



Universidade Estadual do Centro-Oeste

MAYARA ANANDA GAUER

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E DAS EMISSÕES
GASOSAS DECORRENTES DO USO DE BIODIESEL DE
SOJA E DE SEBO BOVINO EM DIFERENTES MISTURAS
COM O DIESEL EM UM MOTOR GERADOR**

**MESTRADO EM
BIOENERGIA**

**GUARAPUAVA
2012**

MAYARA ANANDA GAUER

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E DAS EMISSÕES
GASOSAS DECORRENTES DO USO DE BIODIESEL DE
SOJA E DE SEBO BOVINO EM DIFERENTES MISTURAS
COM O DIESEL EM UM MOTOR GERADOR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer

GUARAPUAVA
2012

Catálogo na Publicação
Biblioteca da Unicentro, Campus Cedeteg

Gauer, Mayara Ananda

G267a Avaliação do desempenho e das emissões gasosas decorrentes do uso de biodiesel de soja e de sebo bovino em diferentes misturas com o diesel em um motor gerador / Mayara Ananda Gauer. -- Guarapuava, 2012
xiii, 155 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, 2012

Orientador: Waldir Nagel Schirmer

Banca examinadora: Samuel Nelson Melegari de Sousa, Edson Tomaz

Bibliografia

1. Biodiesel. 2. Poluição atmosférica. 3. Qualidade do ar. 4. Monitoramento do ar. 5. BTEX. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 665.5384

MAYARA ANANDA GAUER

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E DAS EMISSÕES
GASOSAS DECORRENTES DO USO DE BIODIESEL DE
SOJA E DE SEBO BOVINO EM DIFERENTES MISTURAS
COM O DIESEL EM UM MOTOR GERADOR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Sousa
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Edson Tomaz
Universidade Estadual de Campinas

Guarapuava, 13 de agosto de 2012.

À minha família, minha fonte de luz.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade e por me dar a força e perseverança necessárias para vencer os obstáculos que se fizeram presentes durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço aos meus pais (Edmilson e Irene), que até hoje são as pessoas mais importantes da minha vida, por sempre me incentivarem e apoiarem minhas escolhas. Pela oportunidade, amor e carinho imensos. Agradeço também aos meus irmãos, pelos momentos de descontração e alegria (em especial ao Herman por me acolher em minhas “viagens” à Irati). Ao Everton, pela companhia e compreensão nos momentos de dificuldade (que não foram poucos) e ausência nos finais de semana.

Ao professor orientador Waldir Nagel Schirmer, pela paciência, confiança, dedicação e atenção fornecida durante o desenvolvimento deste trabalho, sempre pronto para responder minhas dúvidas e auxiliar nas horas de dificuldade. Minha profunda gratidão e respeito.

Ao professor Samuel Nelson Melegari de Souza e aos estagiários Lucas Villetti e Luiz Inácio Chaves do Centro de Análise de Sistemas Alternativos de Energia (CASA - UNIOESTE), pela atenção e auxílio prestados durante as amostragens, pelos conhecimentos repassados e por disponibilizarem o motor de combustão interna, o analisador de gases inorgânicos para os ensaios e o calorímetro.

Ao professor Edson Tomaz, pela fundamental parceira no desenvolvimento desse trabalho e a toda equipe do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA - UNICAMP), pelo auxílio e colaboração nas análises dos gases orgânicos, especialmente à Eliana Marqui.

À equipe do Laboratório de Combustíveis (UNICENTRO – CEDETEG) e aos colegas André e Marcelo pela ajuda.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que, de uma forma ou outra, contribuíram para a concretização desta dissertação.

"Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo, só depende de nossa vontade e perseverança."

Albert Einstein

GAUER, M.A. **Avaliação do desempenho e das emissões gasosas decorrentes do uso de biodiesel de soja e de sebo bovino em diferentes misturas com o diesel em um motor gerador.** 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2012.

