilhexano | 0,02 | 0,02 |
| 168 | 59,352 | 879,55 | C ₈ ? | 0,03 | 0,03 |
| 169 | 59,912 | 881,98 | C ₈ ? | 0,05 | 0,06 |
| 170 | 60,318 | 883,74 | C ₈ ? | 0,58 | 0,64 |
| 171 | 60,934 | 886,41 | isobutilciclopentano | 2,83 | 2,76 |
| 172 | 61,897 | 890,58 | C ₈ ? | 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 ₈ ? | 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 ₉ ? | 0,11 | 0,12 |
| 180 | 64,455 | 902,07 | C ₉ ? | 0,10 | 0,11 |
| 181 | 64,823 | 904,05 | trans-2-noneno | 0,17 | 0,18 |
| 182 | 65,394 | 907,13 | C ₉ ? | 0,09 | 0,10 |
| 183 | 66,184 | 911,39 | isopropilbenzeno | 0,12 | 0,10 |
| 184 | 66,461 | 912,89 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,04 | 0,04 |
| 191 | 69,121 | 927,23 | C ₉ ? | 0,02 | 0,02 |
| 192 | 69,311 | 928,25 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,06 | 0,06 |
| 197 | 71,133 | 938,09 | C ₉ ? | 0,05 | 0,05 |
| 198 | 71,500 | 940,06 | C ₉ ? | 0,07 | 0,08 |
| 199 | 71,788 | 941,62 | C ₉ ? | 0,04 | 0,04 |
| 200 | 72,252 | 944,12 | n-propilbenzeno | 0,67 | 0,57 |
| 201 | 72,642 | 946,22 | C ₉ ? | 0,08 | 0,08 |
| 202 | 72,942 | 947,84 | C ₉ ? | 0,22 | 0,24 |
| 203 | 73,227 | 949,38 | C ₉ ? | 0,08 | 0,09 |
| 204 | 73,455 | 950,61 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,09 | 0,10 |

| | | | | | |
|-----|--------|---------|-----------------------------------|------|------|
| 208 | 74,891 | 958,35 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,03 | 0,03 |
| 212 | 75,856 | 963,56 | C ₉ ? | 0,04 | 0,05 |
| 213 | 76,092 | 964,83 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,09 | 0,10 |
| 217 | 77,333 | 971,53 | 2-metiloctano | 0,04 | 0,05 |
| 218 | 77,541 | 972,64 | C ₉ ? | 0,14 | 0,15 |
| 219 | 77,897 | 974,57 | 3-etiloctano | 0,14 | 0,15 |
| 220 | 78,160 | 975,98 | C ₉ ? | 0,20 | 0,22 |
| 221 | 78,409 | 977,33 | 3-metilnonano | 0,29 | 0,30 |
| 222 | 78,783 | 979,34 | parafina C ₁₀ ? | 0,17 | 0,18 |
| 223 | 78,957 | 980,28 | parafina C ₁₀ ? | 0,27 | 0,29 |
| 224 | 79,135 | 981,24 | 1,2,4-trimetilbenzeno | 0,37 | 0,31 |
| 225 | 79,360 | 982,46 | C ₉ ? | 0,15 | 0,16 |
| 226 | 79,643 | 983,98 | parafina C ₁₀ ? | 0,04 | 0,04 |
| 227 | 80,070 | 986,28 | parafina C ₁₀ ? | 0,24 | 0,26 |
| 228 | 80,335 | 987,72 | parafina C ₁₀ ? | 0,03 | 0,03 |
| 229 | 80,625 | 989,28 | C ₉ ? | 0,05 | 0,06 |
| 230 | 80,918 | 990,86 | 1-deceno | 2,54 | 2,60 |
| 231 | 81,168 | 992,20 | C ₉ ? | 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 ₉ ? | 0,05 | 0,06 |
| 235 | 81,961 | 996,48 | sec-butilbenzeno | 0,03 | 0,02 |
| 236 | 82,106 | 997,26 | C ₉ ? | 0,06 | 0,07 |
| 237 | 82,362 | 998,64 | C ₉ ? | 0,02 | 0,02 |
| 238 | 82,613 | 1000,00 | n-decano | 0,43 | 0,45 |
| 239 | 82,798 | 1001,51 | parafina C ₁₁ ? | 0,09 | 0,09 |
| 240 | 82,961 | 1002,84 | C ₁₀ ? | 0,20 | 0,21 |
| 241 | 83,142 | 1004,32 | 1,2,3-trimetilbenzeno | 0,10 | 0,08 |
| 242 | 83,318 | 1005,75 | C ₁₀ ? | 0,07 | 0,08 |
| 243 | 83,427 | 1006,64 | C ₁₀ ? | 0,18 | 0,20 |
| 244 | 83,578 | 1007,87 | 1-metil-3-isopropilbenzeno | 0,04 | 0,03 |
| 245 | 83,785 | 1009,56 | C ₁₀ ? | 0,04 | 0,04 |
| 246 | 84,005 | 1011,35 | 1-metil-4-isopropilbenzeno | 0,10 | 0,09 |
| 247 | 84,107 | 1012,18 | C ₁₀ ? | 0,07 | 0,08 |
| 248 | 84,439 | 1014,89 | C ₁₀ ? | 0,08 | 0,09 |
| 249 | 84,596 | 1016,17 | 2,3-dihidroindeno | 0,44 | 0,33 |
| 250 | 84,855 | 1018,28 | C ₁₀ ? | 0,04 | 0,04 |
| 251 | 84,995 | 1019,42 | sec-butilciclohexano | 0,17 | 0,16 |
| 252 | 85,399 | 1022,72 | C ₁₀ ? | 0,59 | 0,62 |
| 253 | 85,754 | 1025,61 | 1-metil-2-isopropilbenzeno | 0,02 | 0,01 |
| 254 | 86,010 | 1027,70 | C ₁₀ ? | 0,06 | 0,07 |
| 255 | 86,359 | 1030,54 | n-butilciclohexano | 0,05 | 0,05 |
| 256 | 86,664 | 1033,03 | C ₁₀ ? | 0,21 | 0,23 |
| 257 | 86,951 | 1035,36 | C ₁₀ ? | 0,02 | 0,02 |
| 258 | 87,114 | 1036,69 | 1,3-dietilbenzeno | 0,08 | 0,07 |
| 259 | 87,300 | 1038,21 | C ₁₀ ? | 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 ₁₀ ? | 0,09 | 0,09 |
| 267 | 88,840 | 1050,77 | C ₁₀ ? | 0,05 | 0,05 |
| 268 | 89,215 | 1053,82 | C ₁₀ ? | 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 ₁₁ ? | 0,22 | 0,23 |
| 271 | 89,753 | 1058,21 | aromático C ₁₀ ? | 0,23 | 0,19 |
| 272 | 89,849 | 1058,99 | C ₁₀ ? | 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 ₁₁ ? | 0,17 | 0,18 |
| 275 | 90,509 | 1064,38 | C ₁₀ ? | 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 ₁₁ ? | 0,50 | 0,52 |
| 278 | 91,145 | 1069,56 | C ₁₀ ? | 0,22 | 0,24 |
| 279 | 91,343 | 1071,07 | C ₁₀ ? | 0,17 | 0,18 |
| 280 | 91,564 | 1072,98 | 1,2-dimetil-4-etilbenzeno | 0,25 | 0,21 |
| 281 | 91,823 | 1075,08 | C ₁₀ ? | 0,05 | 0,05 |
| 282 | 91,920 | 1075,88 | C ₁₀ ? | 0,03 | 0,03 |
| 283 | 92,074 | 1077,13 | 1,3-dimetil-2-etilbenzeno | 0,03 | 0,02 |
| 284 | 92,199 | 1078,15 | C ₁₀ ? | 0,04 | 0,05 |
| 285 | 92,345 | 1079,34 | C ₁₀ ? | 0,10 | 0,10 |
| 286 | 92,568 | 1081,16 | parafina C ₁₁ ? | 0,11 | 0,11 |
| 287 | 92,921 | 1084,04 | C ₁₀ ? | 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 ₁₀ ? | 0,06 | 0,06 |
| 292 | 94,366 | 1095,82 | C ₁₀ ? | 0,05 | 0,05 |
| 293 | 94,604 | 1097,76 | C ₁₀ ? | 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 ₁₁ ? | 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 ₁₁ ? | 0,03 | 0,04 |
| 300 | 96,031 | 1111,81 | C ₁₁ ? | 0,18 | 0,18 |
| 301 | 96,182 | 1113,37 | C ₁₁ ? | 0,10 | 0,10 |
| 302 | 96,457 | 1116,19 | C ₁₁ ? | 0,03 | 0,04 |
| 303 | 96,547 | 1117,11 | C ₁₁ ? | 0,02 | 0,02 |
| 304 | 96,716 | 1118,85 | 1-terc-butil-2-metilbenzeno | 0,13 | 0,11 |
| 305 | 96,895 | 1120,68 | C ₁₁ ? | 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 ₁₁ ? | 0,12 | 0,10 |
| 308 | 97,700 | 1128,94 | 1-metil-3-n-butilbenzeno | 0,03 | 0,03 |
| 309 | 97,967 | 1131,68 | C ₁₁ ? | 0,46 | 0,48 |
| 310 | 98,243 | 1134,51 | 1,3-di-isopropilbenzeno | 0,41 | 0,35 |
| 311 | 98,521 | 1137,36 | C ₁₁ ? | 0,22 | 0,23 |
| 312 | 98,657 | 1138,75 | C ₁₁ ? | 0,15 | 0,16 |
| 313 | 98,927 | 1141,53 | C ₁₁ ? | 0,12 | 0,13 |

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

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

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

| | | | | | |
|-----|---------|---------|-------------------|--------|--------|
| 473 | 134,837 | 1509,89 | C ₁₅ ? | 0,02 | 0,02 |
| 474 | 135,080 | 1512,38 | C ₁₅ ? | 0,01 | 0,02 |
| 475 | 135,357 | 1515,21 | C ₁₅ ? | 0,02 | 0,02 |
| 476 | 135,493 | 1516,61 | C ₁₅ ? | 0,01 | 0,01 |
| 477 | 136,099 | 1522,82 | C ₁₅ ? | 0,02 | 0,02 |
| 478 | 136,715 | 1529,14 | C ₁₅ ? | 0,02 | 0,02 |
| 479 | 137,576 | 1537,98 | C ₁₅ ? | 0,01 | 0,02 |
| 480 | 137,956 | 1541,88 | C ₁₅ ? | 0,02 | 0,02 |
| 481 | 138,470 | 1547,14 | C ₁₅ ? | 0,04 | 0,04 |
| 482 | 139,067 | 1553,27 | C ₁₅ ? | 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 ₇ | 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 ₈ | 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 ₁₀ | 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.

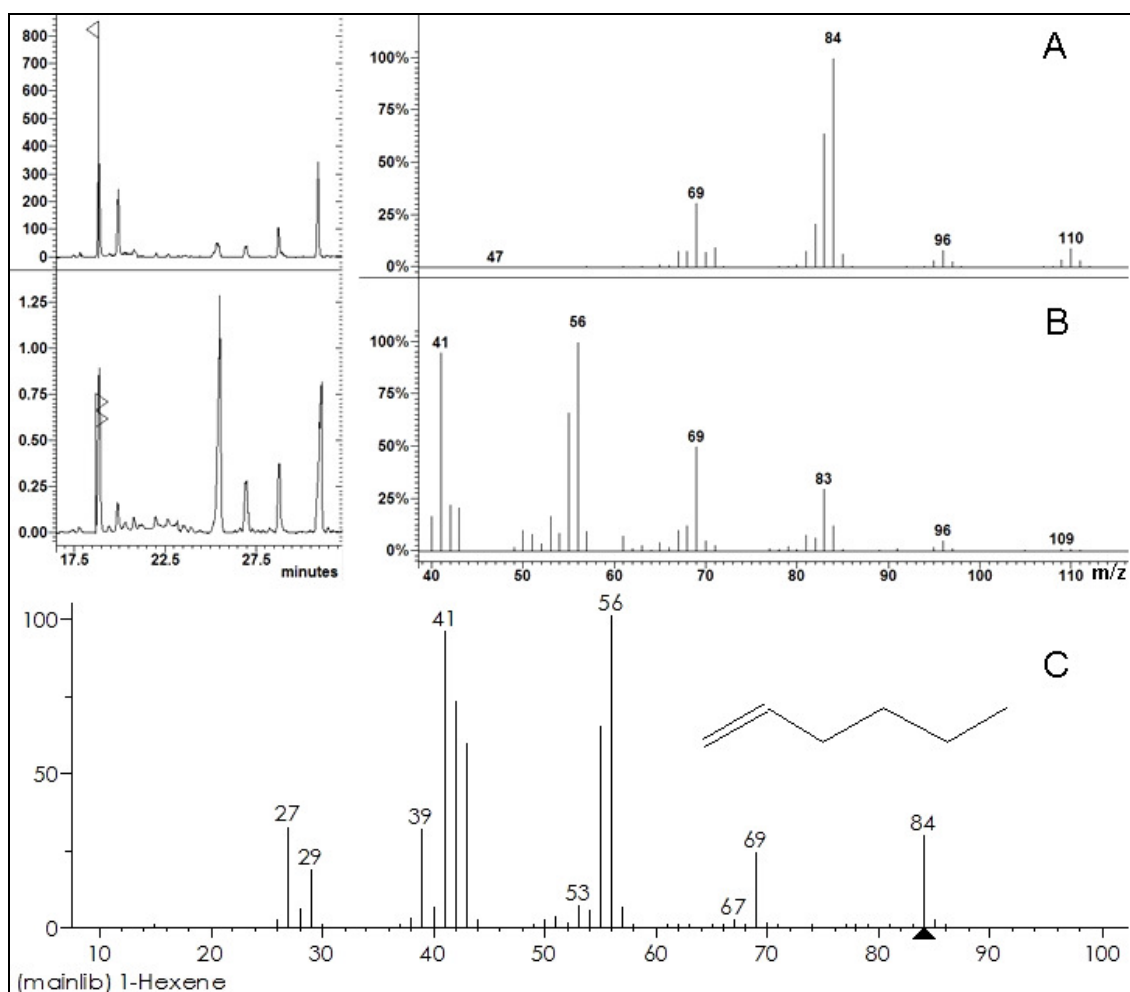


Figura 26. CG-EM/IQ/IE para confirmação do 1-Hexeno (Pico 31).

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).

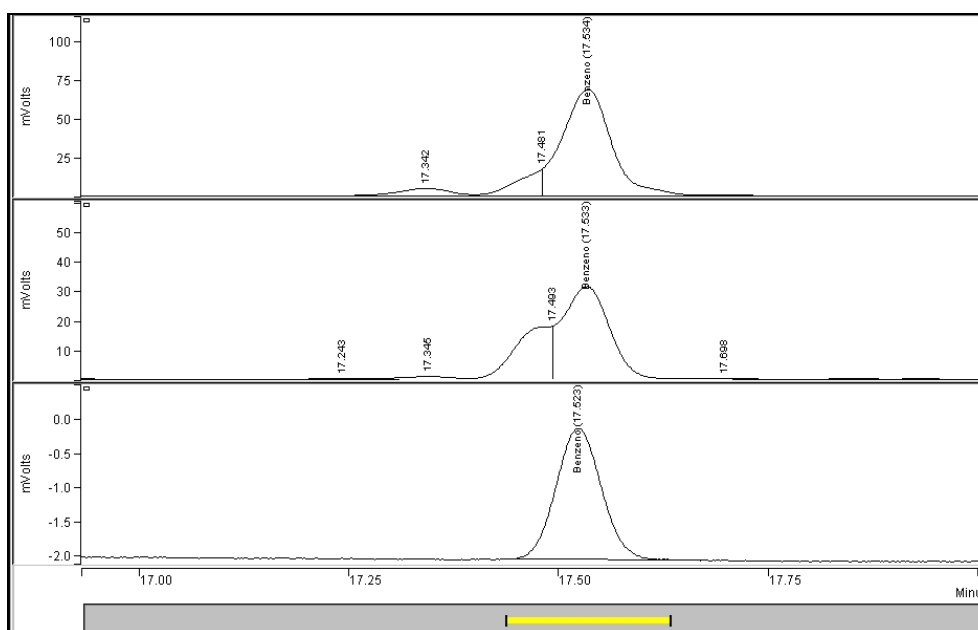


Figura 27. Ampliação do cromatograma (CG-DIC/PIONA) para a região do Benzeno nas amostras do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).

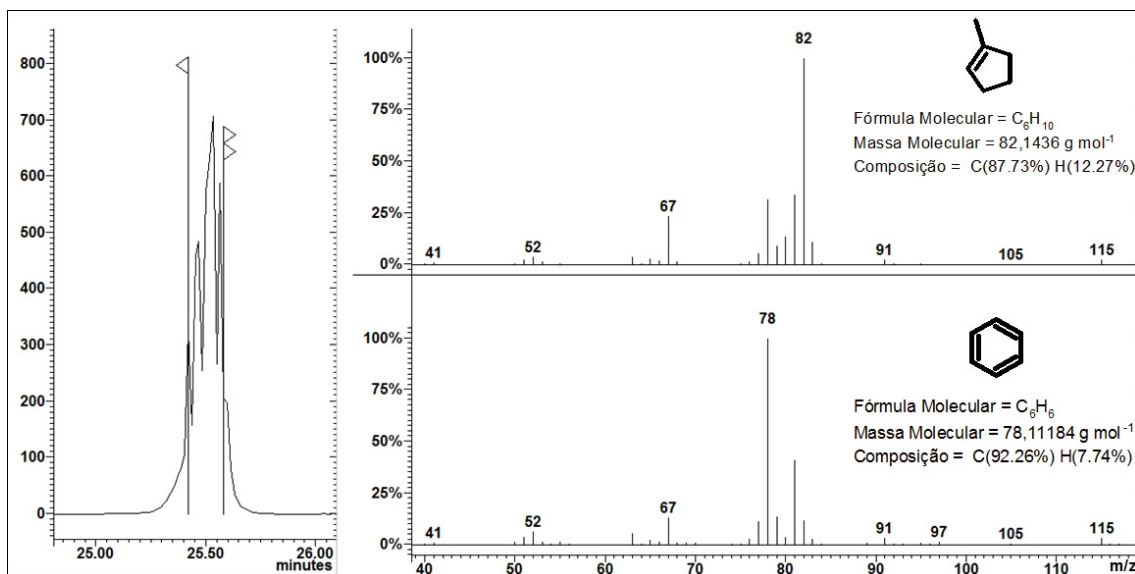


Figura 28. A esquerda: ampliação do cromatograma de íons totais na região do Benzeno; A direita: Espectro de Massas dos compostos na amostra: Benzeno (superior) e 1-metil-ciclopenteno (inferior).

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.

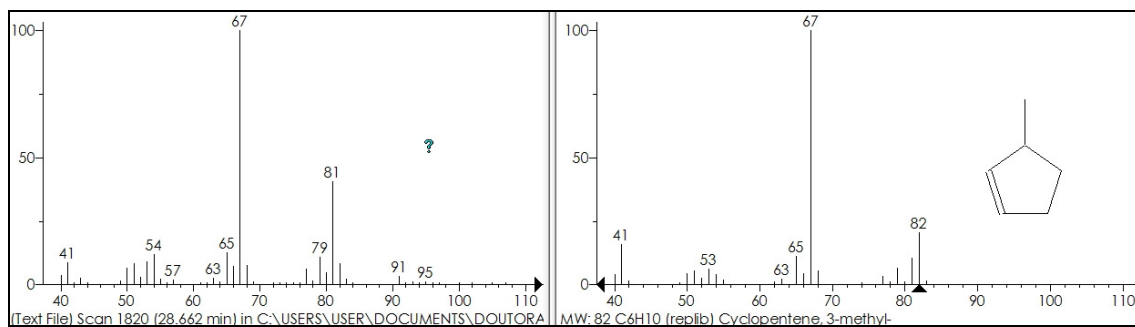


Figura 29. Espectro de Massas do Pico 64 (esquerdo) e da Espectroteca *NIST* 02 (direito).

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.

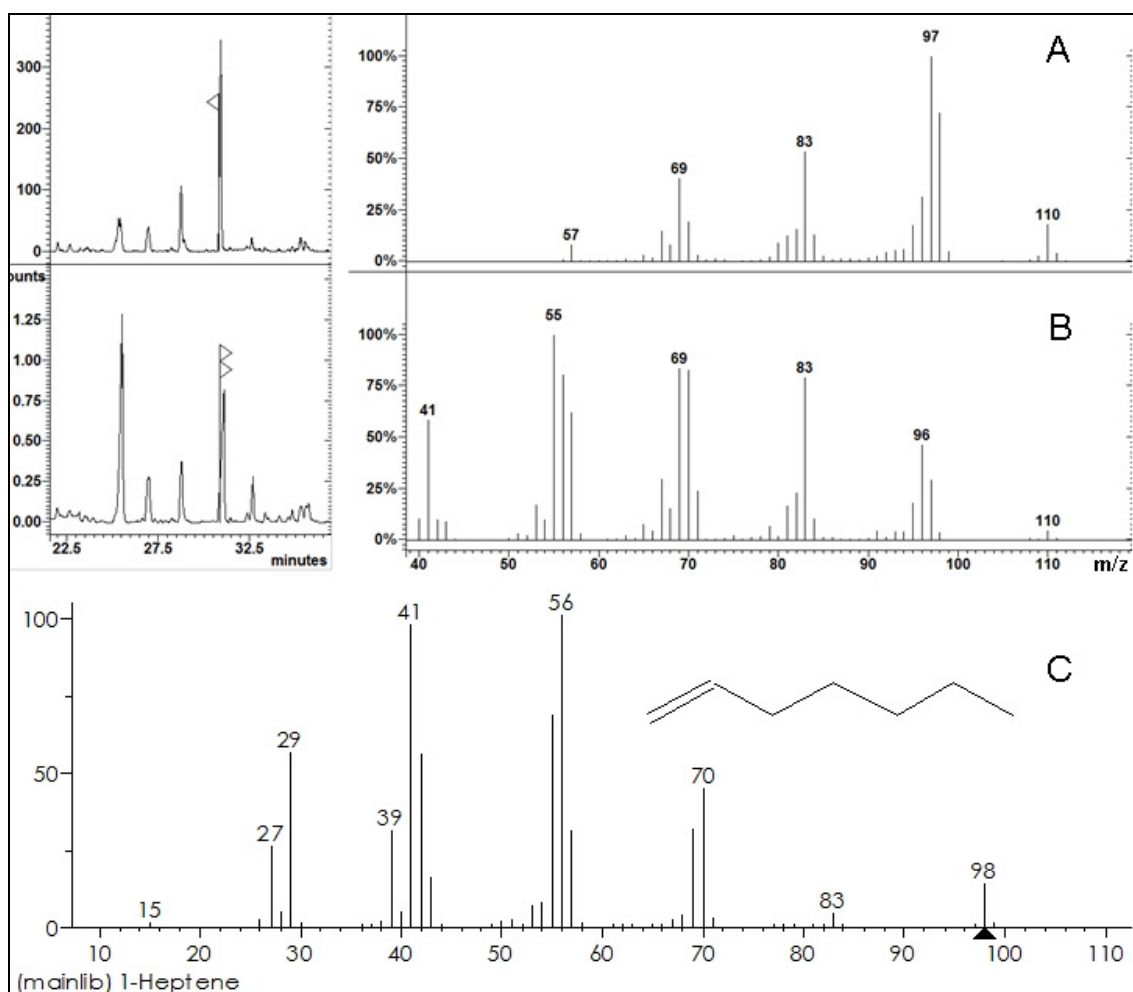


Figura 30. CG-EM/IQ/IE para confirmação da identificação do 1-hepteno (Pico 72).

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

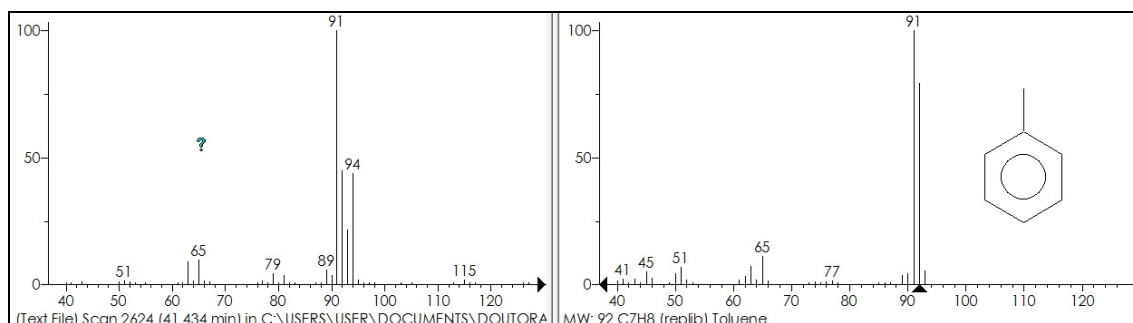


Figura 31. Espectro de Massas do Pico 95 (esquerdo) e da Espectroteca *NIST* 02 (direito).

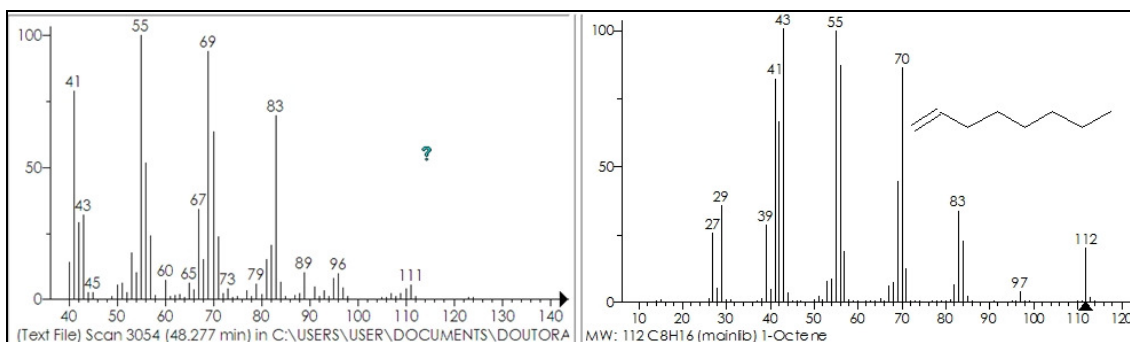


Figura 32. Espectro de Massas do Pico 113 e do 1-Octeno da Espectroteca *NIST 02* (direito).

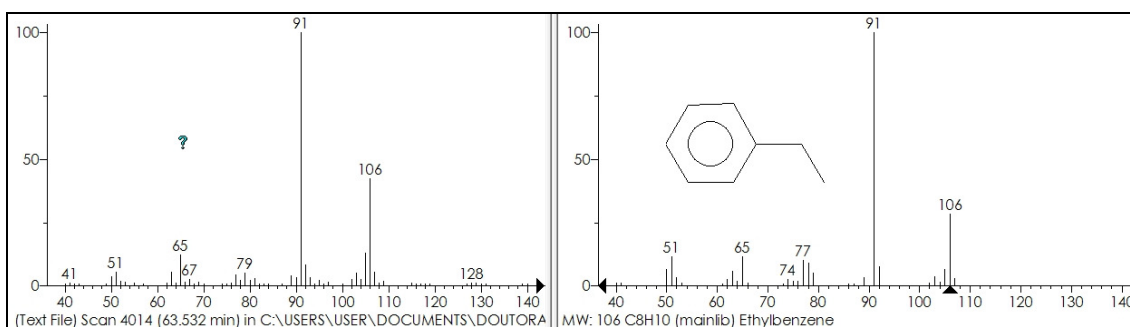


Figura 33. Espectro de Massas do Pico 144 e do Etilbenzeno da Espectroteca *NIST 02* (direito).

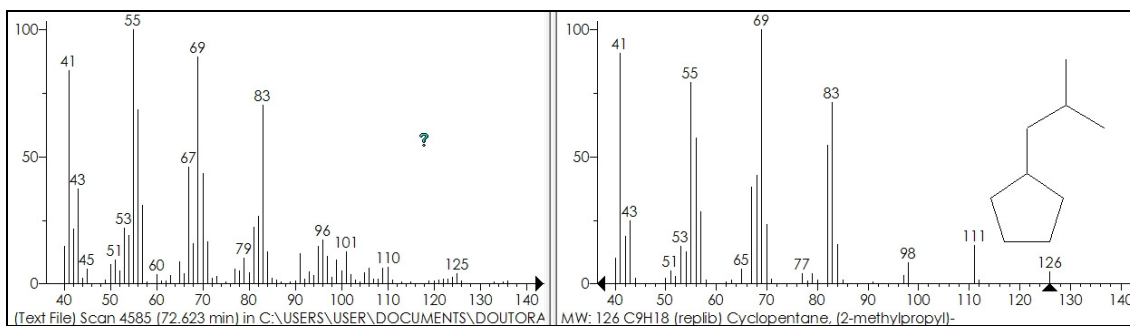


Figura 34. Espectro de Massas do Pico 171 e do Isobutilciclopentano da Espectroteca *NIST 02* (direito).

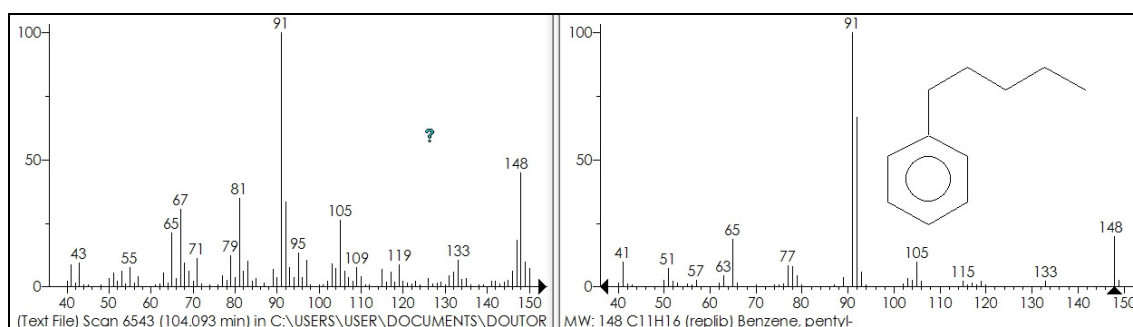


Figura 35. Espectro de Massas do Pico 315 e do Pentilbenzeno da Espectroteca *NIST 02* (direito).

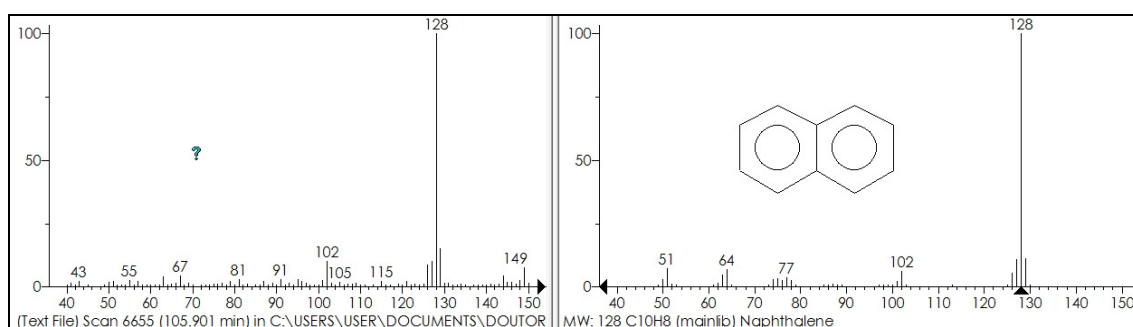


Figura 36. Espectro de Massas do Pico 322 e do Naftaleno da Espectroteca *NIST 02* (direito).

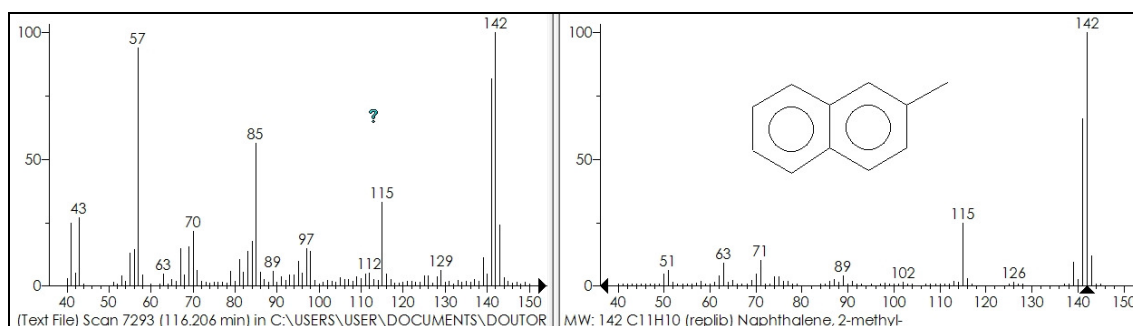


Figura 37. Espectro de Massas do Pico 374 e do 2-metil-naftaleno da Espectroteca *NIST 02* (direito).

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.

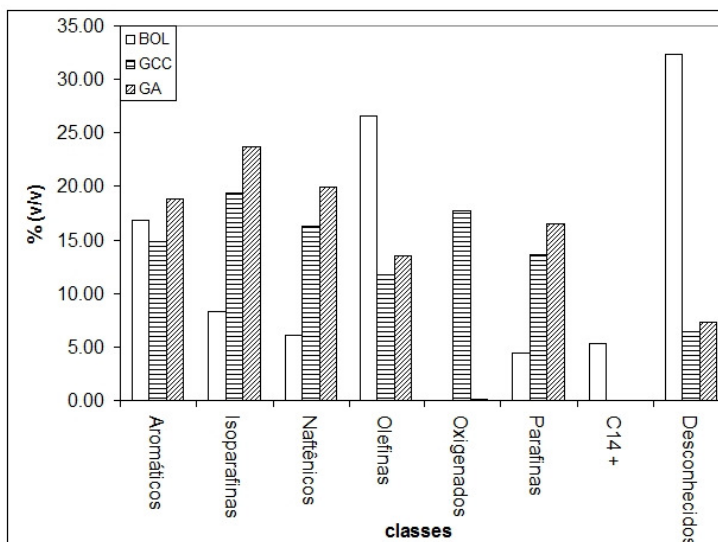


Figura 38. Distribuição de hidrocarbonetos por classes PIONA.

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).

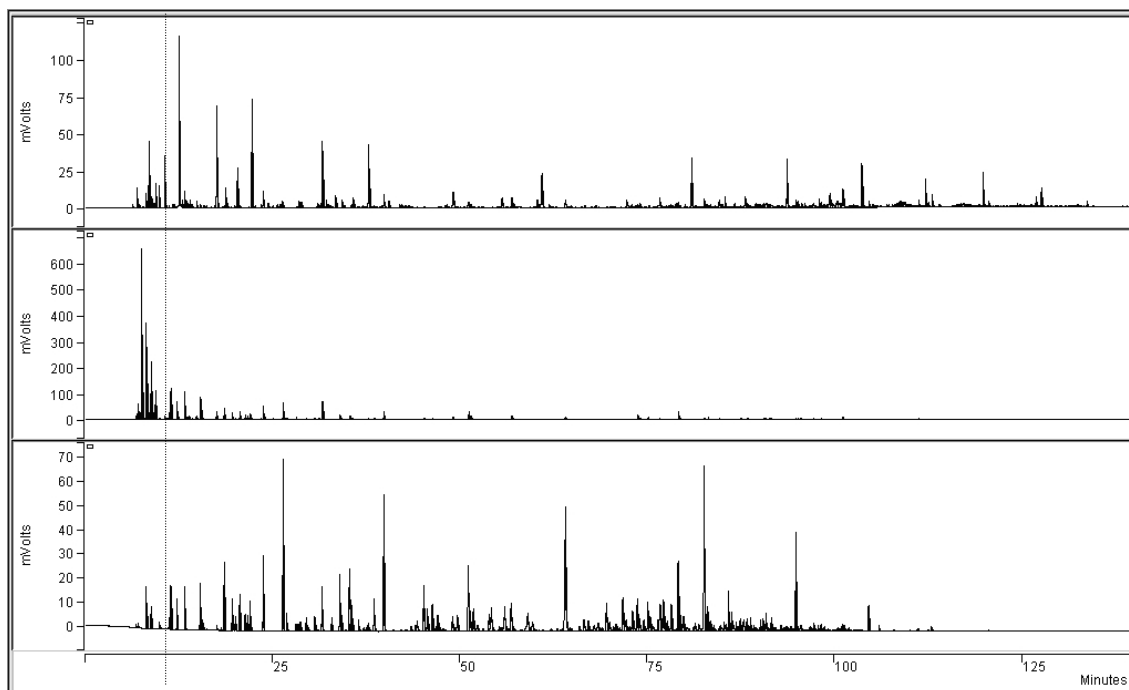


Figura 39. Perfil cromatográfico do BOL (superior), GCC (meio) e PN (inferior).

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 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-C₁₀ 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.

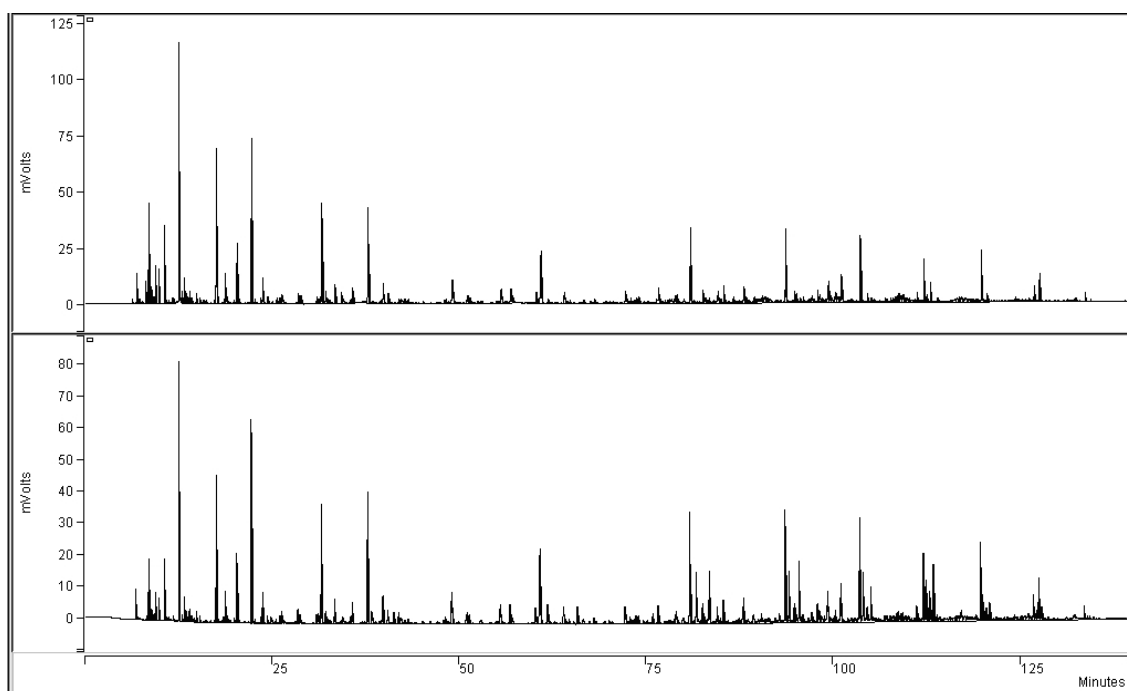


Figura 40. Cromatograma do Bio-óleo Leve (superior) e Bio-óleo Leve Esterificado (inferior).

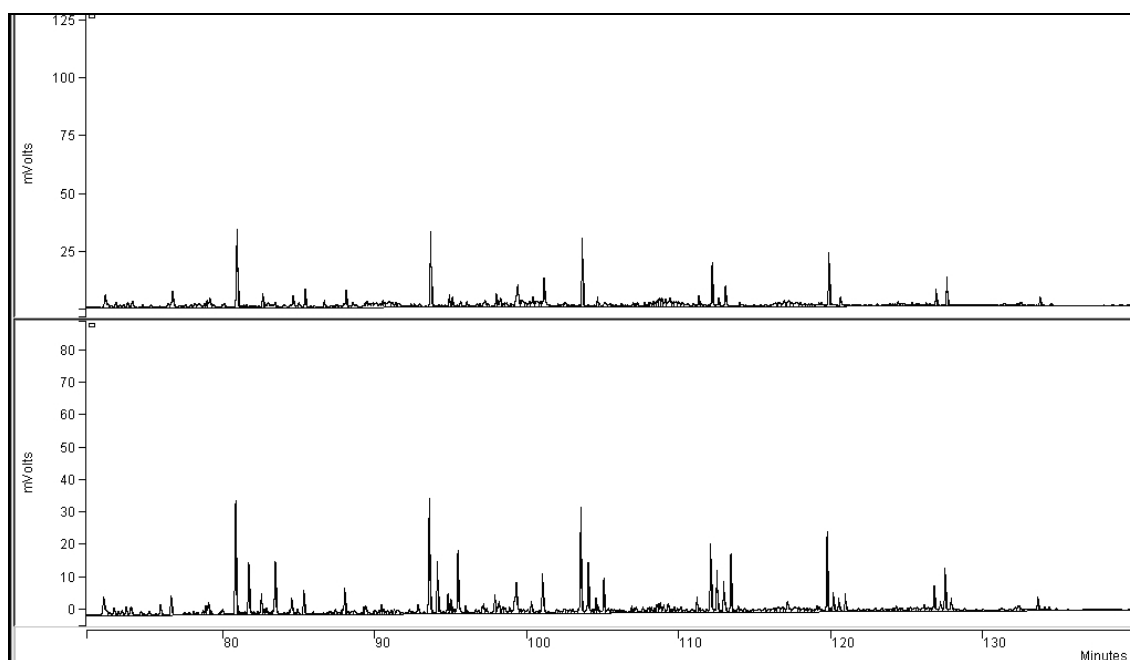


Figura 41. Expansão do cromatograma do BOL (superior) e BOLE (inferior) acima de n-C₁₀.