RESUMO

A maior parte da energia consumida no planeta provém dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), que se constituem em fontes de energia não-renováveis e limitadas. Neste cenário, o desenvolvimento e a procura por fontes alternativas de energia se tornam, a cada dia, mais relevantes. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as diferenças entre as emissões de poluentes inorgânicos e orgânicos do biodiesel de soja e do biodiesel produzido pelas blends de sebo bovino (62%) e soja (38%), e de suas misturas com o diesel mineral em diferentes proporções volumétricas (B0, B5, B20, B50 e B100). Para realização dos testes utilizou-se Diesel Interior tipo A, biodiesel de soja e biodiesel composto conjuntamente por soja (38%) e sebo bovino (62%) em motor de bancada com injeção direta e potência de 7,36 kW (10 cv), acoplado a um gerador de 5,5 kW. Para avaliação do desempenho do motor, determinou-se o consumo mássico, específico e energético para as diferentes misturas combustíveis bem como a eficiência de conversão do combustível em energia, para as formulações testadas. Para a avaliação das emissões de combustão utilizou-se filtros de fibra de celulose para retenção e quantificação de particulados, analisador automático da marca Bacharach, modelo PCA 3, na amostragem e análise de gases inorgânicos e amostragem ativa com concentração para coleta de gases orgânicos (BTEX), conforme o método TO 17 da USEPA, o qual prescreve o uso de resinas adsorventes para captura de compostos de natureza orgânica. O método de análise dos gases orgânicos compreendeu o uso de cromatógrafo a gás, acoplado a uma unidade de dessorção térmica (ATD) e de um detector de ionização de chama (DIC). Os resultados obtidos indicaram que não houve diferença estatística entre os consumos específicos do diesel e dos biodiesel utilizados, que o consumo energético do diesel foi levemente maior que o dos biodiesel usados e que a eficiência de conversão do combustível em energia aumentou quando se forneceu maior carga ao motor e conforme se adicionou biodiesel ao diesel. Quanto às emissões de material particulado, verificou-se que a concentração mássica retida em filtro foi cerca de 50% menor com o uso do biodiesel, para as duas condições de carga aplicadas (0,5 kW e 1,5 kW). Obteve-se uma redução nas emissões de CO com o uso do biodiesel de soja (BS 100) de 48%, 55% e 46% sob as cargas de 0,5 kW, 1,0 kW e 1,5 kW, respectivamente. Já em relação ao uso do biodiesel de gordura animal (BG 100) os resultados levaram a uma redução de 65% sob a carga de 0,5 kW e 66% para as cargas de 1,0 kW e 1,5 kW. Para o SO₂ os percentuais de redução foram de 72%, 73% e 80% para o B100, nas cargas de 0,5 kW, 1,0 kW e 1,5 kW, respectivamente. Já com o BG 100, conseguiu-se reduções da ordem de 80% (para a carga de 0,5 kW) e 76% (para as cargas de 1,0 e 1,5 kW), em relação ao diesel. As emissões de NO_x aumentaram em condições de carga mais elevada. As maiores concentrações foram verificadas para o BG 100, nas cargas de 0,5kW e 1,0 kW (46 % e 57% maiores, respectivamente, comparativamente ao petrodiesel). As emissões de BTEX apresentaram significativa redução, em relação ao diesel, quando do uso dos biodiesel puro. Tais reduções foram da ordem de 80% (em 0,5 kW), 68% (em 1,0 kW) e 37% (em 1,5 kW) com o uso do BS 100. Para o BG 100, as reduções totais de BTEX foram de 95%, 85% e 73%, nas cargas de 0,5 kW, 1,0 kW e 1,5 kW, respectivamente. Concluiu-se que o uso do biodiesel puro em motor gerador apresentou vantagens ambientais, pois promoveu a redução de uma grande quantidade de gases poluentes lançados à atmosfera e não comprometeu, de forma significativa, o desempenho (consumo específico e eficiência) do motor. Sugere-se, para trabalhos futuros, que sejam realizadas também avaliações da engenharia do motor gerador para se determinar quais fatores mecânicos induzem a um aumento / redução das emissões quando do emprego do biodiesel como combustível.

Palavras-chave: Biodiesel. Poluição Atmosférica. Qualidade do Ar. Monitoramento do Ar. BTEX.

GAUER, M.A. **Evaluation of the performance and gaseous emissions from the use of biodiesel from soybeans and beef tallow in different mixtures with diesel fuel in an engine generator.** 2012. 155f. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) - Midwest State University, Guarapuava, 2012.

ABSTRACT

Most of the energy consumed on the planet comes from fossil fuels, which are a source of non-renewable energy, and with limited forecasting future depletion. In this scenario, the development and demand for alternative energy sources become relevant. This study aimed to evaluate the differences of pollutant emissions from soybean and tallow beef biodiesel and their blend with diesel (B0, B5, B20, B50 and B100). To perform the tests we used Diesel Interior Type A, soybean biodiesel and beef tallow biodiesel in a diesel engine with direct injection and power of 7.36 kW (10 hp) coupled to a generator of 5.5 kW. To evaluate the performance of the engine was determined the mass consumption, brake specific fuel consumption and energetic consumption to the various fuel blends as well. The efficiency of conversion of each fuel in energy was also determined. For the evaluation of particulate matter we used a pulp fiber filter. The exhaust emissions of inorganic gases have been performed by a Bacharach portable gas analyzer. The BTEX were sampled according to the method TO-17 of USEPA, which prescribes the use of adsorbent resin for the capture of organic gases. The method of BTEX analysis included the use of gas chromatograph (GC) coupled to a thermal desorption unit (ATD) and a flame ionization detector (FID). The results indicated that there was no statistical difference between the specific consumption of diesel and biodiesel used, the energy consumption of diesel was slightly higher than that of biodiesel used and the efficiency of conversion of fuel to energy increased when provided greater load as if the engine and biodiesel added to diesel. Regarding the emissions of particulate material, it was found that the concentration by weight retained on filter was about 50% lower with the use of biodiesel, for both loading conditions applied (0.5 kW and 1.5 kW). CO emissions decrease with the use of soybean biodiesel (BS 100) about 48%, 55% and 46% under loads of 0.5 kW, 1.0 kW and 1.5 kW, respectively. In relation to the use of biodiesel animal fat (BG 100) results led to a reduction of 65% under the load of 0.5 kW and 66% for loads of 1.0 kW and 1.5 kW. SO₂ reduction percentages were 72%, 73% and 80% for B100, in loads of 0.5 kW, 1.0 kW and 1.5 kW respectively. Already, with the BG 100 was achieved by reductions of 80% (for the 0.5 kW load) and 76% (for loads of 1.0 and 1.5 kW) compared to diesel. NO_x emissions increased in higher load conditions. The highest concentrations were observed for BG 100, in loads of 0.5 kW and 1.0 kW (46% and 57% higher, respectively, compared to petrodiesel). The emissions reported significant reduction in BTEX, in relation to diesel, when the use of pure biodiesel. Such reductions were approximately 80% (0.5 kW), 68% (at 1.0 kW) and 37% (1.5 kW) using the BS 100. For the BG 100, the reductions of total BTEX were 95%, 85% and 73% under loads of 0.5 kW, 1.0 kW and 1.5 kW, respectively. It was concluded that the use of biodiesel in motor generator showed environmental advantages, since promoted reduction of a large quantity of polluting gases released to the atmosphere and did not affect significantly the performance (specific consumption and efficiency) of the engine. It is suggested for future work, which are also held engineering evaluations engine generator to determine which mechanical factors induce an increase / decrease in emissions when the use of biodiesel as a fuel.

Keywords: Biodiesel. Air Pollution. Air Quality. Monitoring Air. BTEX.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1 - | Oferta interna de energia no Brasil no ano de 2010..... | 29 |
| Figura 2 - | Reação de transesterificação de triglicerídeos..... | 33 |
| Figura 3 - | Impactos das emissões de biodiesel usado em veículos rodoviários pesados..... | 38 |
| Figura 4 - | Motor gerador utilizado nos ensaios..... | 53 |
| Figura 5 - | Aparato utilizado nos ensaios de amostragem do material particulado... | 56 |
| Figura 6 - | Analizador automático Bacharach, modelo PCA3..... | 57 |
| Figura 7 - | Posicionamento da sonda do analisador no motor para avaliação de emissões de gases inorgânicos..... | 58 |
| Figura 8 - | Representação usual de um cartucho de vidro..... | 59 |
| Figura 9 - | Representação esquemática do cartucho de vidro utilizado, já preenchido com o adsorvente e fechado com as tampas de Teflon..... | 59 |
| Figura 10 - | Bomba portátil usada nas amostragens de material particulado e gases orgânicos..... | 63 |
| Figura 11 - | Esquema simplificado de amostragem com bombeamento de gases sobre suporte adsorvente..... | 64 |
| Figura 12 - | Representação da dessorção térmica em dois estágios..... | 65 |
| Figura 13 - | Aparato completo de análise dos gases orgânicos..... | 67 |
| Figura 14 - | Sistema de injeção de padrões líquidos existente no LPDTA da UNICAMP..... | 72 |
| Figura 15 - | Consumo específico obtido para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas..... | 76 |
| Figura 16 - | Consumo específico obtido para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas..... | 76 |
| Figura 17 - | Consumo específico do diesel e dos biocombustíveis puros, para as três situações de carga consideradas..... | 77 |
| Figura 18 - | Consumo energético dos combustíveis usados, sob as três condições de carga..... | 79 |
| Figura 19 - | Eficiência de conversão em energia para combustível diesel, biodiesel de soja e biodiesel de gordura animal..... | 80 |
| Figura 20 - | Redução das emissões de material particulado obtidas para o biodiesel, em relação ao diesel de petróleo..... | 82 |
| Figura 21 - | Emissões de CO para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas sob diferentes condições de operação do motor..... | 87 |
| Figura 22 - | Emissões de CO para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas sob diferentes condições de operação do motor..... | 88 |
| Figura 23 - | Emissões de SO ₂ para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas, sob diferentes condições de operação do motor..... | 89 |
| Figura 24 - | Emissões de SO ₂ para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas, sob diferentes condições de operação do motor..... | 89 |
| Figura 25 - | Temperatura média dos gases de exaustão para diesel, biodiesel de soja e suas misturas..... | 91 |
| Figura 26 - | Temperatura média dos gases de exaustão para diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas..... | 92 |
| Figura 27 - | Emissões de NO _x , para diesel, biodiesel de soja e suas misturas sob diferentes condições de carga do motor..... | 93 |
| Figura 28 - | Emissões de NO _x , para diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas sob diferentes condições de carga do motor..... | 94 |