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 ^1H . O espectro obtido está apresentado abaixo.

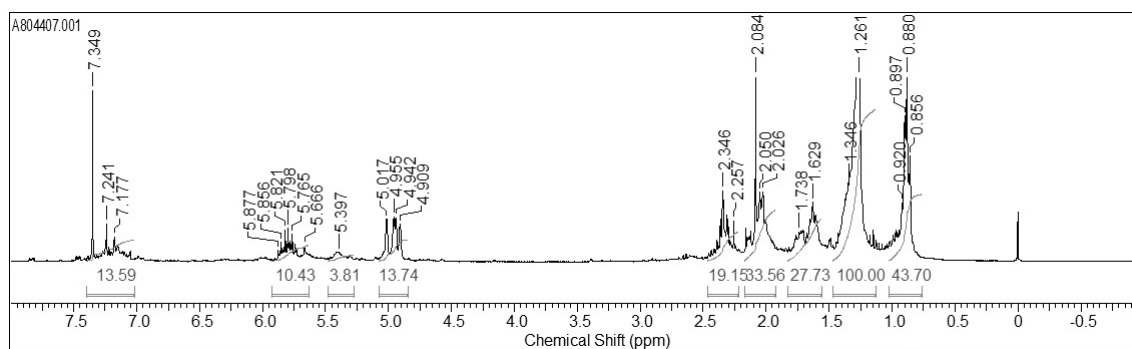


Figura 42. Espectro de RMN ^1H para a amostra de Bio-óleo Leve.

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 ^1H 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 ₂ , ligado a -C=C | 2,0-2,5 | 19,84 |
| CH ₃ , ligados a -Ph | | |
| CH ₃ , CH ₂ e CH, ligados a -(C=O)OR; -(C=O)OH; -(C=O)H | | |
| CH, ligado a -C-C=C | 1,5-2,0 | 10,44 |
| CH, ligados a -C-CH ₂ | | |
| CH ₃ , ligado a -C=C | | |
| CH ₂ e CH, ligados a -CH ₂ R | 1,0-1,5 | 37,63 |
| CH ₂ , ligados a -C-CH ₂ | | |
| CH ₂ , ligado a -C-C=C | | |
| CH ₃ , ligado a -CH ₂ -R | 0,5-1,0 | 16,44 |
| CH ₃ , ligado a -C-CH ₂ | | |
| CH ₃ , ligado a -C-C=C | | |
| Alifáticos, alicíclicos (total) | 0,5-3,0 | 84,35 |

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

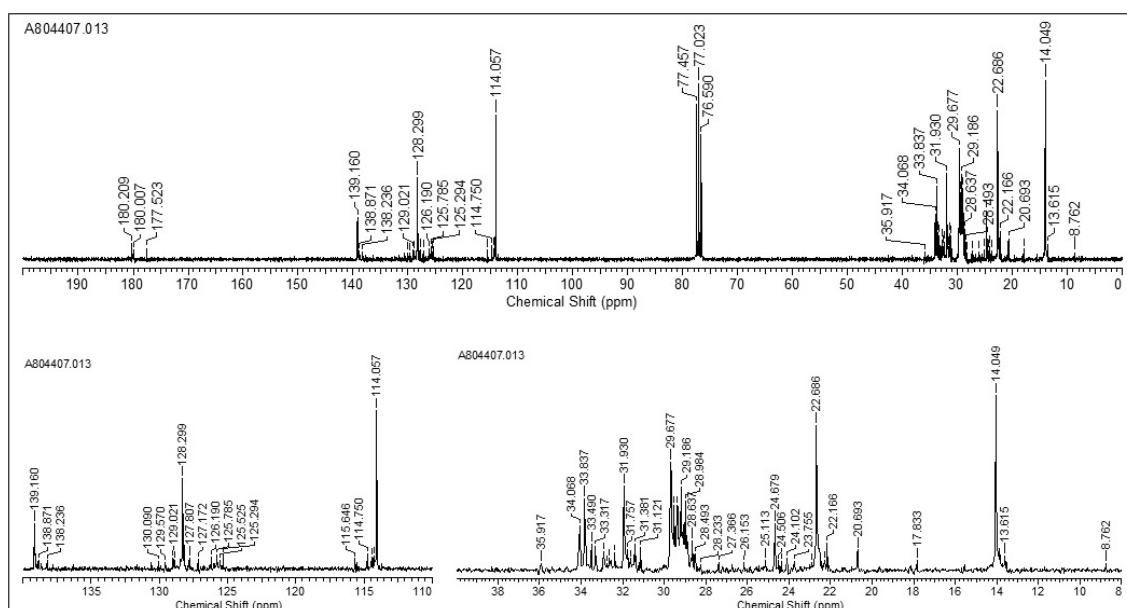


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C para o Bio-óleo Leve.

Os deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN ^{13}C não diferem do espectro do Bio-óleo Bruto, apenas algumas alterações em relação às proporcionalidades. O espectro de RMN ^{13}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 ₂ | 0,61 | 0,18 | 0,61 |
| O ₂ | 16,58 | 15,70 | 15,19 |
| N ₂ | 65,29 | 65,52 | 63,77 |
| CO | 1,33 | 0,40 | 1,27 |
| CO ₂ | 4,17 | 3,47 | 2,84 |
| TOTAL | 87,98 | 85,27 | 83,69 |
| Resposta do Motor | 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 CO₂ 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 ⁻¹) |
| Índice de Acidez** | 142 | 0,5 | mg KOH g ⁻¹ |
| Índice de Iodo** | 67 | Anotar | cg I ₂ g ⁻¹ |
| 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 ² s ⁻¹ (cSt) |
| Massa Específica | 886,6 | 820,0 a 865,0 | kg m ⁻³ |
| Teor de Enxofre | 0,0115 (115) | Máx. 0,05 (500) | % (mg kg ⁻¹) |

* 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.

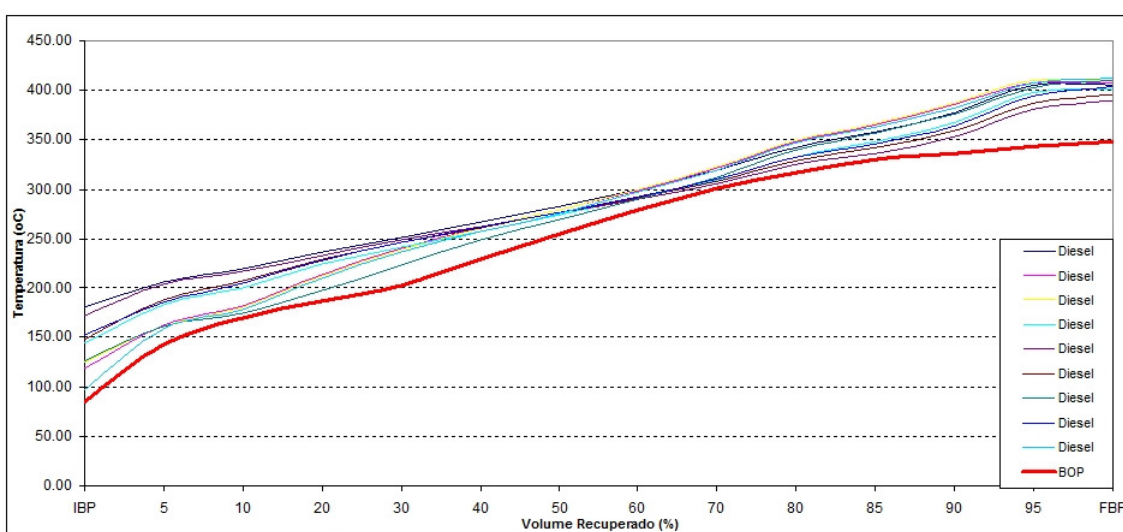


Figura 44. Curva de destilação para o Bio-óleo Pesado.

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

valor de 34,2 encontrado para o BOP mostra um combustível com tendência a explosão antecipada, o que pode acarretar na ineficiência da queima, na perda de rendimento e principalmente na dessincronização do motor, levando a popular “batida de pino”.

IV.4.2 – Composição Detalhada de Hidrocarbonetos

O perfil cromatográfico do Bio-óleo Pesado submetido a análise por CG-DIC, sob as mesmas condições que a amostra de Óleo Diesel está demonstrado na Figura 45.

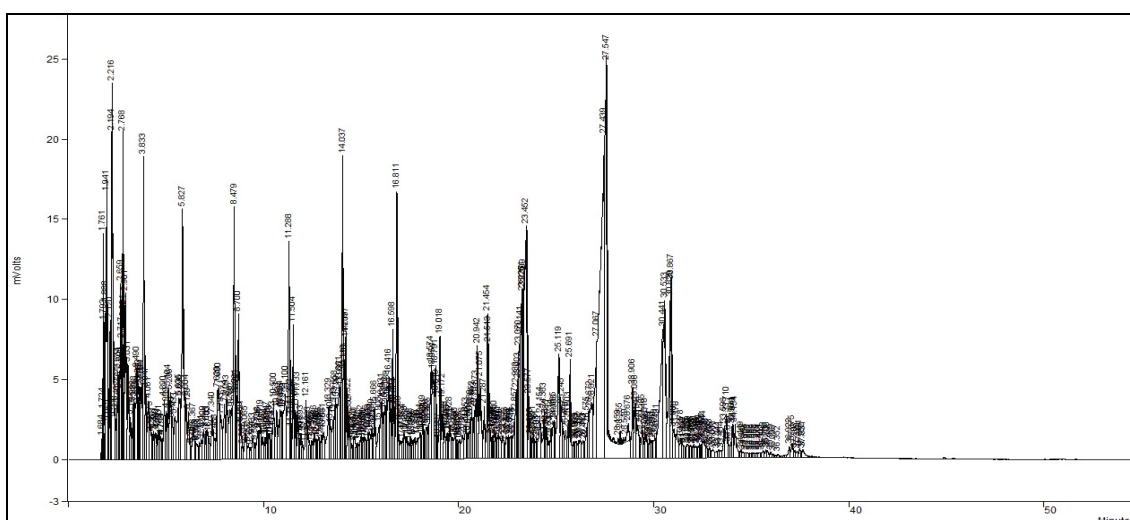


Figura 45. Análise de CG-DIC para o Bio-óleo Pesado.

O BOP foi caracterizado segundo a distribuição de seus compostos por faixa de números de carbonos, utilizando como referência uma série homóloga de n-alcenos e uma amostra de Óleo Diesel de origem fóssil. A Figura 46, apresenta a comparação do perfil cromatográfico para ambas as amostras.

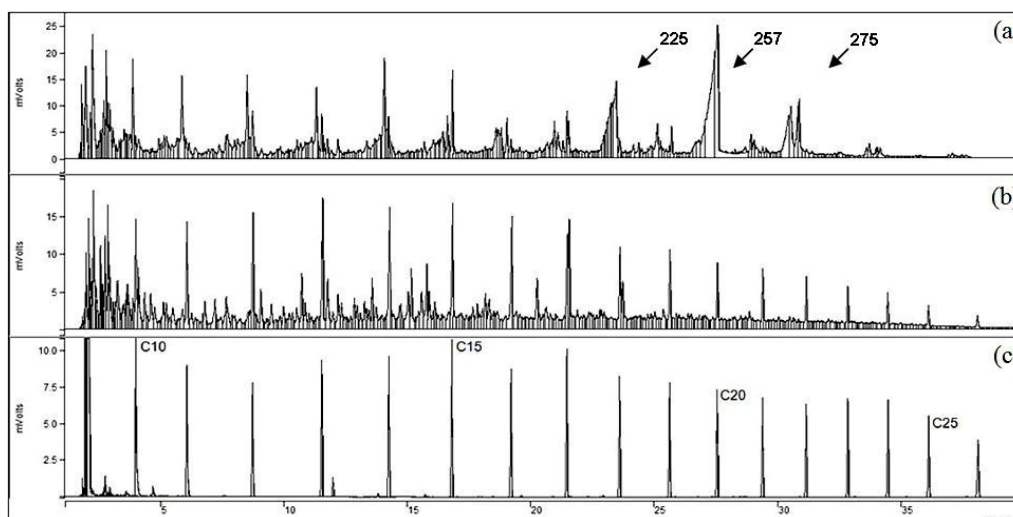


Figura 46. Análise de CG-DIC para o BOP (a) x OD (b) x Padrão de n-alcenos (c).

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 C₁₇₋₁₈ e C₁₉₋₂₀. 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 ₄ – C ₁₀ | 15,30 | 15.03 |
| 2 | 5,175 | C ₁₀ – C ₁₁ | 6,54 | 5.70 |
| 3 | 7,500 | C ₁₁ – C ₁₂ | 7,42 | 6.58 |
| 4 | 10,201 | C ₁₂ – C ₁₃ | 6,54 | 7.71 |
| 5 | 12,949 | C ₁₃ – C ₁₄ | 7,58 | 8.44 |
| 6 | 15,586 | C ₁₄ – C ₁₅ | 6,58 | 9.33 |
| 7 | 18,058 | C ₁₅ – C ₁₆ | 5,43 | 7.35 |
| 8 | 20,373 | C ₁₆ – C ₁₇ | 5,18 | 6.80 |
| 9 | 22,566 | C ₁₇ – C ₁₈ | 8,89 | 6.62 |
| 10 | 24,658 | C ₁₈ – C ₁₉ | 3,92 | 5.61 |
| 11 | 26,640 | C ₁₉ – C ₂₀ | 14,21 | 4.59 |
| 12 | 28,535 | C ₂₀ – C ₂₁ | 1,76 | 3.87 |
| 13 | 30,333 | C ₂₁ – C ₂₂ | 6,40 | 3.25 |
| 14 | 32,052 | C ₂₂ – C ₂₃ | 1,43 | 2.69 |
| 15 | 33,708 | C ₂₃ – C ₂₄ | 1,53 | 2.18 |
| 16 | 35,363 | C ₂₄ – C ₂₅ | 0,58 | 1.68 |
| 17 | 37,206 | C ₂₅ – C ₂₆ | 0,59 | 1.19 |
| 18 | 41,116 | C ₂₆ – C ₂₈ | 0,08 | 1.21 |

| | | | | |
|----|--------|-----------------------------------|--------|--------|
| 19 | 48,707 | C ₂₈ – C ₃₀ | 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.

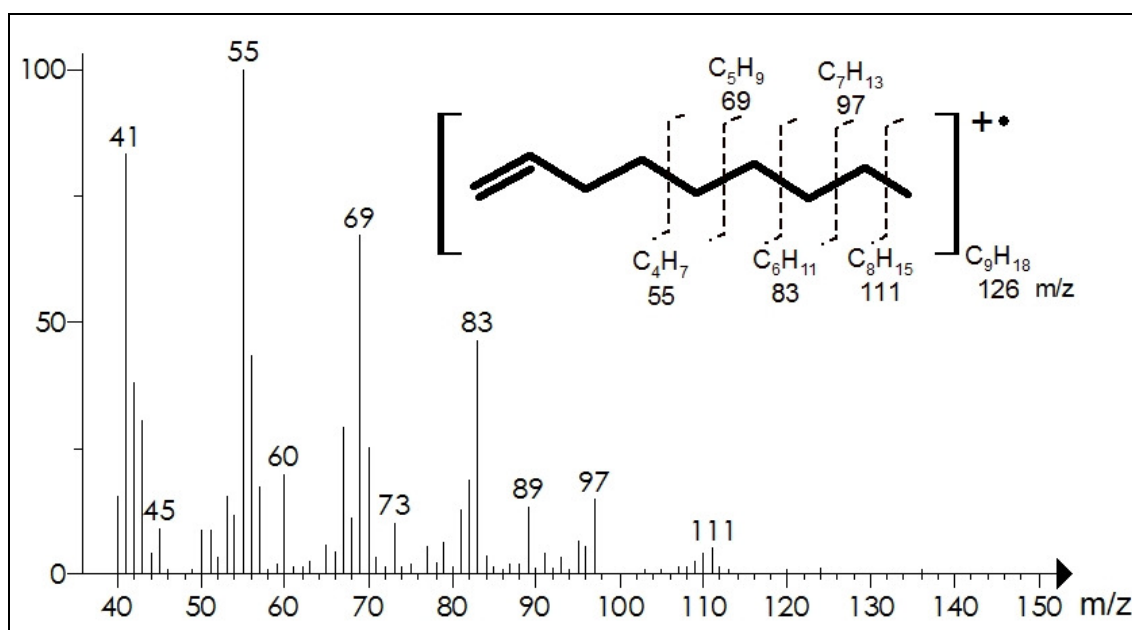


Figura 47. Espectro de Massas e perfil de fragmentação genérico para alcenos presentes no Bio-óleo Pesado.

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).

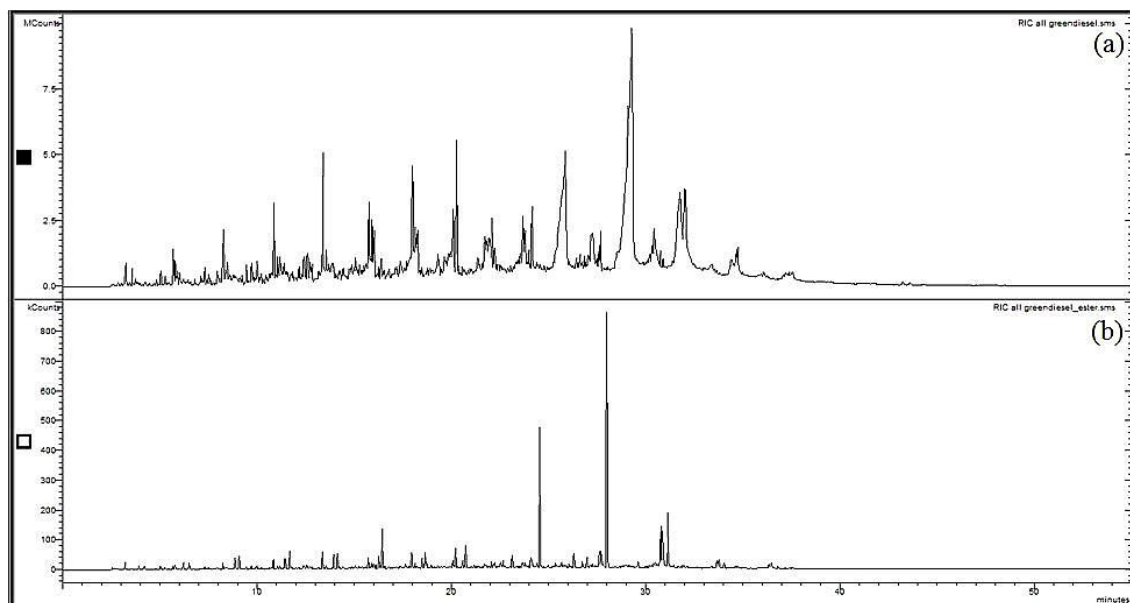


Figura 48. Cromatograma de Íons Totais do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).

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.

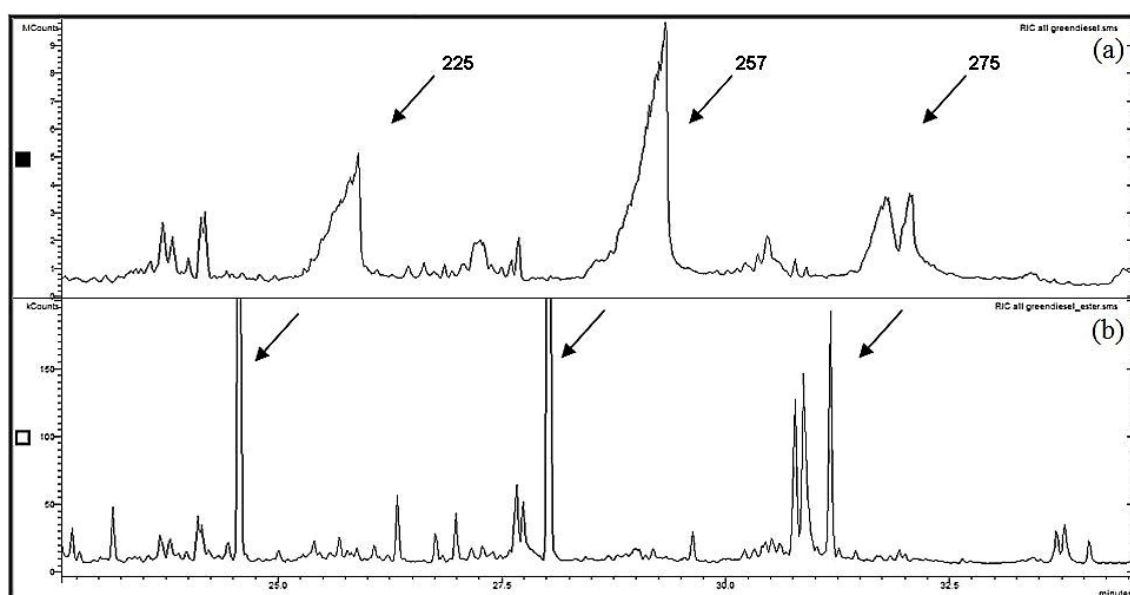


Figura 49. Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (a) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (b).

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 _{14:0}) |
| 249 | 25,119 | 0,93 | Ácido Pentadecanóico (C _{15:0}) |
| 257 | 27,239 | 11,88 | Ácido Hexadecanóico (C _{16:0}) |
| 275 | 30,416 | 3,13 | Ácido Octadecenóico (C _{18:1}) |
| 276 | 30,830 | 1,87 | Ácido Octadecanóico (C _{18:0}) |
| | 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 subsequentes, como demonstrado na Figura 50.

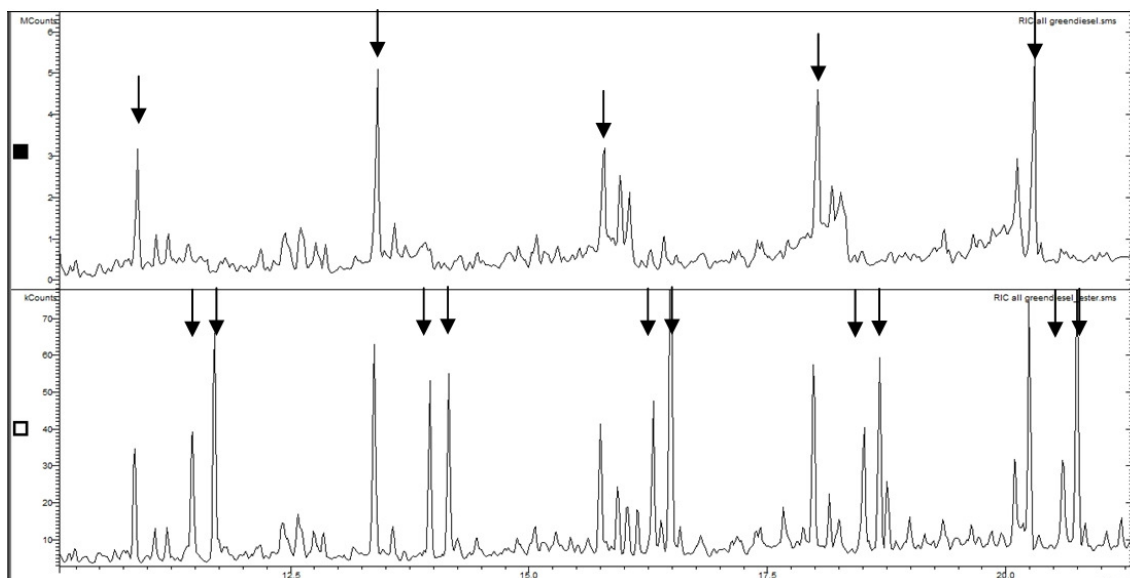


Figura 50. Expansão do TIC do Bio-óleo Pesado (superior) e do Bio-óleo Pesado Esterificado (inferior).

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 $C_{7:0}$.

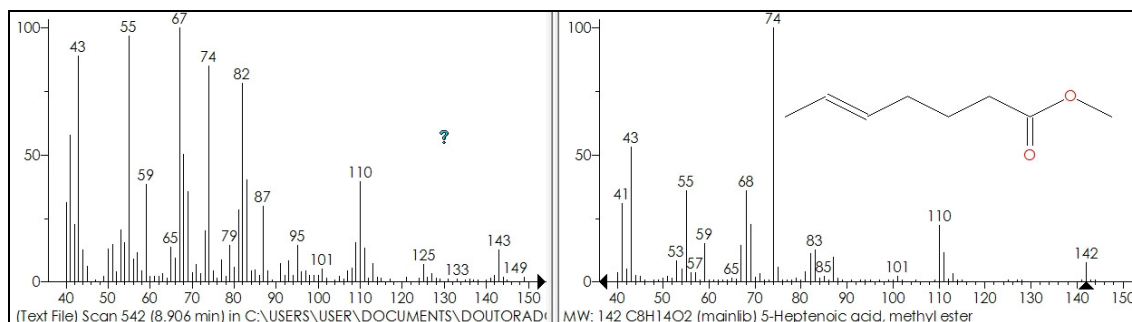


Figura 51. Identificação do ácido graxo residual no BOP.

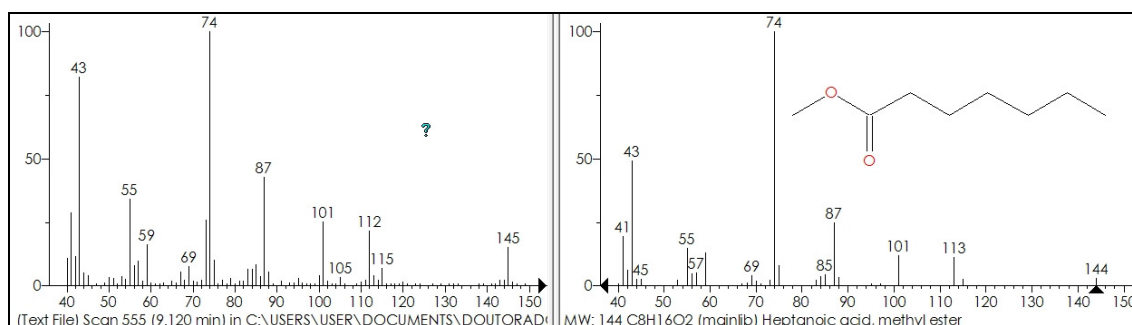


Figura 52. Identificação do ácido graxo residual no BOP.

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

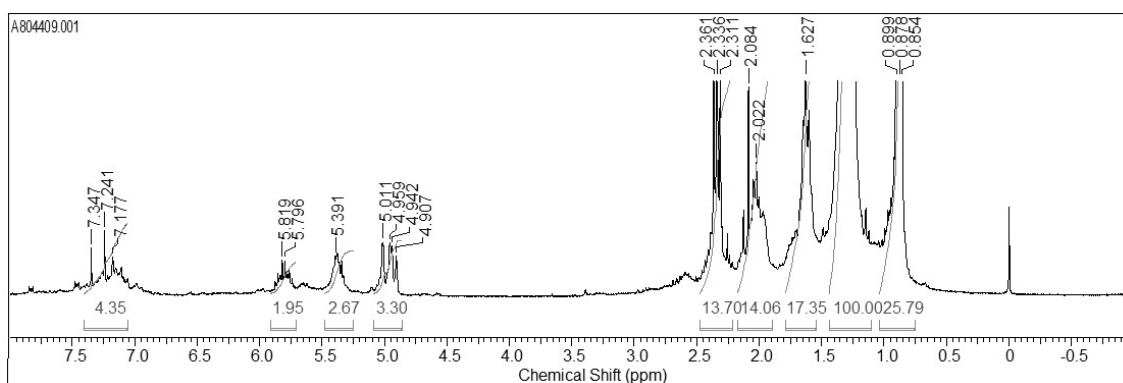


Figura 53. Espectro de RMN ^1H do BOP.

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 ^1H 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 ₂ , ligado a -C=C CH ₃ , ligados a -Ph CH ₃ , CH ₂ 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 ₂ CH ₃ , ligado a -C=C | 1,5-2,0 | 9,47 | 10,44 |
| CH ₂ e CH, ligados a -CH ₂ R CH ₂ , ligados a -C-CH ₂ CH ₂ , ligado a -C-C=C | 1,0-1,5 | 54,59 | 37,63 |
| CH ₃ , ligado a -CH ₂ -R CH ₃ , ligado a -C-CH ₂ CH ₃ , 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.

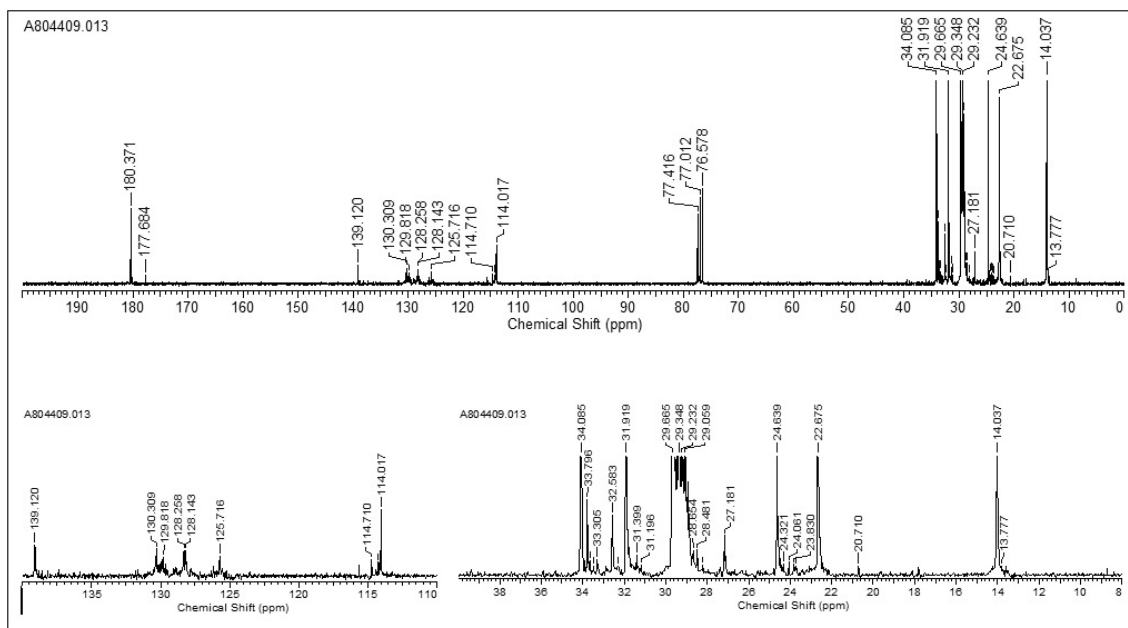


Figura 54. Espectro de RMN ^{13}C para o Bio-óleo Pesado.

Os deslocamentos químicos dos sinais observados para o espectro de RMN ^{13}C não diferem do espectro do Bio-óleo Bruto, apenas algumas alterações em relação às proporcionalidades. O espectro de RMN ^{13}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 CO₂, 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^o 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 triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica[#]*, **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^a 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 |

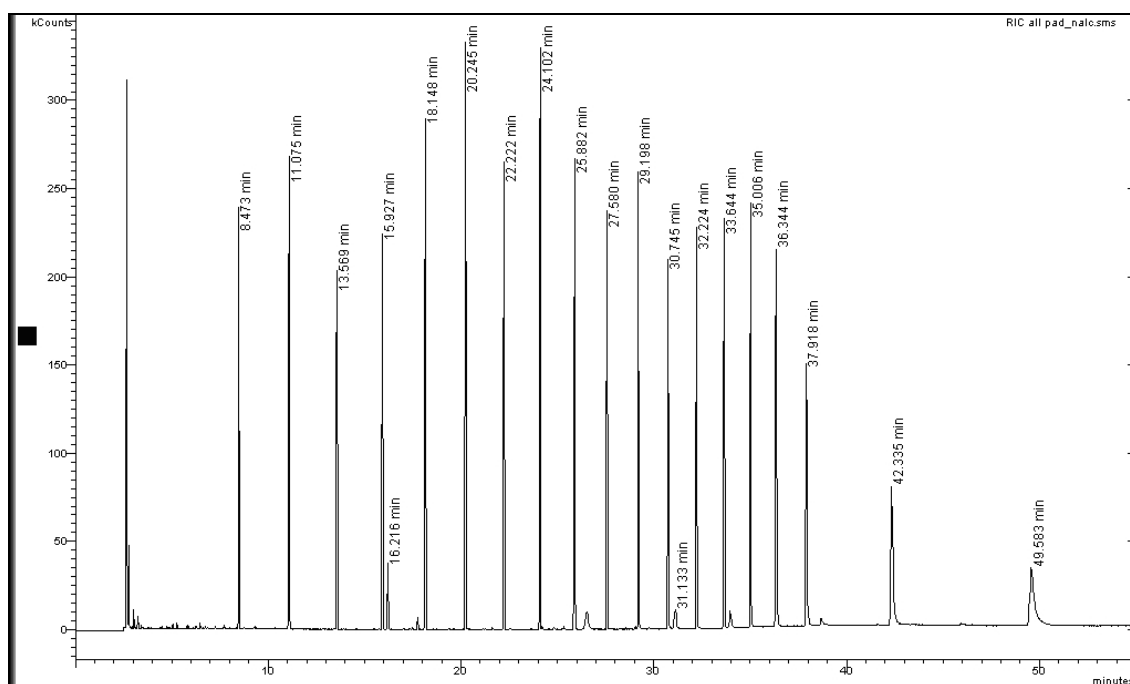


Figura 55. TIC para a mistura padrão de n-alcenos.

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 ₁₀ |
| 2 | 11,075 | C ₁₁ |
| 3 | 13,569 | C ₁₂ |
| 4 | 15,927 | C ₁₃ |
| 5 | 18,148 | C ₁₄ |
| 6 | 20,245 | C ₁₅ |
| 7 | 22,222 | C ₁₆ |
| 8 | 24,102 | C ₁₇ |
| 9 | 25,882 | C ₁₈ |
| 10 | 27,580 | C ₁₉ |
| 11 | 29,198 | C ₂₀ |
| 12 | 30,745 | C ₂₁ |
| 13 | 32,224 | C ₂₂ |
| 14 | 33,644 | C ₂₃ |
| 15 | 35,006 | C ₂₄ |
| 16 | 36,344 | C ₂₅ |
| 17 | 37,918 | C ₂₆ |
| 18 | 42,335 | C ₂₈ |
| 19 | 49,583 | C ₃₀ |

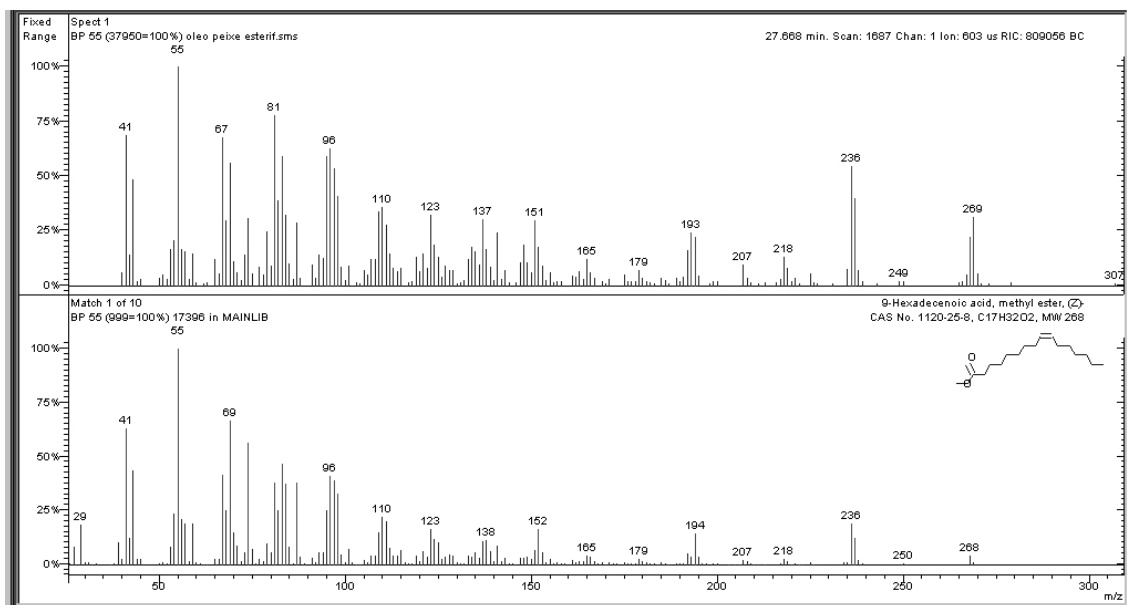


Figura 56. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME $C_{16:1}$ comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

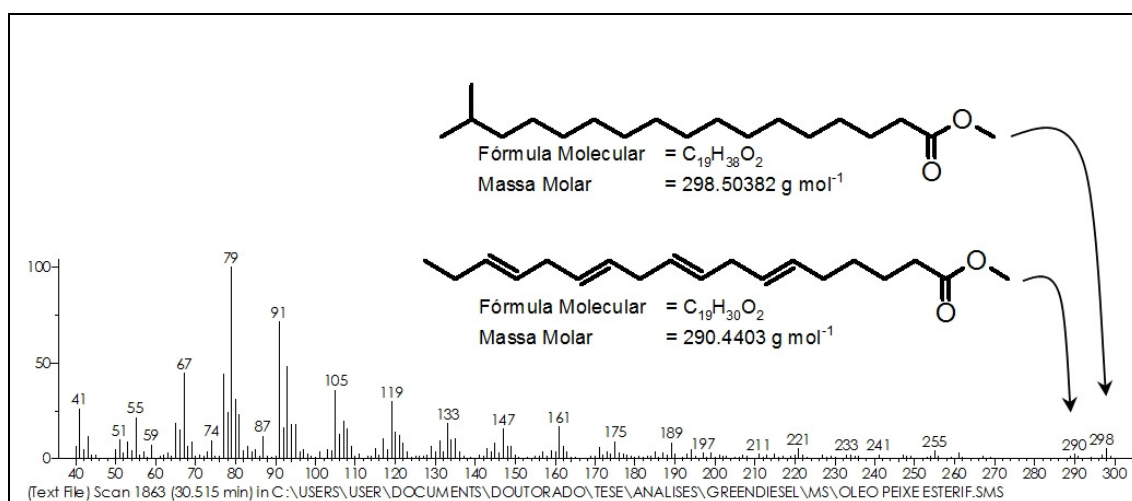


Figura 57. Avaliação do espectro de Massas para identificação dos FAMES $C_{18:4}+C_{18:0}$ ramificado.