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Figura 29 - | Emissões de benzeno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e misturas)..... | 98 |
| Figura 30 - | Emissões de tolueno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)..... | 100 |
| Figura 31 - | Emissões de etilbenzeno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)..... | 102 |
| Figura 32 - | Emissões de m,p xilenos em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)..... | 104 |
| Figura 33 - | Emissões de o-xilenos em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)..... | 105 |
| Figura 34 - | Reduções das emissões totais de BTEX com o uso de biodiesel, em comparação ao diesel..... | 108 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------------|--|-----|
| Tabela 1 - | Padrões nacionais de qualidade do ar, de acordo com a Resolução nº 03/90 do CONAMA..... | 27 |
| Tabela 2 - | Adsorventes comuns para coleta de COV no ar | 44 |
| Tabela 3 - | Princípios eletroópticos, usados em analisadores automáticos, para medição de poluentes atmosféricos..... | 48 |
| Tabela 4 - | Principais características do combustível diesel utilizado..... | 49 |
| Tabela 5 - | Principais características do biodiesel de soja utilizado (BS)..... | 50 |
| Tabela 6 - | Principais características do biodiesel de gordura animal utilizado (BG)..... | 51 |
| Tabela 7 - | Principais características do motor gerador usado nos ensaios..... | 53 |
| Tabela 8 - | Especificações do analisador automático usado para análise de gases inorgânicos..... | 57 |
| Tabela 9 - | Parâmetros de condicionamento dos cartuchos no DTA..... | 61 |
| Tabela 10 - | Especificação dos tubos e condições de amostragem | 62 |
| Tabela 11 - | Parâmetros de análise no DTA..... | 67 |
| Tabela 12 - | Condições de aquecimento do forno cromatográfico..... | 68 |
| Tabela 13 - | Condições de operação do DIC..... | 69 |
| Tabela 14 - | Propriedades físico-químicas dos BTEX..... | 70 |
| Tabela 15 - | Valores médios de PCS e PCI para diesel, biodiesel e suas misturas (teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)..... | 73 |
| Tabela 16 - | Médias e desvio padrão para o consumo mássico, específico e energético com o uso de diesel, biodiesel e suas misturas (ao nível de 5% de probabilidade)..... | 74 |
| Tabela 17 - | Eficiência de conversão dos combustíveis em energia..... | 80 |
| Tabela 18 - | Concentrações mássicas de particulados emitidos nos ensaios realizados (média e desvio padrão ao nível de 5% de probabilidade).... | 81 |
| Tabela 19 - | Emissão de gases inorgânicos (valores médios e desvio padrão ao nível de 5% de probabilidade)..... | 84 |
| Tabela 20 - | Temperatura média dos gases de exaustão para diferentes cargas do motor e misturas combustíveis (teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)..... | 90 |
| Tabela 21 - | Massas médias de BTEX retidas nos cartuchos usados como brancos de campo..... | 95 |
| Tabela 22 - | Tempos de retenção e limites de detecção e quantificação do método para os BTEX..... | 95 |
| Tabela 23 - | Concentrações de BTEX para os combustíveis usados (média e desvio padrão, ao nível de 5% de probabilidade)..... | 96 |
| Tabela 24 - | Reduções percentuais das emissões de benzeno em função do combustível usado, em relação ao diesel..... | 99 |
| Tabela 25 - | Reduções percentuais das emissões de tolueno em função do combustível usado, em relação ao diesel..... | 101 |
| Tabela 26 - | Reduções percentuais de etilbenzeno em função do combustível usado, em relação ao diesel..... | 103 |
| Tabela 27 - | Reduções percentuais de xilenos em função do combustível usado, em relação ao diesel..... | 105 |
| Tabela 28 - | Reduções totais de BTEX em função do combustível usado, em relação ao diesel..... | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DTA – Dessorvedor Térmico Automático

B0 – Diesel

BG 100 – Biodiesel composto por 62% de biodiesel de sebo bovino e 38% de biodiesel de soja

BG 20 – Diesel com 5% de biodiesel de soja e sebo bovino, em volume

BG 5 – Diesel com 5% de biodiesel de soja e sebo bovino, em volume

BG 50 – Diesel com 5% de biodiesel de soja e sebo bovino, em volume

BS 100 – Biodiesel de soja

BS 5 – Diesel com 5% de biodiesel de soja, em volume

BS 20 – Diesel com 20% de biodiesel de soja, em volume

BS 50 – Diesel com 50% de biodiesel de soja, em volume

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CG – Cromatografia Gasosa

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

DIC – Detector de Ionização de Chama

ES – Espectrometria de Massa

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

MP – Material Particulado

NO – Óxido de Nitrogênio

NO₂ – Dióxido de Nitrogênio

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

O₃ – Ozônio

U.S.EPA - United States Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2. OBJETIVOS | 16 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA..... | 17 |
| 3.1.1 Principais Poluentes Atmosféricos, Seus Efeitos e Fontes Emissoras..... | 17 |
| 3.1.1.1 Monóxido de carbono..... | 17 |
| 3.1.1.2 Dióxido de carbono..... | 18 |
| 3.1.1.3 Óxidos de enxofre..... | 19 |
| 3.1.1.4 Óxidos de nitrogênio..... | 21 |
| 3.1.1.5 Material particulado..... | 22 |
| 3.1.1.6 Compostos orgânicos voláteis..... | 23 |
| 3.1.2 Padrões de Qualidade do Ar..... | 26 |
| 3.2 A MATRIZ ENERGÉTICA E OS BIOCOMBUSTÍVEIS | 27 |
| 3.2.1 Biomassa | 29 |
| 3.2.2 Biocombustíveis | 30 |
| 3.2.2.1 Etanol..... | 30 |
| 3.2.2.2 Biodiesel..... | 31 |
| 3.2.2.2.1 <i>Processos de obtenção de biodiesel</i> | 32 |
| 3.2.2.2.2 <i>Matérias primas potenciais</i> | 34 |
| 3.2.2.2.3 <i>Parâmetros de qualidade</i> | 35 |
| 3.2.3 As Emissões de Poluentes do Diesel em Comparação ao Biodiesel..... | 36 |
| 3.3 MONITORAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS..... | 41 |
| 3.3.1 Amostragem de Gases..... | 41 |
| 3.3.1.1 Amostragem ativa sem pré-concentração..... | 41 |
| 3.3.1.2 Amostragem ativa com pré- concentração..... | 42 |
| 3.3.1.2.1 <i>Amostragem por Absorção</i> | 42 |
| 3.3.1.2.2 <i>Amostragem por Adsorção</i> | 43 |
| 3.3.1.3 Amostragem passiva..... | 45 |
| 3.3.2 Análise de Compostos Orgânicos..... | 46 |
| 3.3.3 Analisadores Automáticos | 47 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 49 |
| 4.1 DIESEL, BIODIESEL E MISTURAS | 49 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MOTOR GERADOR UTILIZADO..... | 52 |
| 4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO DO MOTOR | 53 |
| 4.4 ENSAIOS DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO..... | 55 |
| 4.4.1 Material Particulado..... | 55 |
| 4.4.2 Gases Inorgânicos | 56 |
| 4.4.3 Gases Orgânicos | 58 |
| 4.4.3.1 Aspectos gerais de amostragem | 58 |
| 4.4.3.1.1 <i>Cartuchos de amostragem</i> | 58 |
| 4.4.3.1.2 <i>Adsorvente</i> | 60 |
| 4.4.3.1.3 <i>Preparo dos cartuchos adsorventes</i> | 60 |
| 4.4.3.1.4 <i>Procedimentos de amostragem</i> | 61 |
| 4.4.3.2 Procedimentos de análise dos gases orgânicos de combustão..... | 64 |
| 4.4.3.2.1 <i>Descrição dos equipamentos</i> | 64 |
| 4.4.3.2.2 <i>Parâmetros de análise</i> | 67 |
| a) Dessorção Térmica | 67 |
| b) Cromatografia Gasosa..... | 68 |

| | |
|--|-----|
| c) Detector de Ionização de Chama | 68 |
| 4.4.3.3 Controle de qualidade das amostras e análises | 69 |
| 4.4.3.3.1 <i>Branco de campo</i> | 69 |
| 4.4.3.3.2 <i>Amostragens em duplicata</i> | 69 |
| 4.4.3.3.3 <i>Limites de detecção e quantificação</i> | 70 |
| 4.4.3.3.4 <i>Curvas de calibração</i> | 70 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 73 |
| 5.1 DESEMPENHO DO MOTOR PARA OS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS TESTADOS..... | 73 |
| 5.1.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) dos Combustíveis e suas Misturas..... | 73 |
| 5.1.2 Consumo Mássico, Específico e Energético..... | 74 |
| 5.1.3 Eficiência de Conversão do Combustível em Energia..... | 80 |
| 5.2 AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO..... | 81 |
| 5.2.1 Emissão de Material Particulado..... | 81 |
| 5.2.2 Emissão de Gases Inorgânicos..... | 84 |
| 5.2.2.1 CO..... | 85 |
| 5.2.2.2 SO ₂ | 88 |
| 5.2.2.3 NO _x | 90 |
| 5.2.3 Emissão de gases orgânicos | 94 |
| 5.2.3.1 Determinação dos BTEX..... | 95 |
| 5.2.3.2 Discussões gerais sobre as emissões de BTEX..... | 106 |
| 6. CONCLUSÕES | 109 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 110 |
| REFERÊNCIAS | 112 |
| APÊNDICES | 128 |
| APÊNDICE A..... | 129 |
| ANEXOS | 130 |
| ANEXO A..... | 131 |
| ANEXO B..... | 133 |
| ANEXO C..... | 134 |
| ANEXO D..... | 137 |
| ANEXO E..... | 151 |
| ANEXO F..... | 153 |

1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no planeta provém dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), que se constituem em fontes de energia não renováveis e limitadas, levando a um aumento dos custos de exploração. Neste cenário, o desenvolvimento e a procura por fontes alternativas de energia se tornam, a cada dia, mais relevantes (CUNHA, 2008; MIRANDA, 2007).

A diminuição das reservas de petróleo, aliada às oscilações de seu preço, evidenciam a necessidade de se diversificar a matriz energética mundial, por meio do uso de combustíveis renováveis. Durante muitos anos, fontes de energia alternativas ao petróleo não apresentaram competitividade econômica, fazendo com que pesquisas e investimentos nesta área fossem escassos. Assim, o movimento atual em prol dos biocombustíveis rompe um paradigma global que se manteve ao longo de muitas décadas e que sustentou o desenvolvimento de toda uma cadeia industrial (SILVA FILHO, 2010).

A recente preocupação com a preservação do meio ambiente é também um fator que tem impulsionado a busca por fontes de energia menos impactantes. O processo de urbanização, o crescimento populacional, o desenvolvimento de novas tecnologias e o aumento significativo na frota de veículos automotores, vêm contribuindo para a elevação das taxas de emissões de poluentes atmosféricos. Tais emissões têm liberado quantias substanciais de óxidos de carbono (CO e CO₂), metano (CH₄), óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), material particulado e compostos orgânicos voláteis (COV) para a atmosfera, contribuindo para a intensificação do efeito estufa e de outros problemas ambientais e de saúde pública (SILVA FILHO, 2010; SCHIRMER, 2004; BARBOSA, 2006; FERREIRA, SANTOS e SOUZA, 2008; MORAES, 2008).