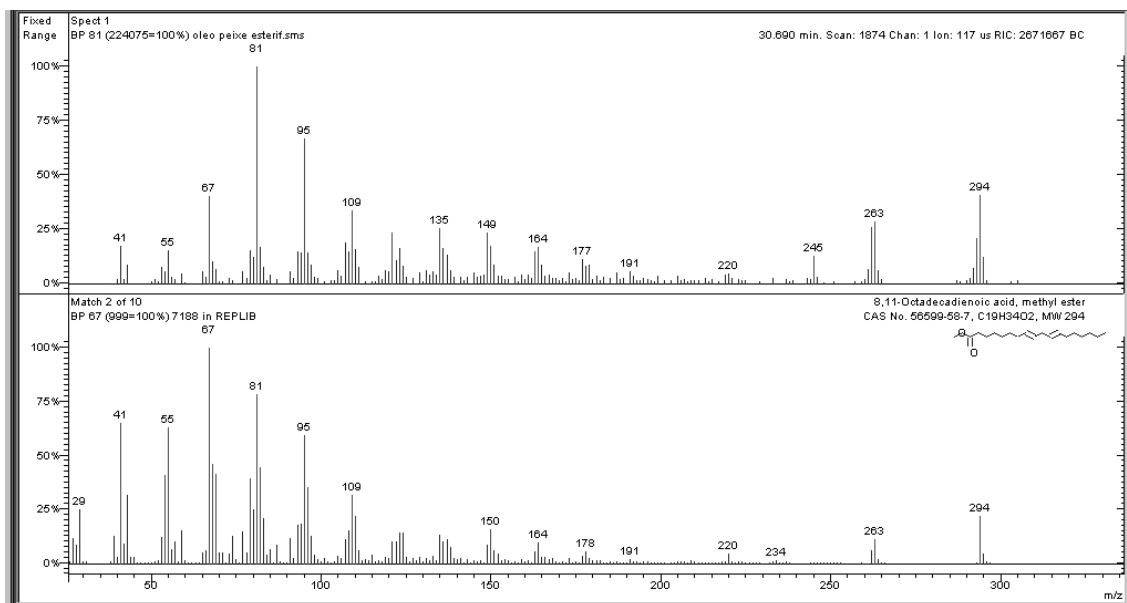


Figura 58. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{18:2} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

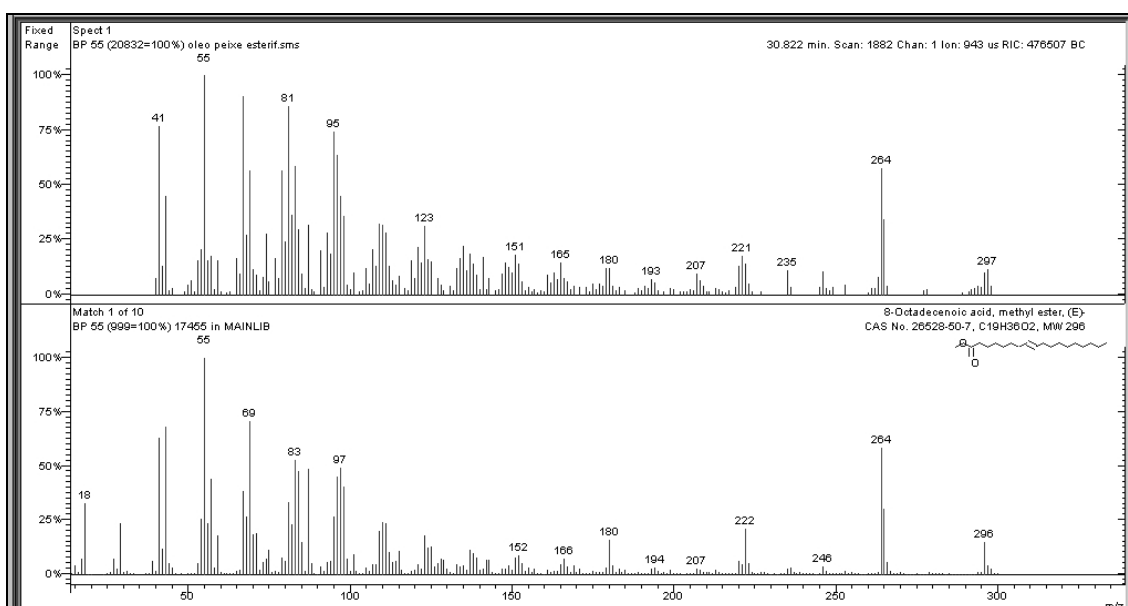


Figura 59. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{18:1} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

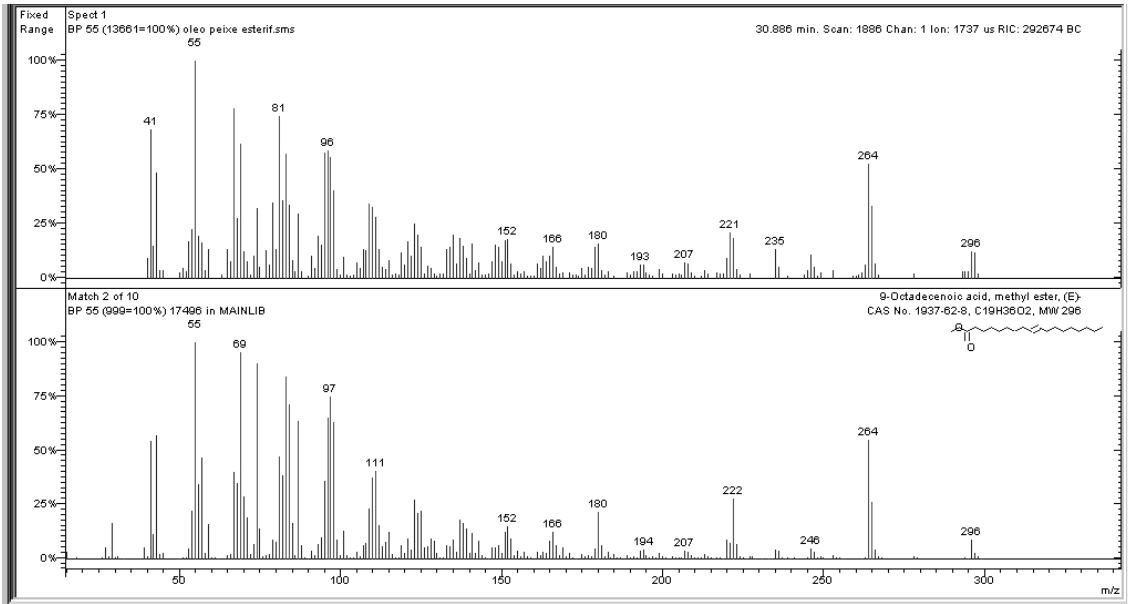


Figura 60. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{18:1} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

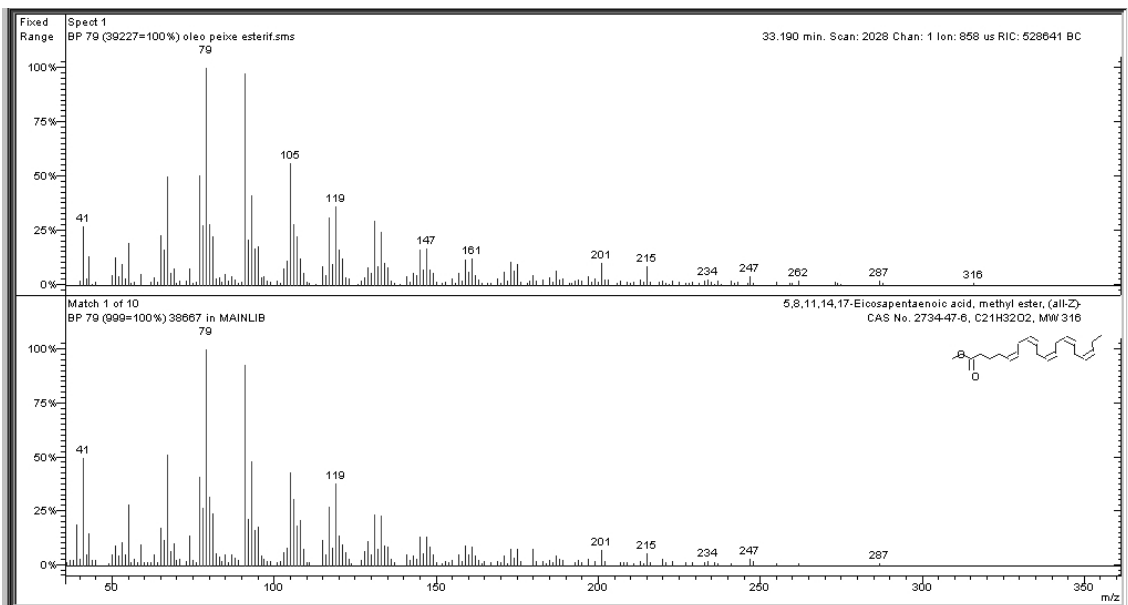


Figura 61. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{20:5} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

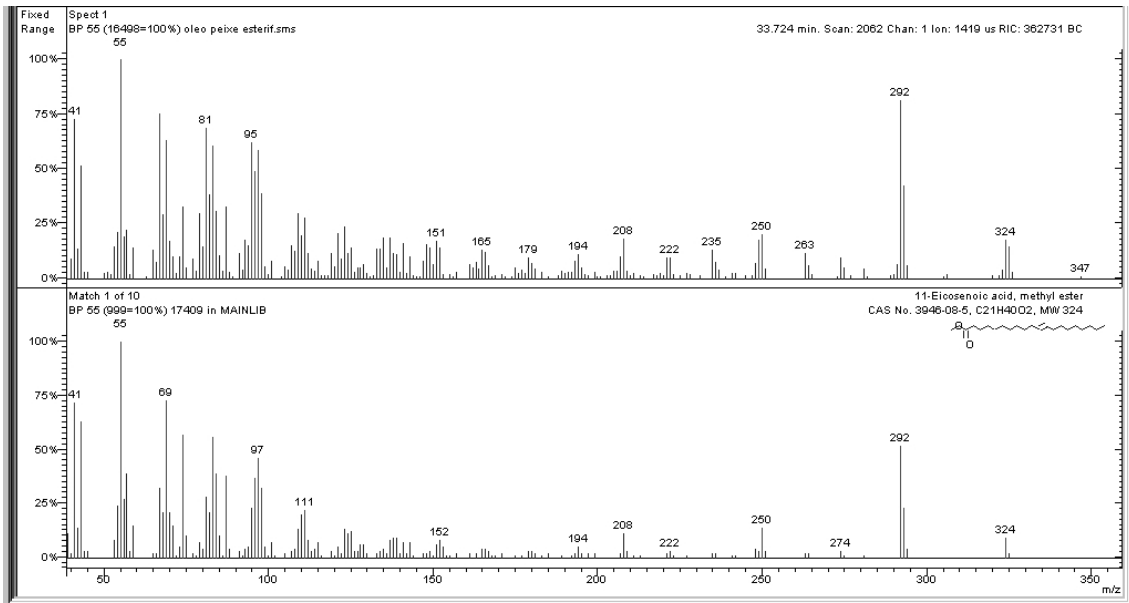


Figura 62. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{20:1} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

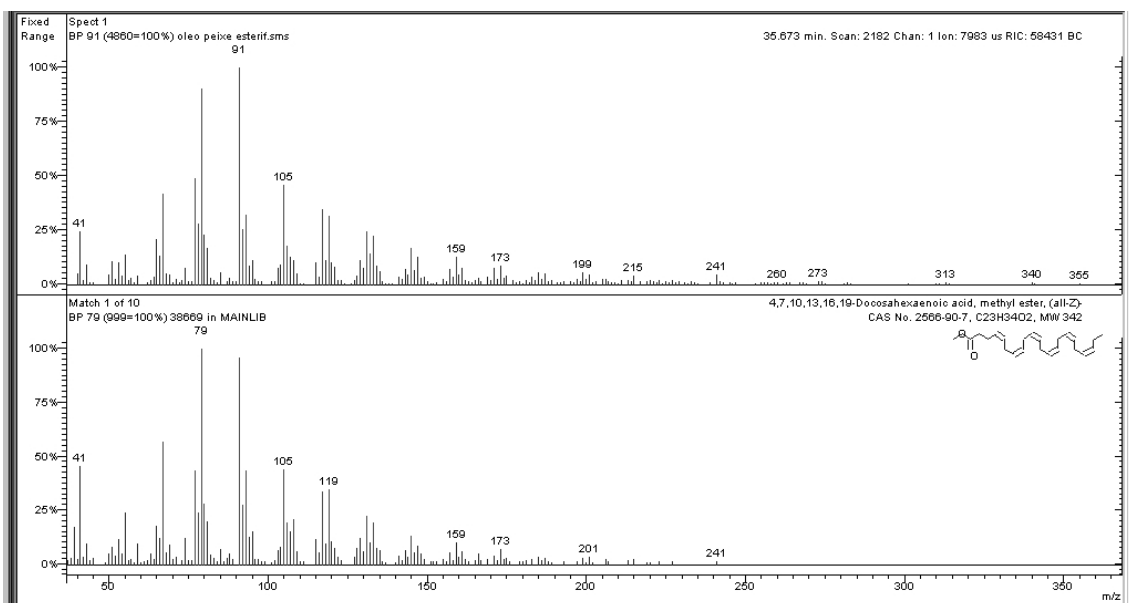


Figura 63. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{22:6} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

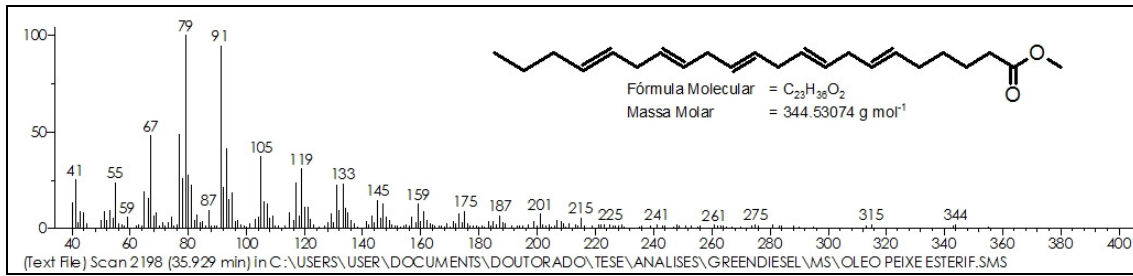


Figura 64. Avaliação do espectro de Massas para identificação do FAME C_{22:5}.

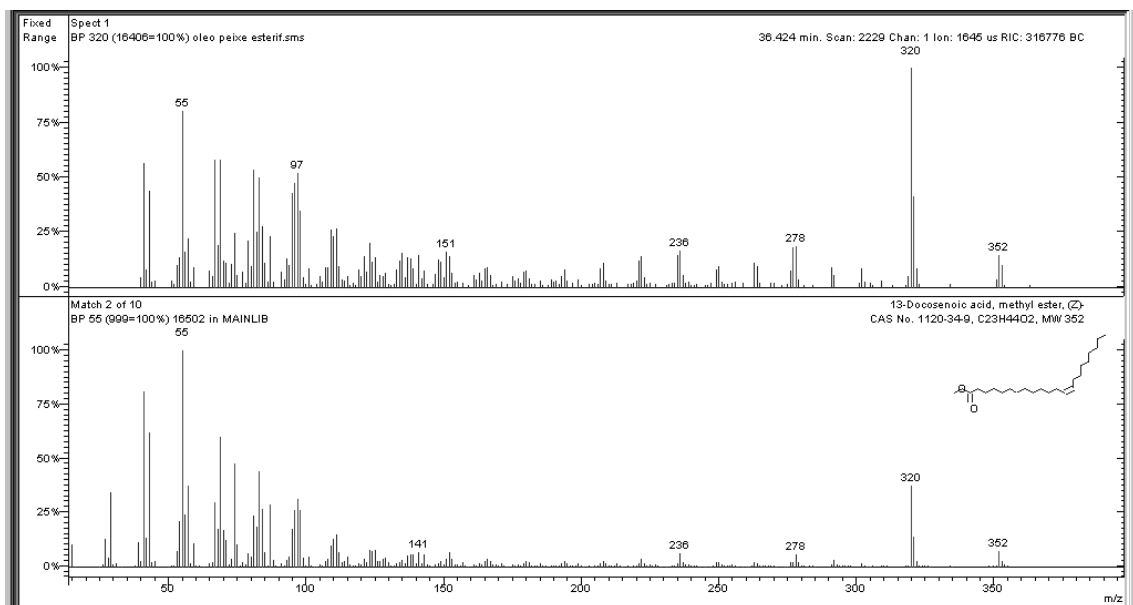


Figura 65. Avaliação do espectro de Massas (superior) para identificação do FAME C_{22:1} comparado com a Espectroteca NIST 02 (inferior).

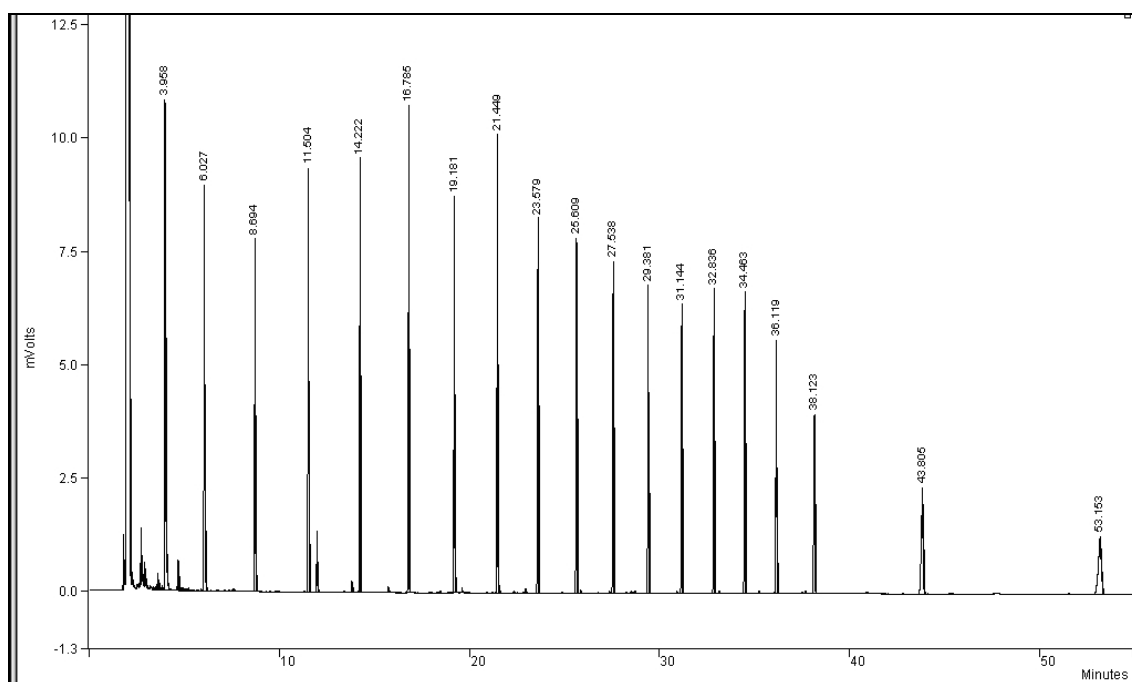


Figura 66. Cromatograma do padrão de n-alcenos por CG-DIC.

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 ₁₀ |
| 2 | 6,025 | C ₁₁ |
| 3 | 8,704 | C ₁₂ |
| 4 | 11,504 | C ₁₃ |
| 5 | 14,221 | C ₁₄ |
| 6 | 16,785 | C ₁₅ |
| 7 | 19,173 | C ₁₆ |
| 8 | 21,449 | C ₁₇ |
| 9 | 23,577 | C ₁₈ |
| 10 | 25,608 | C ₁₉ |
| 11 | 27,536 | C ₂₀ |
| 12 | 29,375 | C ₂₁ |
| 13 | 31,148 | C ₂₂ |
| 14 | 32,834 | C ₂₃ |
| 15 | 34,461 | C ₂₄ |
| 16 | 36,109 | C ₂₅ |
| 17 | 38,123 | C ₂₆ |
| 18 | 43,783 | C ₂₈ |
| 19 | 53,153 | C ₃₀ |

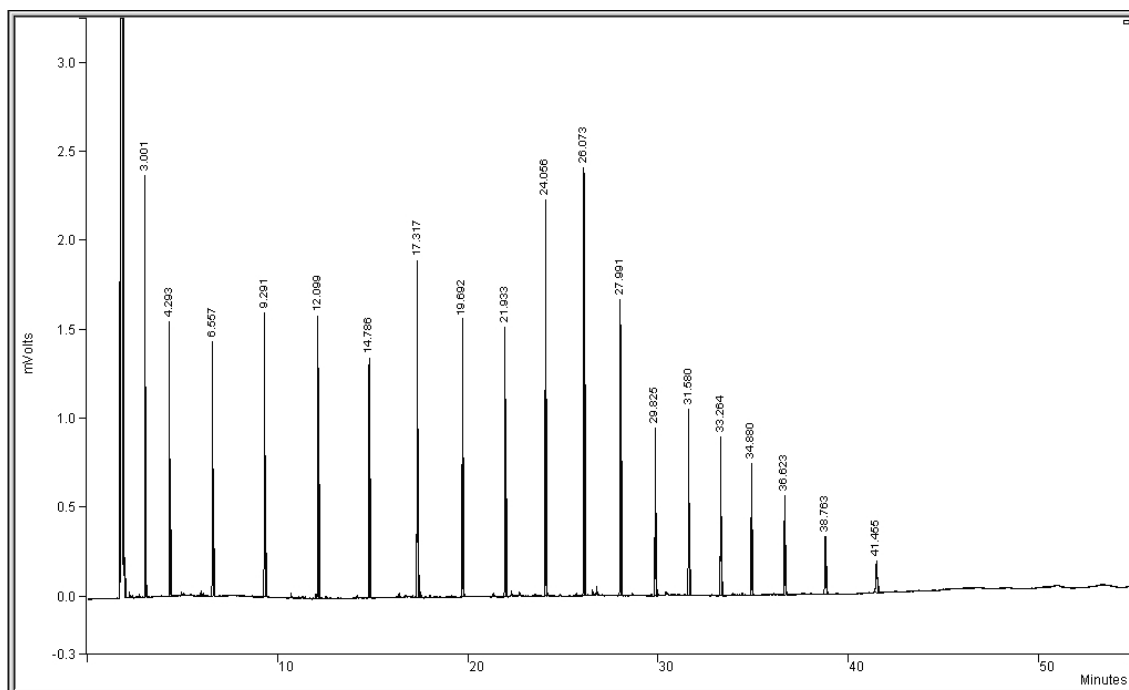


Figura 67. Cromatograma do padrão de *FAMES* por CG-DIC.

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 _{6:0} |
| 2 | 4,293 | C _{7:0} |
| 3 | 6,557 | C _{8:0} |
| 4 | 9,291 | C _{9:0} |
| 5 | 12,099 | C _{10:0} |
| 6 | 14,786 | C _{11:0} |
| 7 | 17,317 | C _{12:0} |
| 8 | 19,692 | C _{13:0} |
| 9 | 21,933 | C _{14:0} |
| 10 | 24,056 | C _{15:0} |
| 11 | 26,073 | C _{16:0} |
| 12 | 27,991 | C _{17:0} |
| 13 | 29,825 | C _{18:0} |
| 14 | 31,580 | C _{19:0} |
| 15 | 33,264 | C _{20:0} |
| 16 | 34,880 | C _{21:0} |
| 17 | 36,623 | C _{22:0} |
| 18 | 38,763 | C _{23:0} |
| 19 | 41,455 | C _{24:0} |

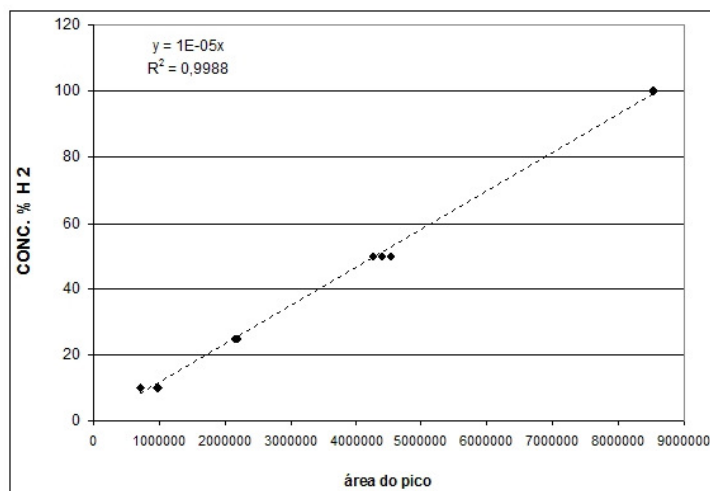


Figura 68. Curva de calibração para determinação da concentração de H₂.

Tabela 32. Áreas e concentrações de H₂ nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.

| | AMT1 | AMT2 | AMT3 |
|------------------|--------|--------|--------|
| Área | 475825 | 461444 | 481596 |
| % H ₂ | 4,76 | 4,61 | 4,81 |

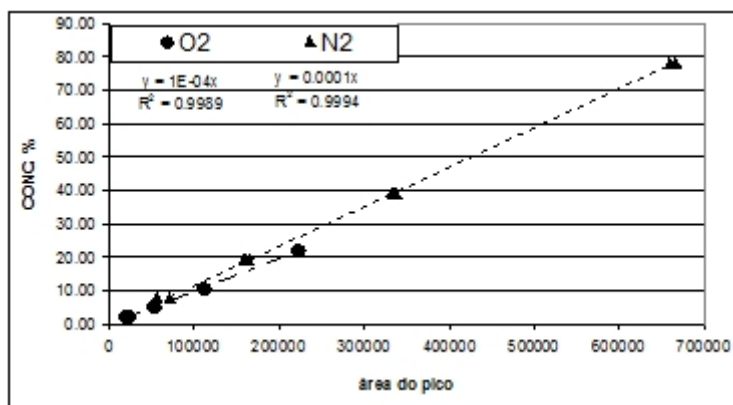


Figura 69. Curva de calibração para determinação da concentração de O₂ e N₂.

Tabela 33. Áreas e concentrações de O₂ e N₂ nas amostras da Fase Gasosa do processo de craqueamento térmico.

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

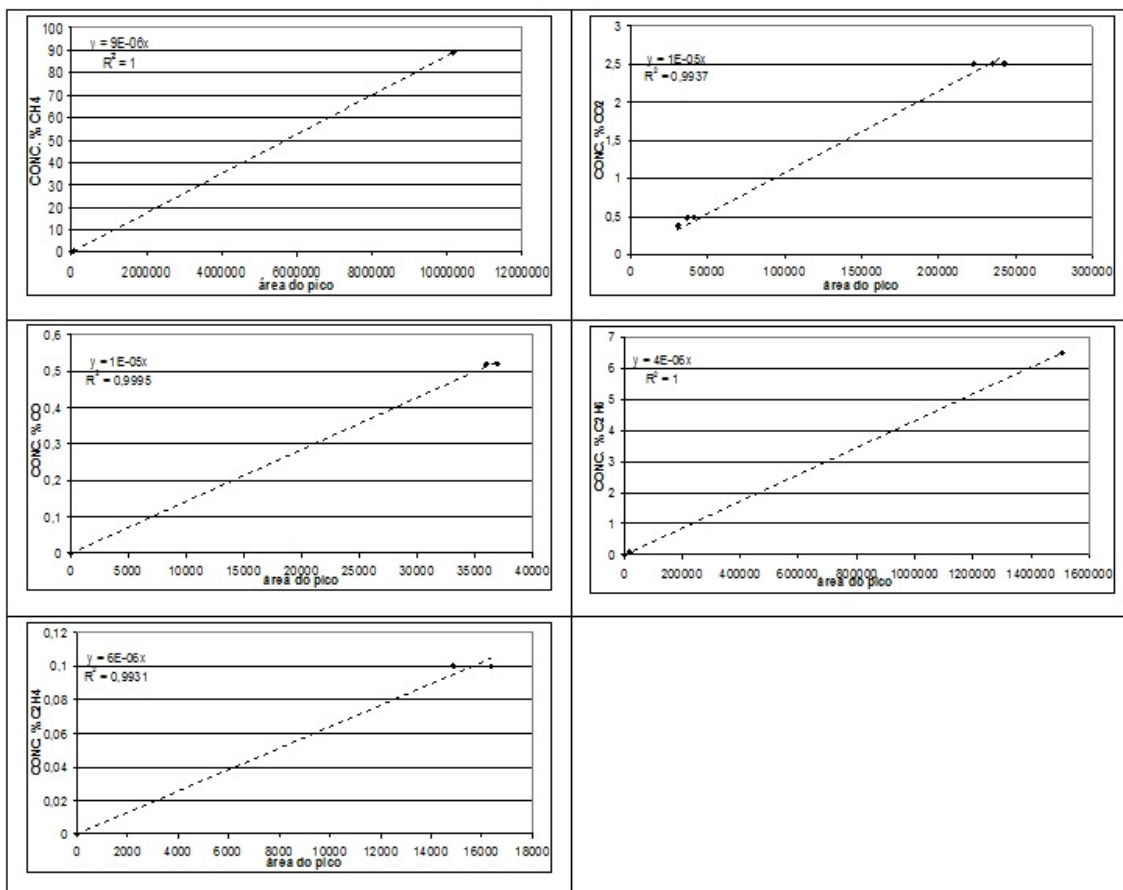


Figura 70. Curvas de calibrações para determinações das concentrações de CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆.

Tabela 34. Áreas e concentrações de CO, CH₄, CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ nas amostras AMT1, AMT2 e AMT3.

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

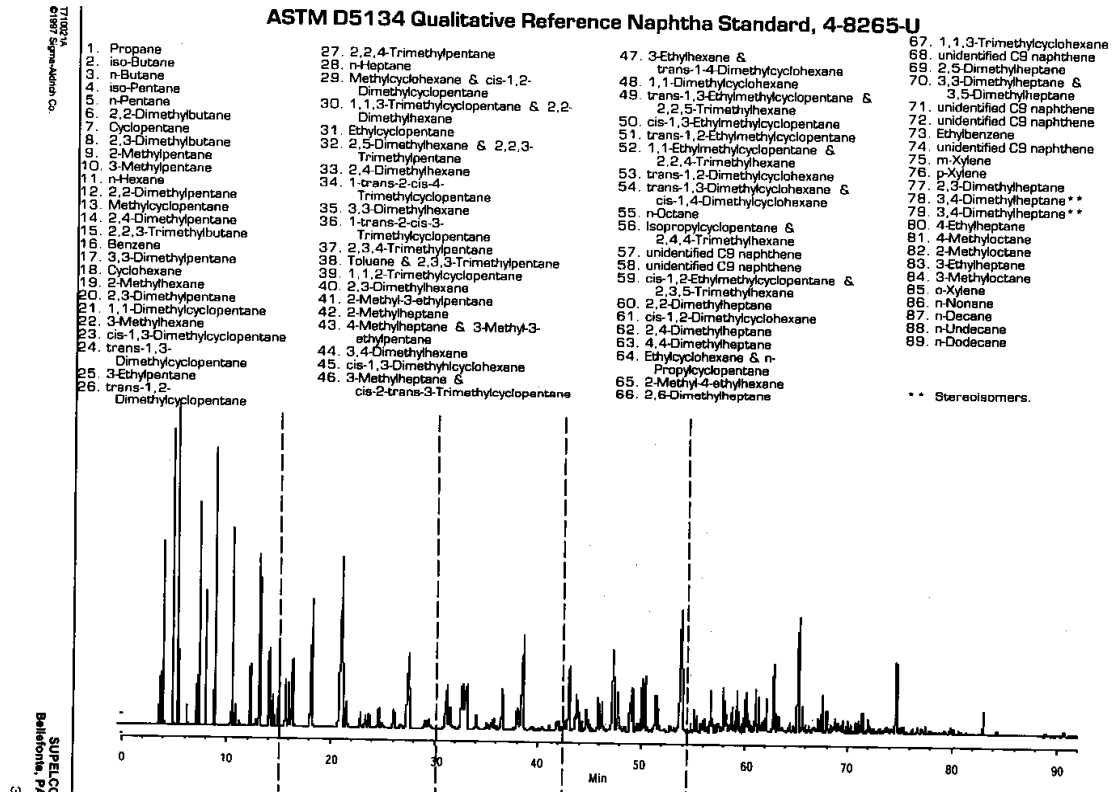


Figura 71. Cromatograma Referência do Padrão de Nafta.

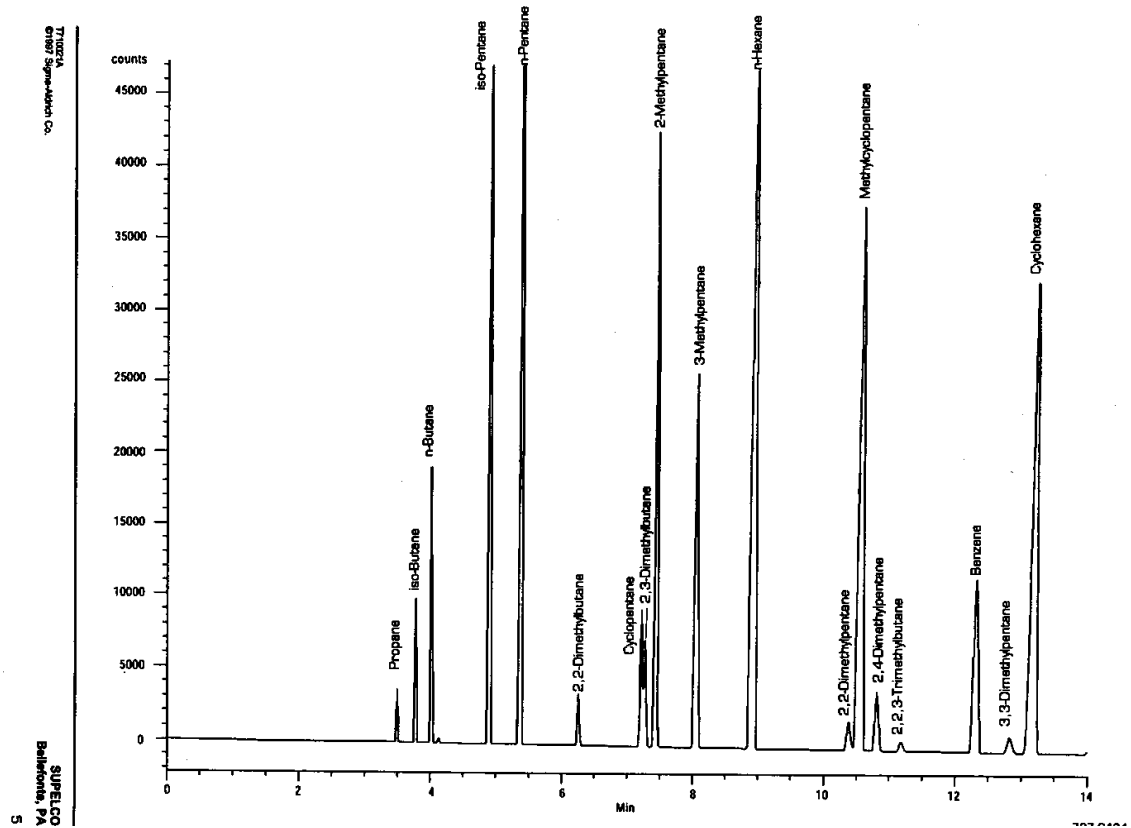


Figura 72. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 1).

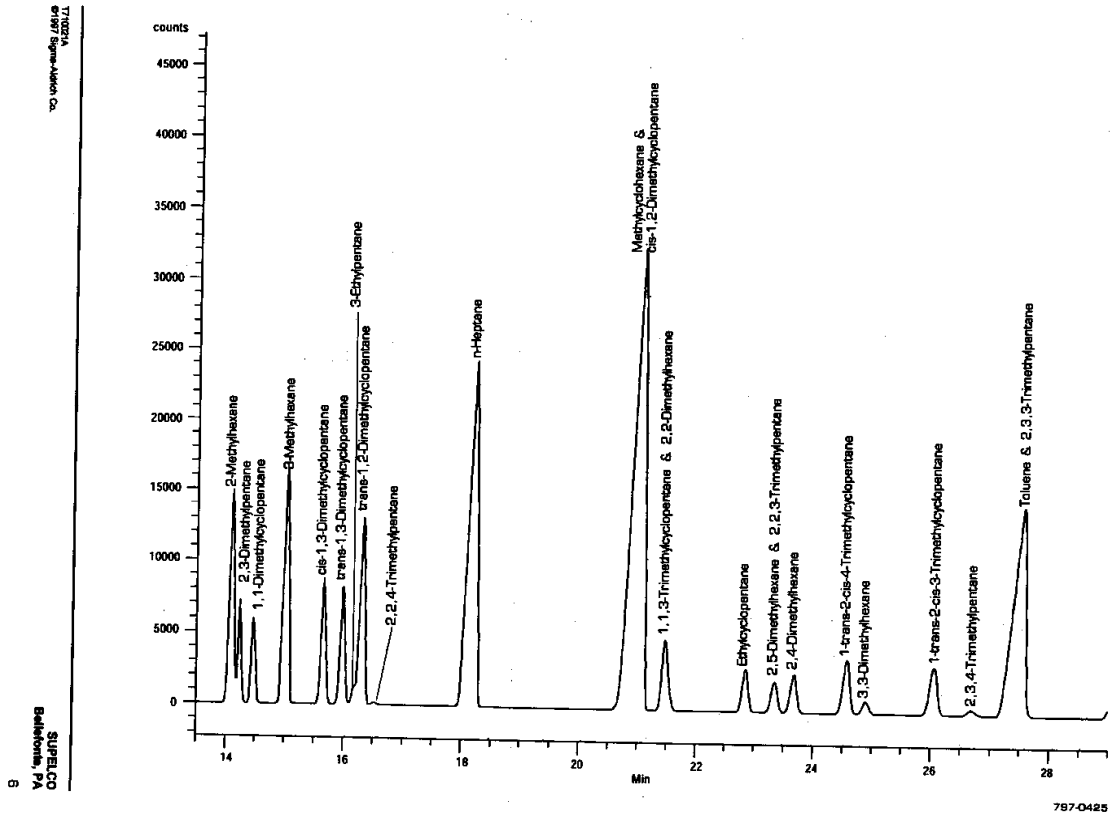


Figura 73. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 2).

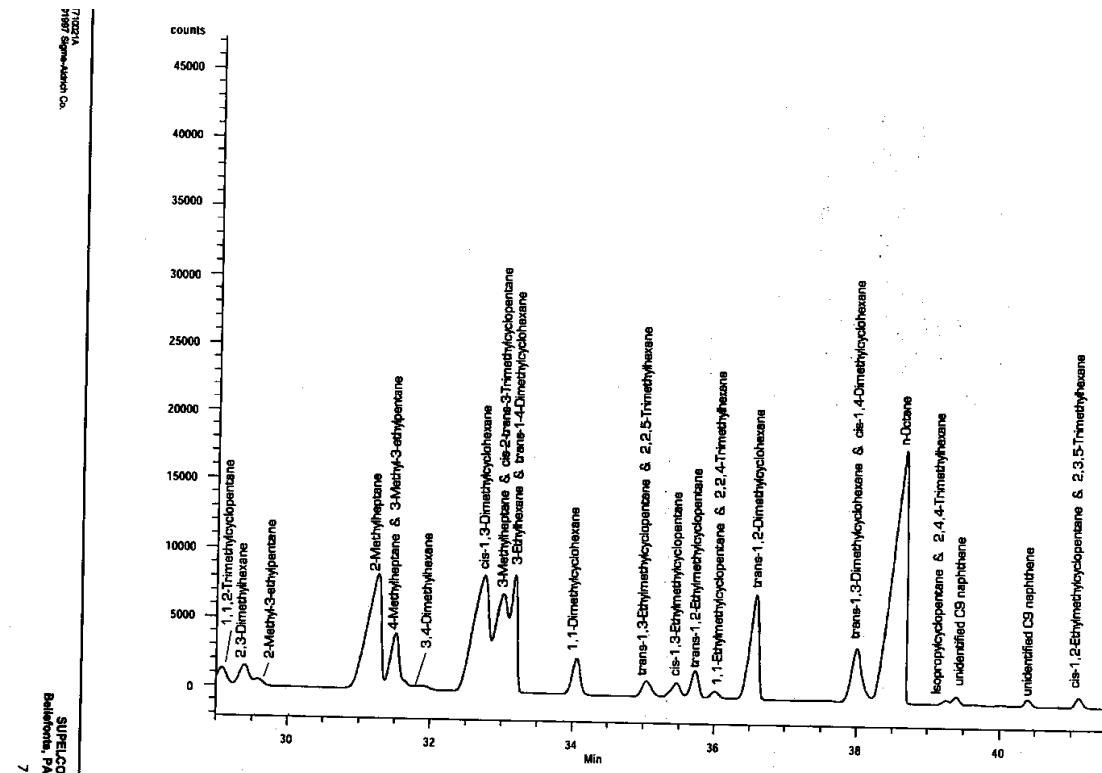


Figura 74. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 3).

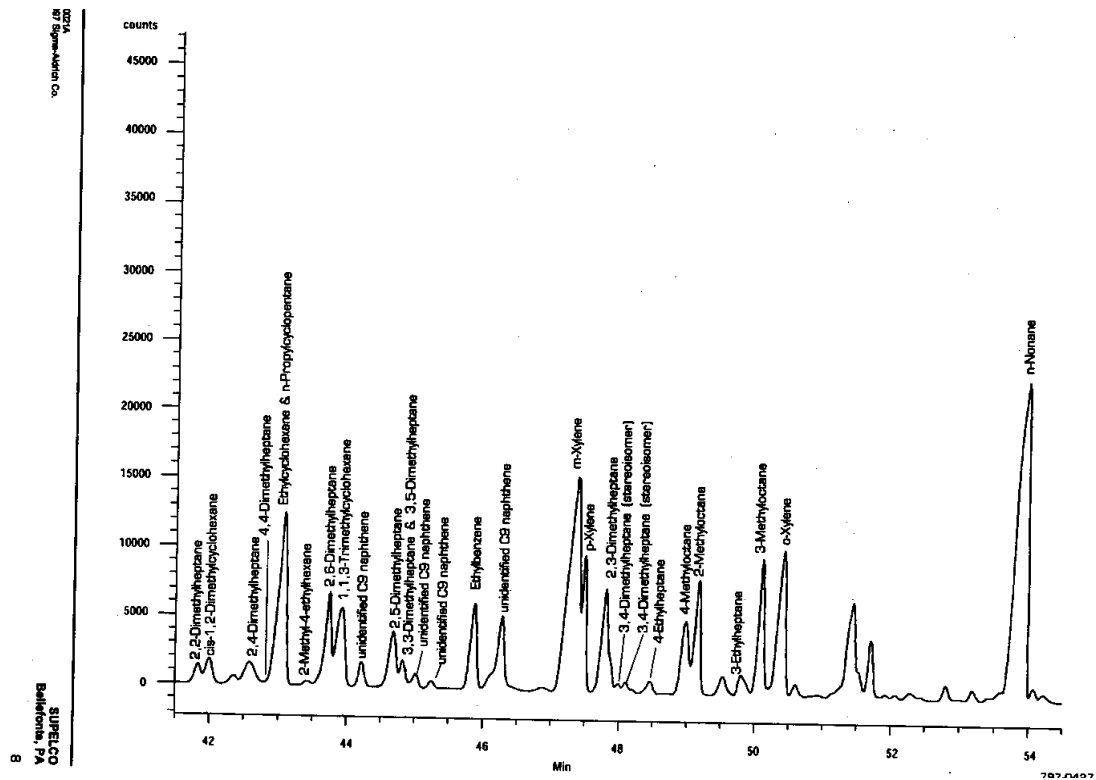


Figura 75. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 4).