A deterioração da qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos, tem despertado a atenção de cientistas para a importância das pesquisas relacionadas a esta temática, de modo a propor soluções e medidas mitigadoras para os impactos causados à atmosfera. A contribuição das emissões provenientes de fontes móveis (frota veicular) é hoje mais significativa do que aquela proveniente das atividades industriais (fontes fixas). Tal fato se deve ao aumento constante no número de veículos que circulam pelas ruas, especialmente nas grandes cidades, o que faz com que os padrões de emissão regulamentados para alguns poluentes atmosféricos sejam frequentemente excedidos. Conforme afirma Cunha (2008), o aumento da demanda pelo transporte de cargas e passageiros levou a um aumento direto da

utilização de diesel como combustível, trazendo consequências desfavoráveis ao meio ambiente e contribuindo para a escassez de petróleo no planeta. Desta maneira, de acordo com a mesma autora, a busca por fontes alternativas de energia, que substituam os combustíveis fósseis e atendam aos requisitos econômicos, ambientais e sociais, é fator primordial no que se refere à manutenção do desenvolvimento sustentável.

No âmbito nacional, pesquisas abrangendo o desenvolvimento dos biocombustíveis como fonte energética vêm ganhando proporções cada vez maiores nos últimos anos. A grande maioria dessas pesquisas, entretanto, restringe-se apenas à investigação dos biocombustíveis como prováveis substitutos da gasolina e do diesel em termos de produção e equivalência energética, deixando de lado muitas vezes os aspectos ambientais relacionados ao seu uso. Os estudos científicos que abordam investigações similares às propostas neste trabalho apontam vantagens no uso do biodiesel em relação ao diesel de petróleo (redução significativa dos principais gases poluentes). Outro aspecto favorável ao uso dos biocombustíveis refere-se à redução da emissão de gás carbônico, já que durante a sua produção há fixação de CO₂ atmosférico no crescimento da biomassa, a qual será convertida em combustível.

Diante deste cenário, o uso do biodiesel como fonte de energia surge como uma alternativa viável (em termos ambientais) para substituir o óleo diesel em motores automotivos de combustão interna por compressão, pois, além de permitir a redução da dependência do setor de transportes em relação ao petróleo, pode ser considerado um combustível menos agressivo ao meio ambiente, em comparação aos de origem fóssil.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar comparativamente as emissões de poluentes inorgânicos e orgânicos do biodiesel de soja e do biodiesel produzido pelas blendas de gordura animal (62%) e soja (38%), e de suas misturas com o diesel mineral em diferentes proporções volumétricas (B0, B5, B20, B50 e B100¹).

Especificamente, objetiva-se:

- a) quantificar as emissões dos gases inorgânicos (CO, NO_x e SO₂) de combustão para cada biocombustível (e suas misturas com o diesel) utilizado, sob diferentes condições de operação do motor;
- b) quantificar as emissões de gases orgânicos (BTEX) para o diesel, misturas de diesel/biodiesel e biodiesel puros, sob diferentes condições de operação do motor;
- c) determinar as emissões de material particulado para o diesel e biodiesel de soja, sob diferentes condições de operação do motor;
- d) verificar o desempenho energético em motor de bancada, para os combustíveis diesel, biodiesel e suas misturas;
- e) correlacionar alguns dos parâmetros físico-químicos do diesel e do biodiesel (massa específica, viscosidade cinemática, enxofre total, índice de cetano e ponto de entupimento de filtro a frio) com as emissões de combustão, o desempenho energético e consumo de cada um dos tipos de combustível.

¹As siglas B0, B2, B5, B20, B50 e B100 referem-se à porcentagem de biodiesel adicionada ao óleo diesel. Assim, B0 é o diesel puro e B100 biodiesel puro.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

De acordo com Braga *et al.* (2005), a poluição, nas suas mais variadas formas, pode ser definida como “... a alteração das características físicas, químicas e biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência, ou às atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais”. Pode-se afirmar que o ar se encontra poluído quando substâncias ou energias estão presentes em elevadas concentrações na atmosfera, podendo produzir efeitos adversos sobre as pessoas, animais, vegetais e materiais (TEIXEIRA, WIEGAND e NORTE, 2010).

Considerando a toxicidade de alguns poluentes presentes no ar e sua potencialidade em causar problemas à saúde pública, a importância do controle da poluição atmosférica é conhecida já há algum tempo. Muitos estudos reportam episódios frequentes de poluição do ar desde a Revolução Industrial, no séc. XVIII, quando o homem começou a desenvolver, em maior escala, atividades relacionadas ao uso de combustíveis fósseis (especialmente o carvão) (SPICER *et al.*, 2002). A poluição atmosférica, de acordo com a dimensão da área que atinge, pode causar problemas locais e problemas globais. Os problemas locais englobam, em geral, pequenas áreas, como cidades. Como exemplo de problema local pode-se citar o *smog* fotoquímico. Os problemas globais, por sua vez, podem comprometer toda a biosfera, exigindo o comprometimento de vários países no intuito de controlar esta poluição. Como exemplo de poluição em escala global, tem-se o efeito estufa e a depleção da camada de ozônio (BRAGA *et al.*, 2005).