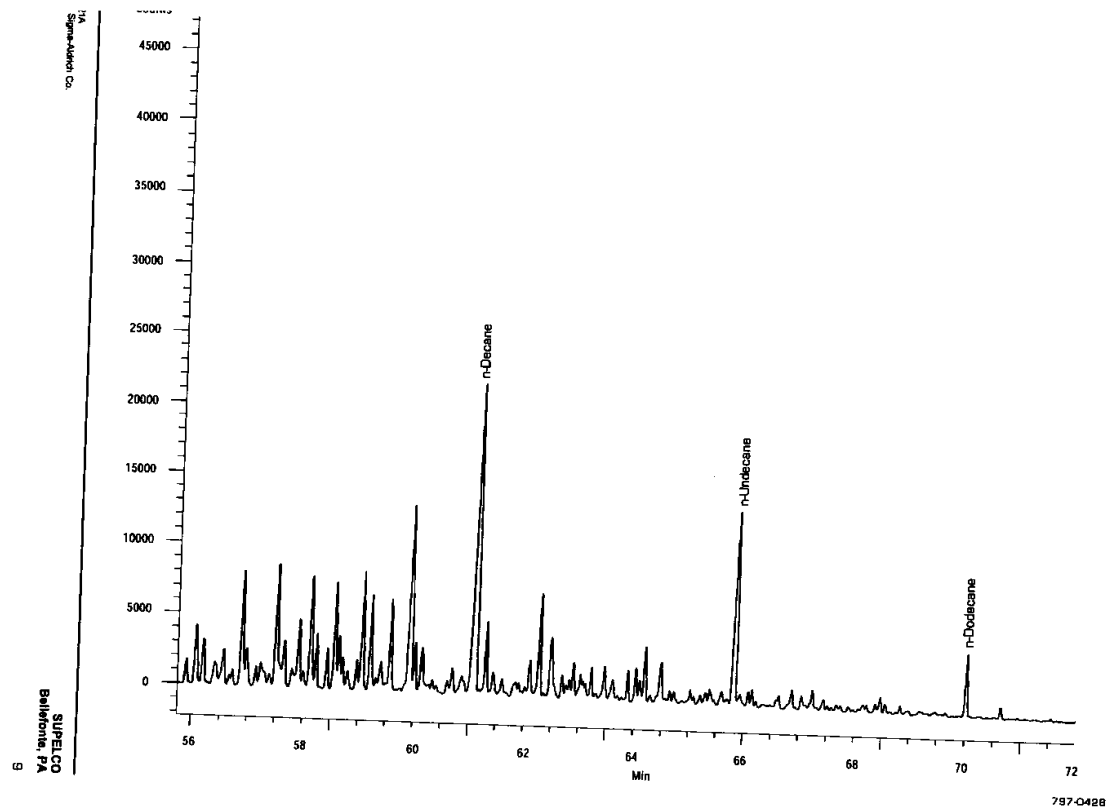


Figura 76. Expansão do cromatograma Referência do Padrão de Nafta (parte 5).

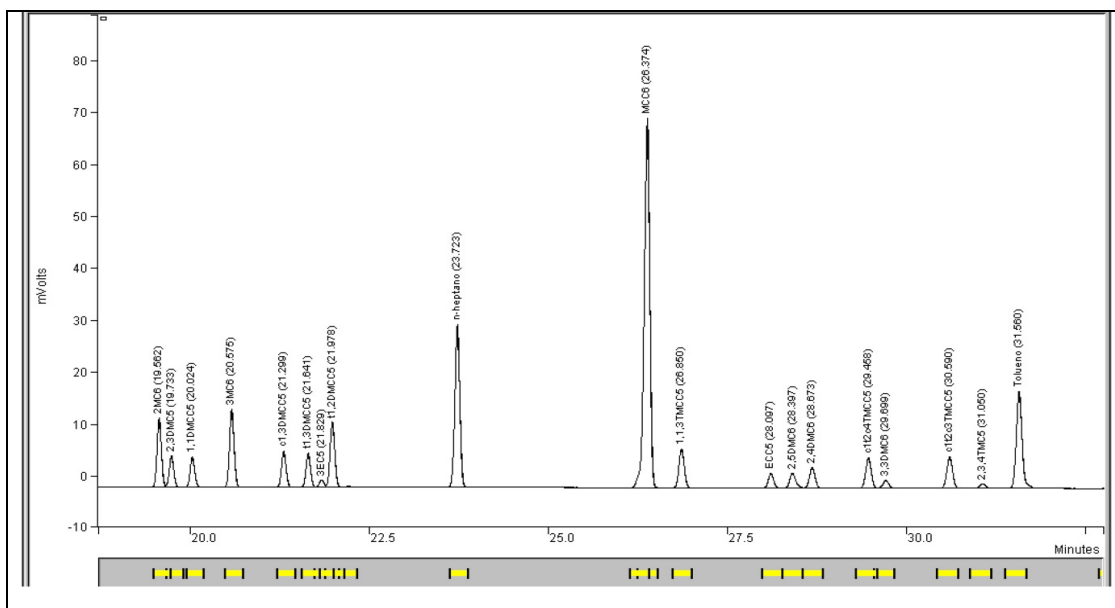


Figura 79. Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 2).

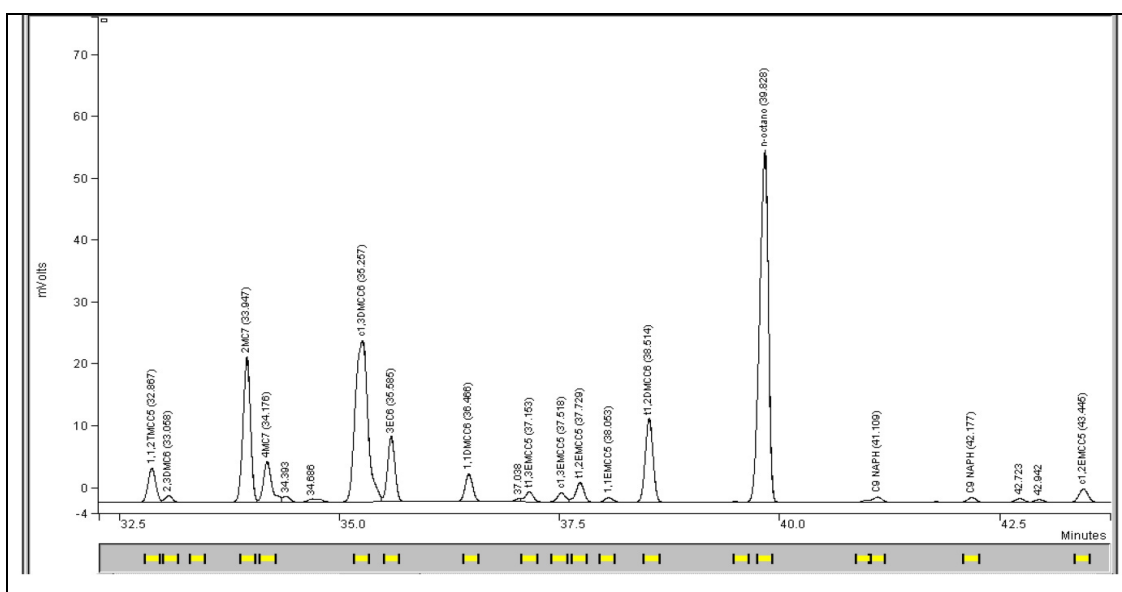


Figura 80. Expansão do cromatograma do Padrão de Nafta por CG-DIC (parte 3).

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 | MCiC5 | 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 |

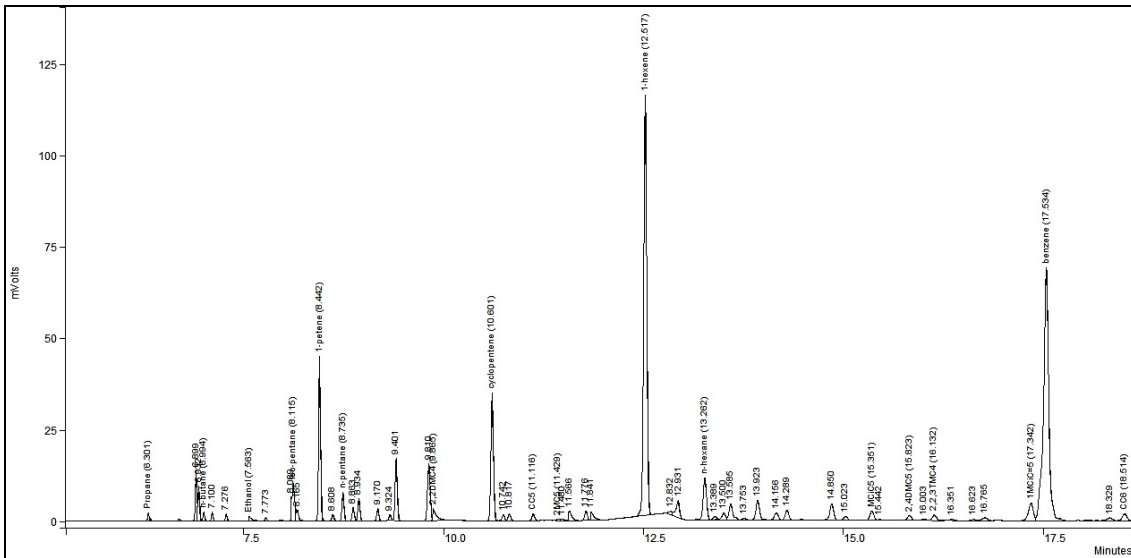


Figura 83. Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 1).

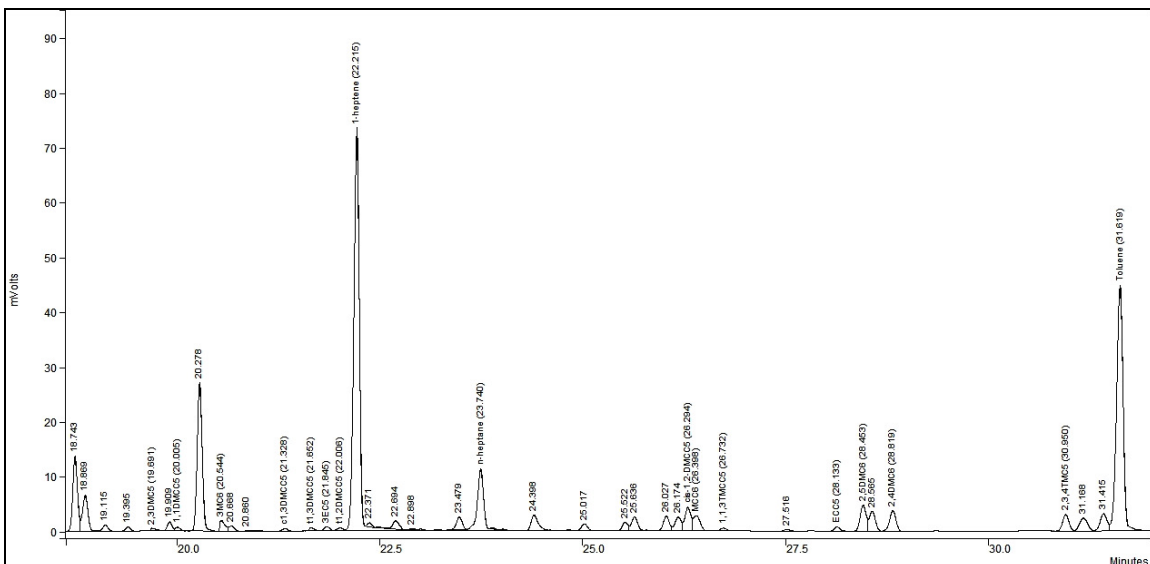


Figura 84. Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 2).

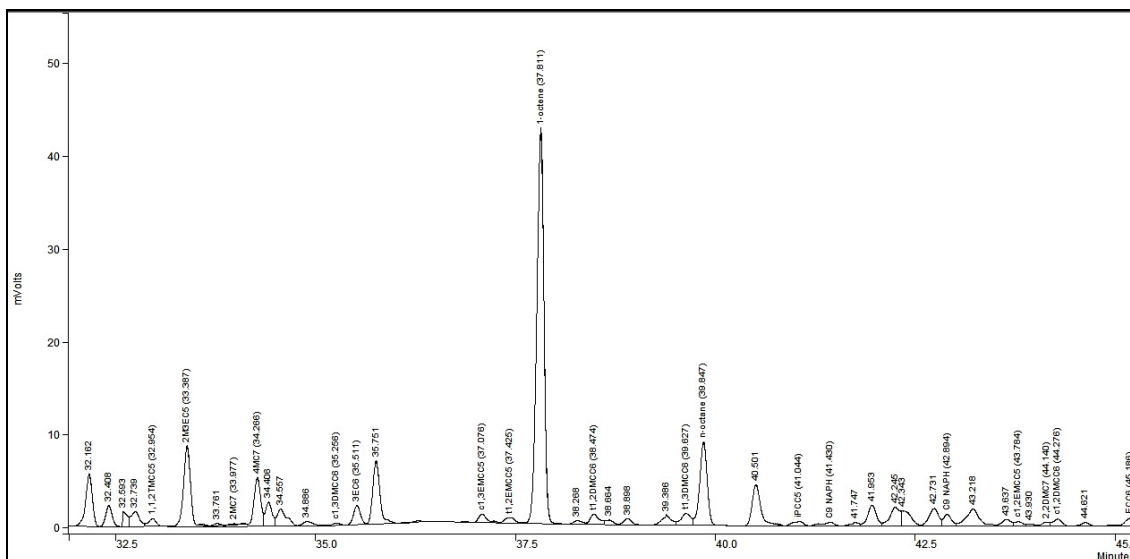


Figura 85. Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 3).

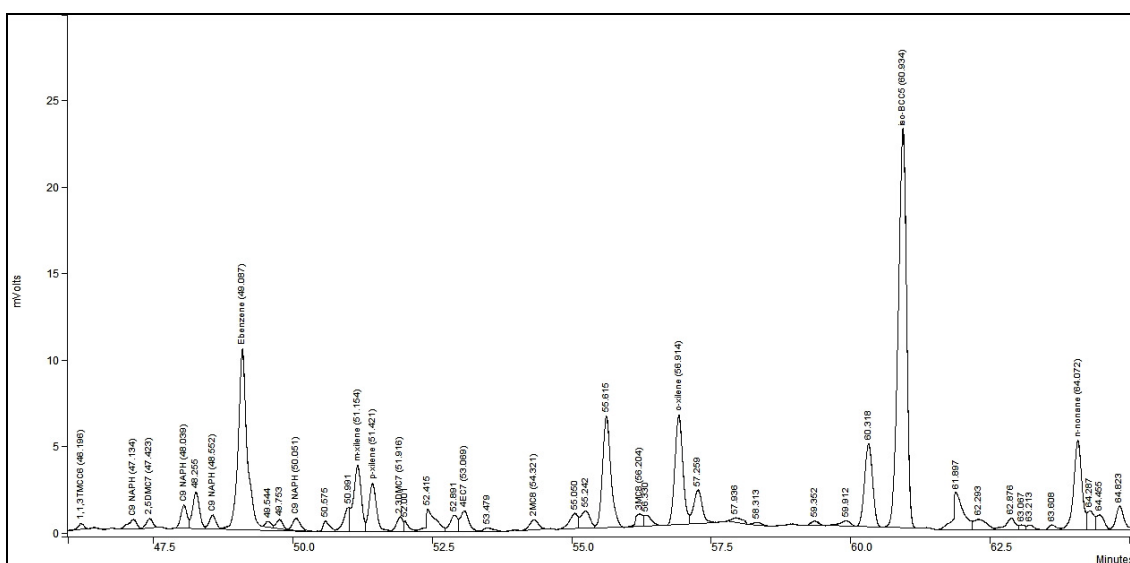


Figura 86. Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 4).

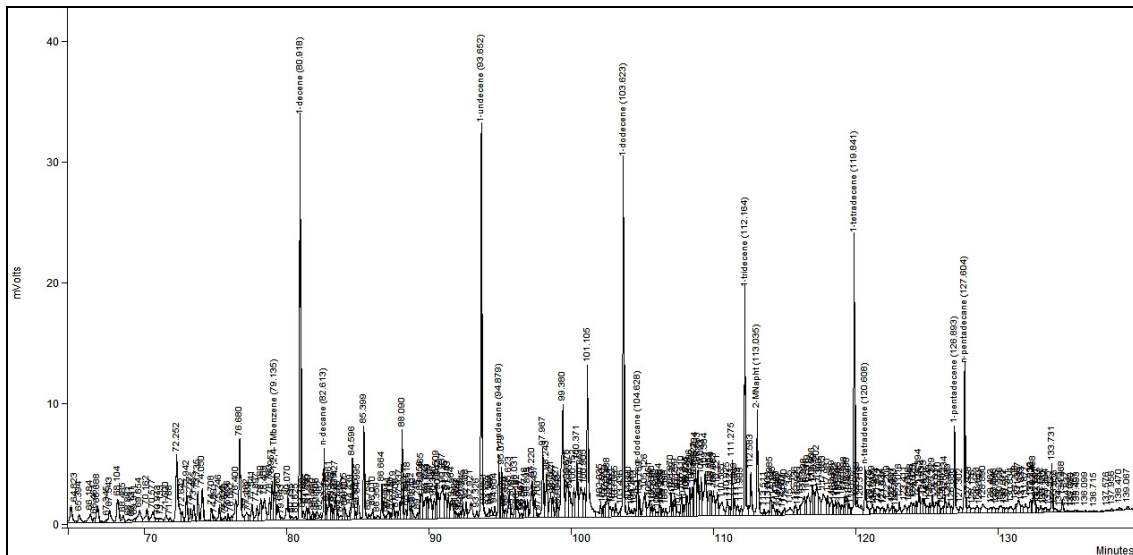


Figura 87. Expansão do cromatograma PIONA da amostra de Bio-óleo Leve (parte 5).

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 |

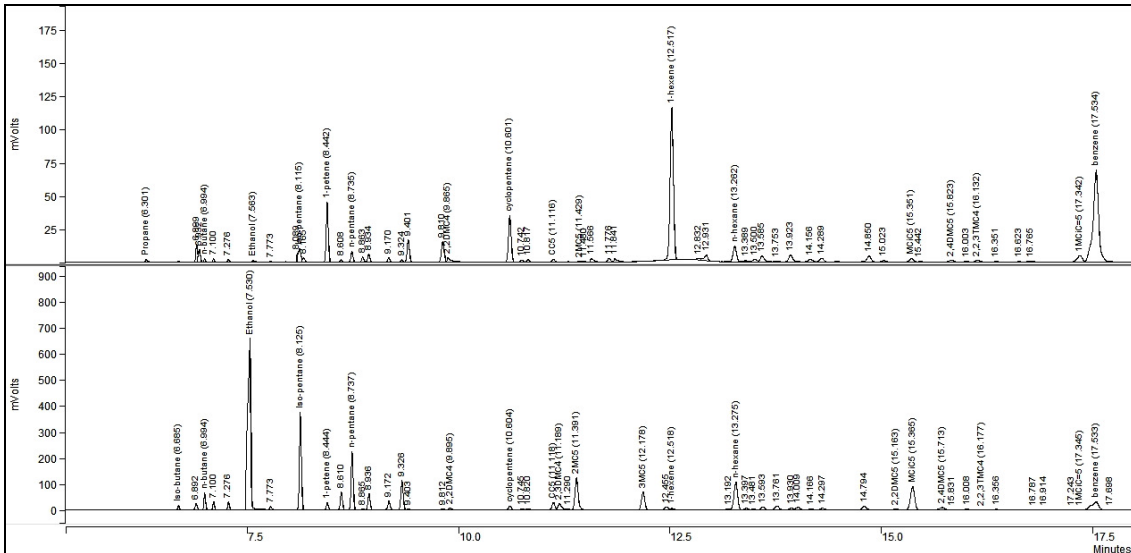


Figura 88. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 1).

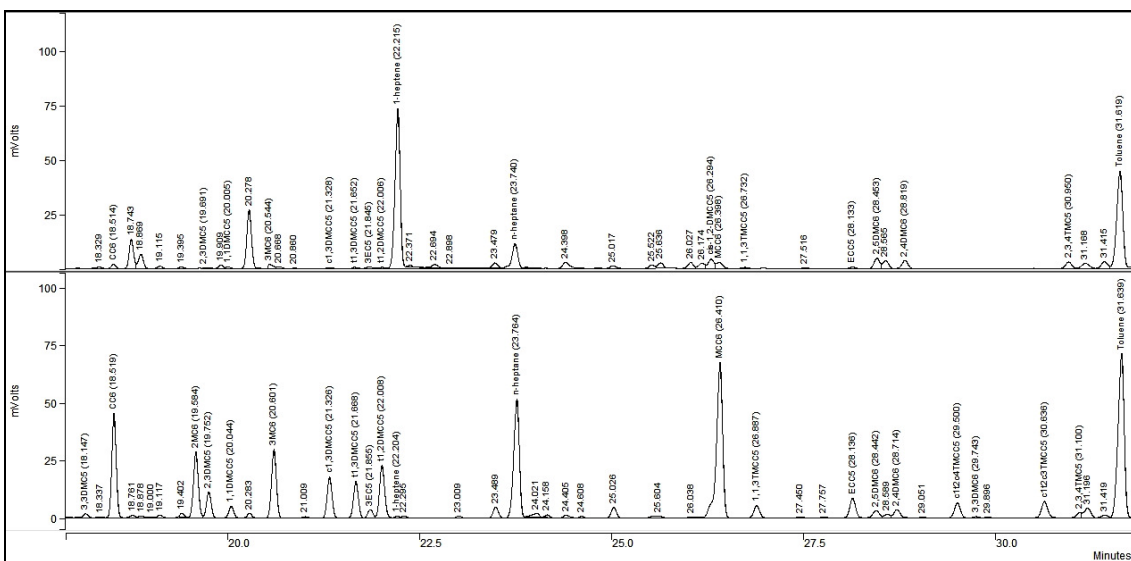


Figura 89. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 2).

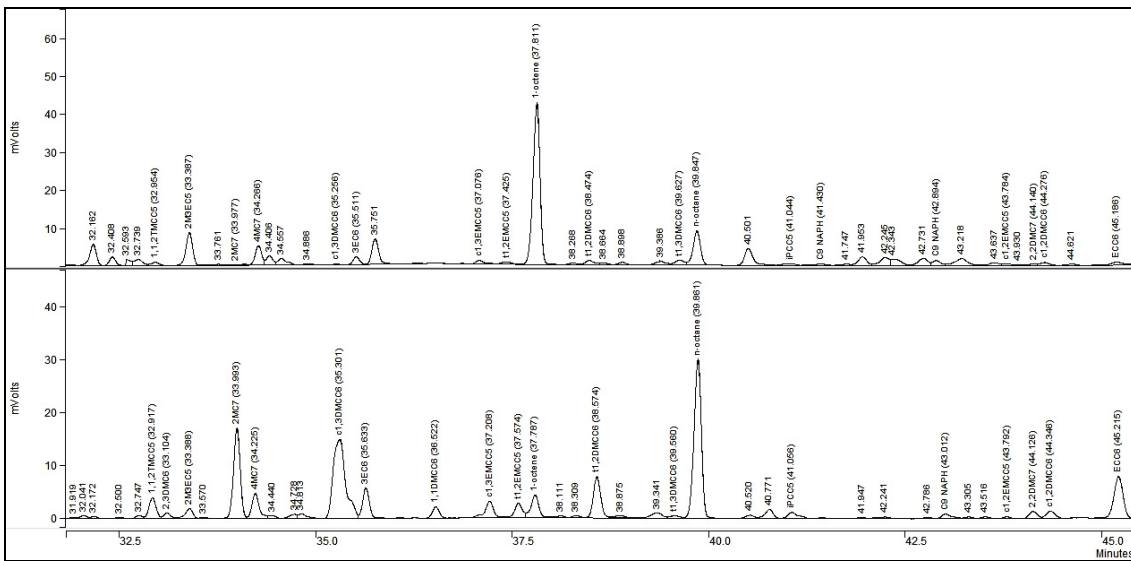


Figura 90. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 3).

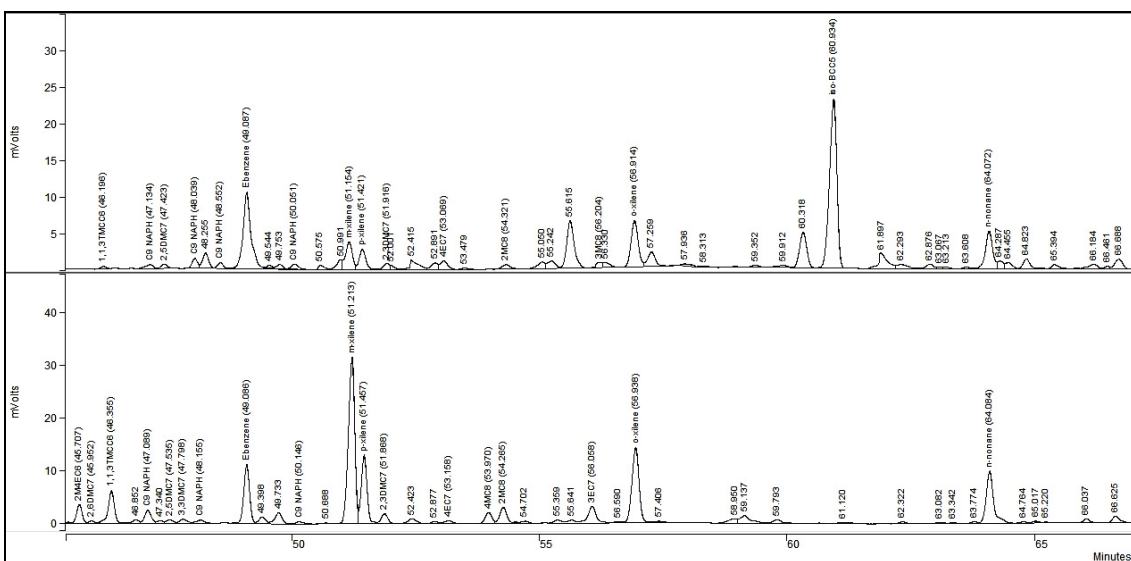


Figura 91. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 4).

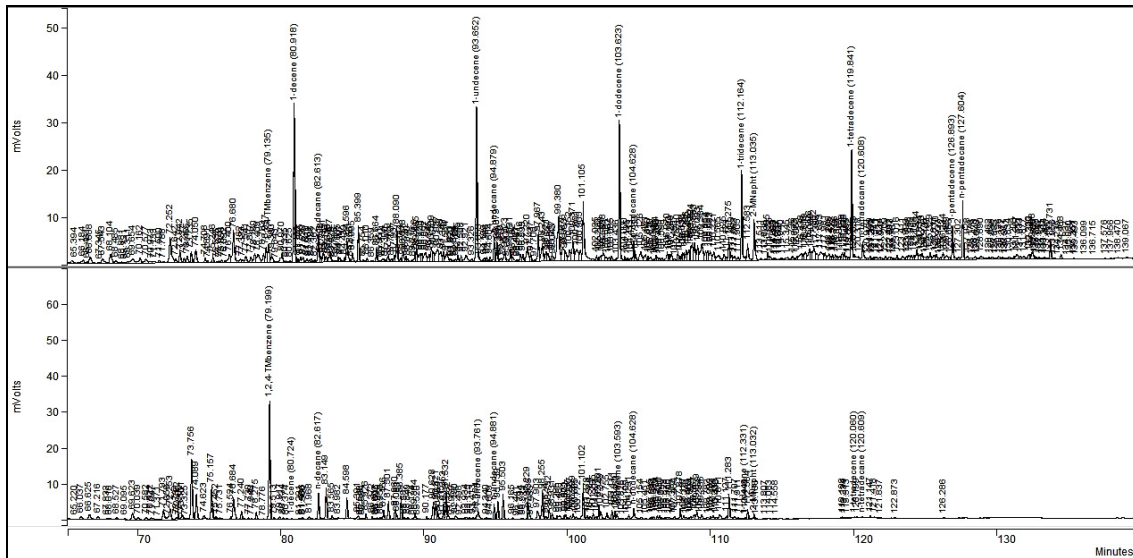


Figura 92. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Gasolina C Comum (inferior) (parte 5).

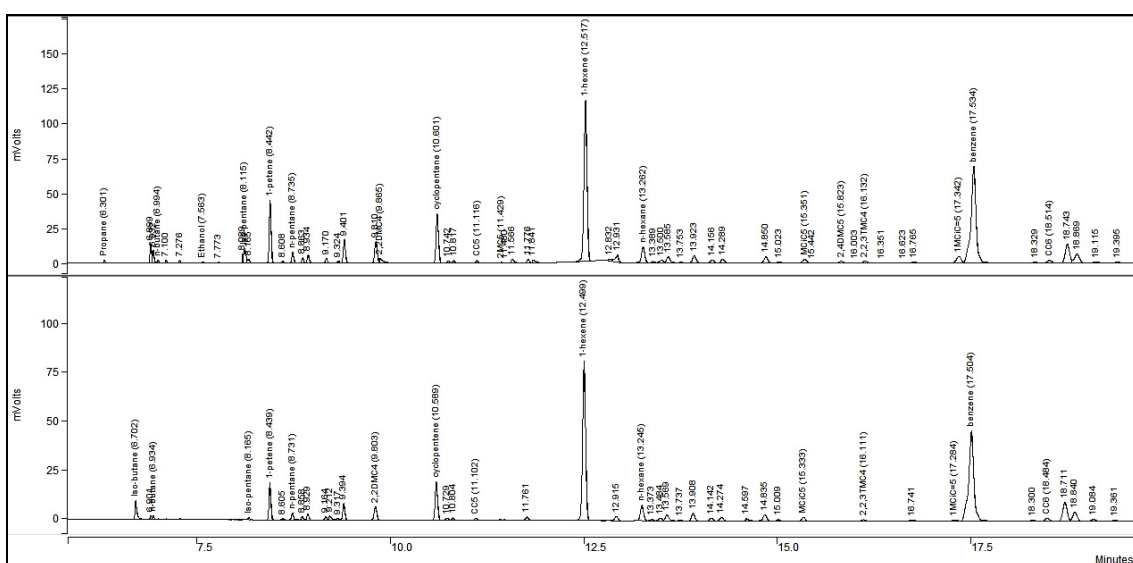


Figura 93. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 1).

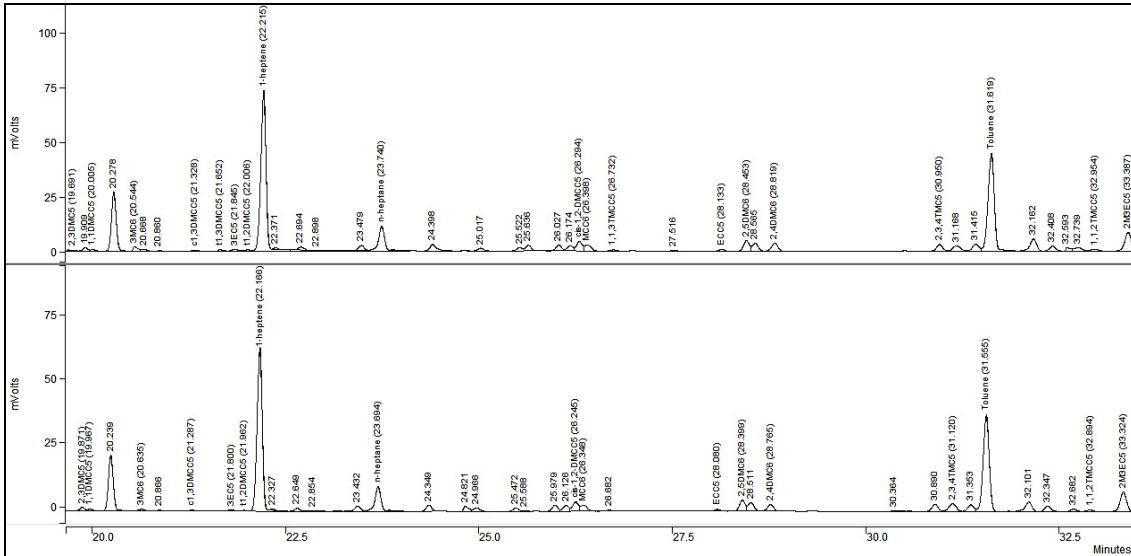


Figura 94. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 2).

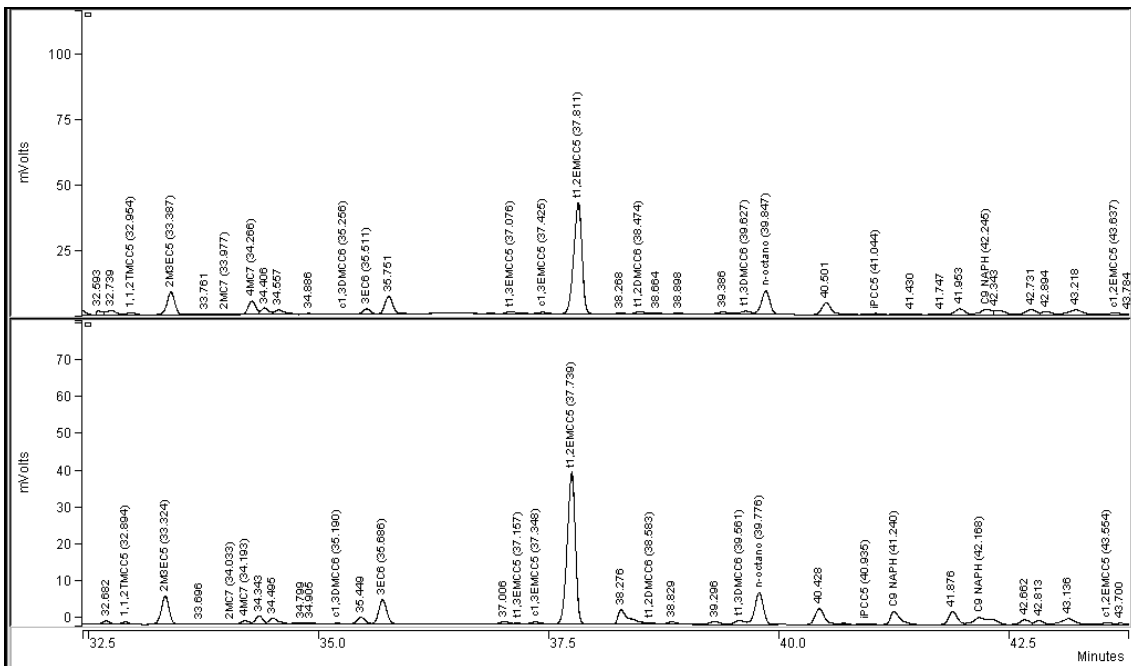


Figura 95. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 3).

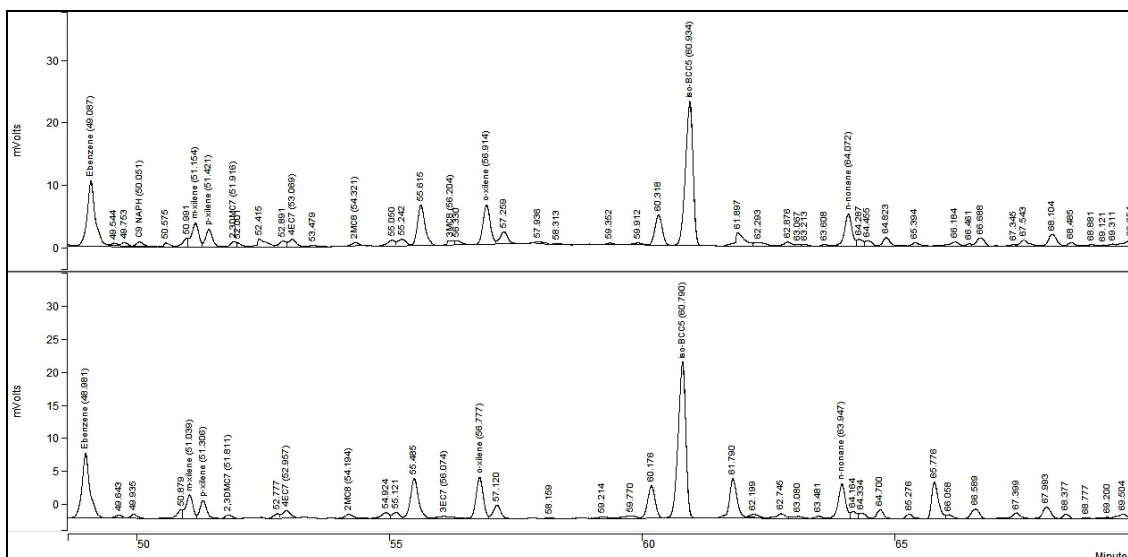


Figura 96. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 4).

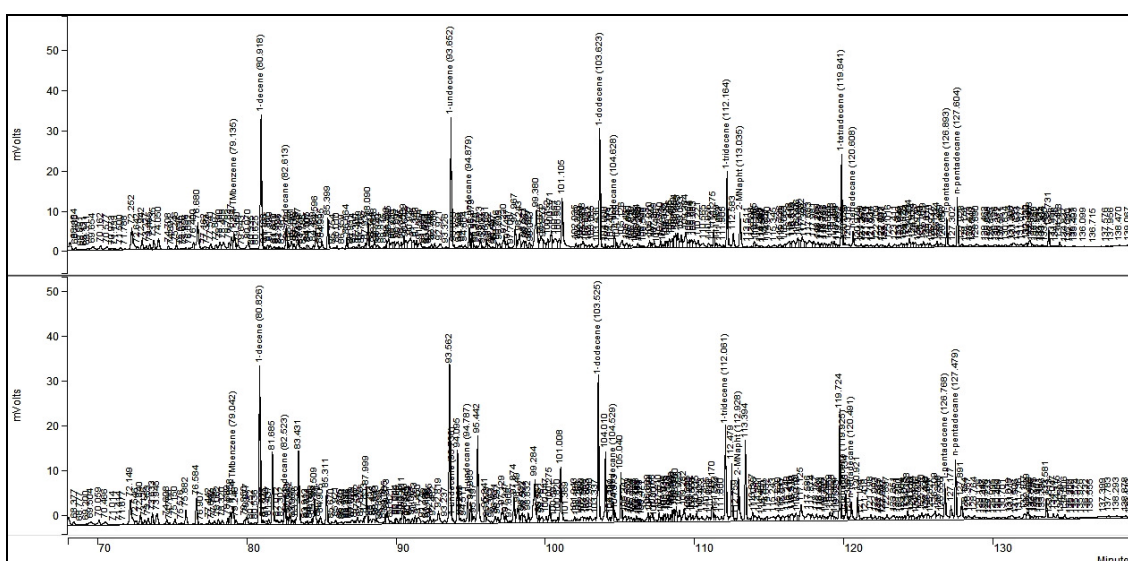


Figura 97. Expansão dos cromatogramas do Bio-óleo Leve (superior) x Bio-óleo Leve Esterificado (inferior) (parte 5).

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 | | | | |

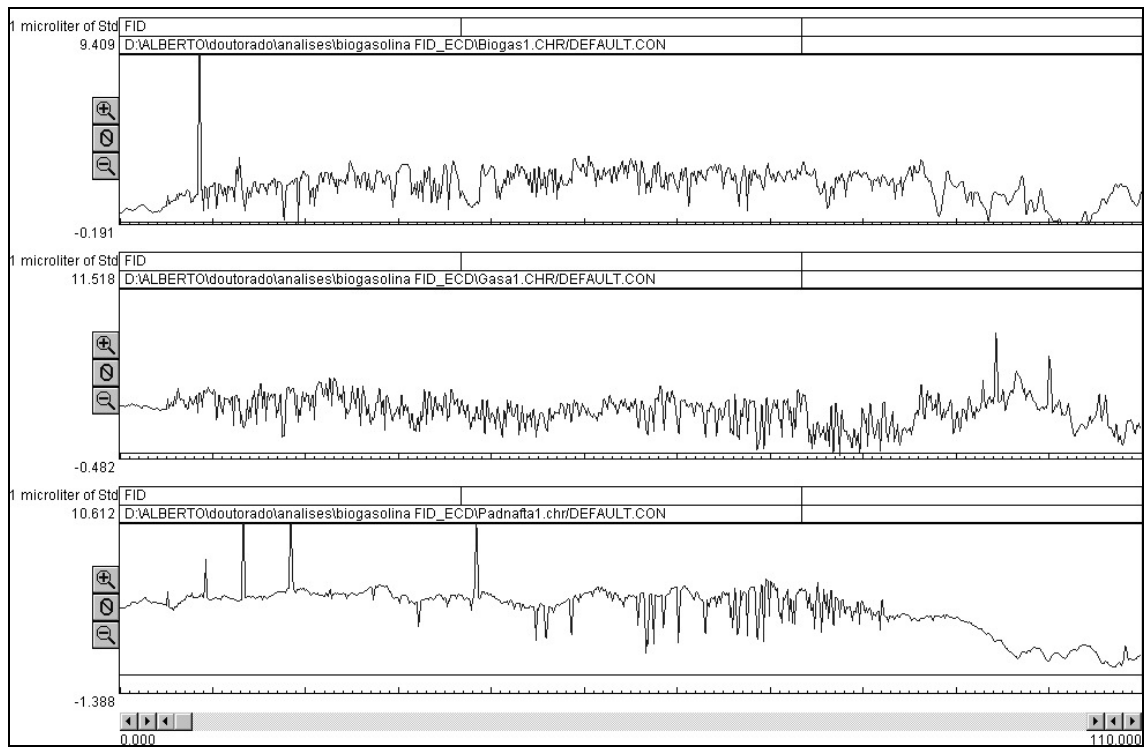


Figura 98. Cromatograma das amostras de Bio-óleo Leve (superior), Gasolina C Comum (centro) e Padrão de Nafta (inferior) por CG-DCE.