3.1.1 Principais Poluentes Atmosféricos, Seus Efeitos e Fontes Emissoras

3.1.1.1 Monóxido de carbono (CO)

Sendo um subproduto resultante da combustão incompleta de combustíveis fósseis, o CO é emitido, em grande parte, pelo escapamento dos veículos automotores. Em condições naturais, sua concentração na atmosfera é de, aproximadamente 0,01 ppm. No entanto em as áreas urbanas das grandes cidades, que apresentam intenso congestionamento

de veículos, especialmente em horários de pico, as concentrações deste poluente podem chegar a 50-100 ppm (MANAHAN, 2001).

Quando a razão ar:combustível nos motores é baixa (por exemplo, durante a partida do veículo, quando o fornecimento de ar é pequeno e em áreas de grande altitude, onde o ar é mais rarefeito), a probabilidade de ocorrência de uma combustão incompleta aumenta (MANAHAN, 2001). Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S.EPA), nos Estados Unidos, dois terços das emissões de CO provem de fontes móveis, sendo que em áreas urbanas, a contribuição dos veículos automotores na emissão deste gás excede 90% (U.S.EPA, 1993). Dados similares foram encontrados na Região Metropolitana de São Paulo, onde foi identificado que a frota motorizada é responsável pela emissão de mais de 90% do total de CO encontrado no ar da região (ÁLVARES JUNIOR, LACAVA e FERNANDES, 2002).

Nos meses mais frios do ano, a liberação de CO para a atmosfera a partir de fontes móveis cresce significativamente. Isto ocorre porque os veículos precisam injetar uma quantidade maior de combustível para “dar a partida” e porque os conversores catalíticos e os sensores de oxigênio operam de modo menos eficiente no inverno (U.S.EPA, 1993).

O CO é um gás inodoro, incolor e que apresenta significativa toxicidade, uma vez que, ao atingir os pulmões, pode entrar na corrente sanguínea e formar um composto chamado de carboxihemoglobina (COHb), devido à grande afinidade que possui com a hemoglobina do sangue. Esta substância formada inibe a capacidade do sangue em transportar oxigênio para os órgãos e tecidos do corpo humano, podendo levar o indivíduo à morte por asfixia (U.S.EPA, 1993).

Dentre os efeitos crônicos da exposição ao CO citam-se danos ao sistema nervoso central, cardiovascular, pulmonar, etc. (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002). Uma quantidade de apenas 5% de COHb no sangue, é capaz de provocar distúrbios nervosos e comportamentais e alterar o funcionamento do miocárdio (LORA, 2002). Os sintomas, entretanto, podem variar de pessoa para pessoa, dependendo de seu estado de saúde, do nível da atividade física, pressão ambiente, tempo de exposição e metabolismo individual (RAUB, 1999).

3.1.1.2 Dióxido de carbono (CO₂)

Ao contrário do monóxido de carbono, o CO₂ não é tóxico aos seres humanos. No entanto, por estar juntamente com o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), o

vapor da água, os clorofluorcarbonos (CFCs), entre outros, na lista de substâncias que reabsorvem a radiação infravermelha que é emitida pela superfície terrestre, é um dos gases contribuintes para o agravamento do “efeito estufa” (CARVALHO JÚNIOR e LACAVAL, 2003).

Estima-se que, desde a Revolução Industrial, a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou em cerca de 30%. Cenários otimistas, desenvolvidos por estudiosos do assunto e baseados na diminuição do uso de combustíveis fósseis e no aumento da eficiência energética, demonstram que até o ano de 2040, os níveis de CO₂ não irão decrescer. Para a maioria dos cenários, as emissões de CO₂ devem começar a se estabilizar em meados do século XXI, muito embora alguns considerem a possibilidade de aumento das emissões no decorrer deste século, predizendo que os níveis atuais deste gás na atmosfera dupliquem ou até tripliquem (REAY e GRACE, 2007).

Dentre as fontes naturais de emissão de CO₂ incluem-se a respiração animal e vegetal, as atividades vulcânicas e a queima de biomassa (incêndios florestais de origem natural). No entanto, em termos de quantidade emitida, destacam-se as atividades antropogênicas de mudança de uso e ocupação do solo, especialmente o desmatamento, responsável por quase 90% das perdas de carbono para a atmosfera desde meados do século XIX. Destacam-se também as emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica (especialmente nos países industrializados), do setor de transportes, da indústria e da queima de biomassa (REAY e GRACE, 2007).

3.1.1.3 Óxidos de enxofre (SO_x)

Os óxidos de enxofre, que compreendem o dióxido de enxofre (SO₂) e o trióxido de enxofre (SO₃), são considerados dois poluentes atmosféricos de grande relevância. Comparativamente, o SO₂ apresenta uma maior importância ambiental que o SO₃, devido principalmente à quantidade com que é emitido para a atmosfera (cerca de 95% das emissões de enxofre estão sob a forma de SO₂) e pela periculosidade que representa para os animais e vegetais (MING-HO, 2005).

Estima-se que, aproximadamente, 100 milhões de toneladas de enxofre (especialmente SO₂), são emitidas anualmente na atmosfera global, em decorrência de atividades antrópicas como a queima de carvão e de óleo residual (MANAHAN, 2001). Outra fonte significativa de enxofre para a atmosfera é a combustão do diesel em motores de ignição

por compressão². A partir da década de 70, a Comunidade Européia estabeleceu uma Diretiva limitando o teor máximo de enxofre nas frações diesel e gasolina. Para o diesel foi regulamentado um máximo de 350 ppm de enxofre, enquanto para a gasolina foi fixado o valor de 150 ppm. Em 2005, este número foi reduzido para 50 ppm para ambos os casos. A meta final era de que, até 2010, fosse atingido o limite de 10 ppm (FENGER, 2009).

No Brasil, a Resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece três diferentes tipos comerciais de diesel, em função de seu conteúdo de enxofre. Assim, diesel com até 50 mg.kg⁻¹ (S50) de enxofre devem ser usados em todas as cidades listadas no Anexo I desta resolução, enquanto o diesel com teor de enxofre máximo de 500 mg.kg⁻¹ (S500) deve ser obrigatoriamente distribuído nas cidades contidas no Anexo II e Anexo III (este último, a partir de 1º de janeiro de 2010). Por fim, o diesel cujo teor de enxofre é de 1800 mg.kg⁻¹ (S1800) não pode ser comercializado em nenhuma das cidades que fazem parte da lista desta resolução. Destaca-se que, a partir de janeiro de 2014, o óleo diesel S1800 deixará de ser comercializado como óleo diesel de uso rodoviário e será integralmente substituído pelo S500 (ANP, 2009).

Por apresentar elevada solubilidade em água, o SO₂ existente no ar reage com a umidade, formando ácido sulfuroso (H₂SO₃). No entanto, o oxigênio molecular (O₂) é capaz de oxidar esta substância rapidamente, levando-a a se transformar em ácido sulfúrico (H₂SO₄) (MING-HO, 2005). Tais reações são as responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida, que ao precipitar, age diretamente sobre estruturas, materiais e sobre a vegetação, causando grandes prejuízos devido ao seu poder corrosivo (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002).

Dentre os efeitos decorrentes da exposição a este poluente, pode-se citar a irritação das vias respiratórias, especialmente em pessoas que apresentam alguma doença crônica como bronquite e asma (MANAHAN, 2001). Conforme Ming-Ho (2005), evidências epidemiológicas observadas durante episódios de *smog* na cidade de Londres, sugerem que o SO₂ pode causar efeitos adversos à saúde a partir de 0,19 ppm (considerando um tempo de exposição de 24 horas), quando associado com altos níveis de material particulado. Concentrações entre 0,10 ppm e 0,18 ppm podem alterar as funções pulmonares. Tais efeitos podem advir somente da exposição ao SO₂ ou serem causados devido à formação deste óxido em H₂SO₄ ou em outras substâncias irritantes na forma de aerossóis.

² O petróleo possui inúmeros derivados do enxofre, como o ácido sulfídrico (H₂S) e compostos orgânicos de enxofre, sendo que o teor deste elemento químico aumenta com o ponto de ebulição. Por isso, a fração diesel contém mais enxofre que a gasolina (BAIRD, 2002).

3.1.1.4 Óxidos de nitrogênio

O nitrogênio pode ser encontrado na atmosfera sob seis formas: óxido nitroso (N_2O); óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), trióxido de nitrogênio (N_2O_3), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e pentóxido de nitrogênio (N_2O_5) (MING-HO, 2005). De todas estas formas, merecem atenção o NO e NO_2 (NO_x), por serem considerados poluentes atmosféricos de significativa toxicidade e reatividade (SCHNELLE Jr. e BROWN, 2002).

As principais fontes emissoras de NO_x em áreas urbanas são os veículos automotores à diesel, uma vez que as grandes pressões e temperaturas do interior da câmara de combustão favorecem a formação destes compostos. Além disso, motores de combustão interna não podem ser equipados com catalisadores para controle de NO_x , o que torna os veículos à diesel emissores significativos destes gases (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002). De acordo com o inventário americano de emissões atmosféricas referente ao ano de 2005, das 18.286.537 toneladas de óxidos de nitrogênio emitidos, 6.491.821 toneladas foram emitidas por veículos rodoviários, representando 35,5% do total de emissões (U.S.EPA, 2009).

O NO_2 é um precursor do ácido nítrico na atmosfera, sendo, assim como o SO_2 , um contribuinte para a formação de chuva ácida. Ainda, os NO_x , juntamente com os COV reagem fotoquimicamente dando origem ao *smog* fotoquímico, fenômeno que engloba também outros poluentes secundários como o ozônio troposférico (O_3), o nitrato de peroxiacetila (PAN) e outros agentes oxidantes (SCHNELLE Jr. e BROWN, 2002). Segundo Manahan (2001), o *smog* fotoquímico se dá quando a concentração de oxidantes no ar ultrapassa a 0,15 ppm por mais de uma hora. A ocorrência do *smog* está relacionada com a presença de hidrocarbonetos e NO_x na atmosfera, acompanhados de intensa radiação solar e dentre seus efeitos à saúde citam-se a irritação ocular (que pode variar de moderada à grave) e diminuição ou perda de visibilidade. A formação do ozônio se processa a velocidades maiores quando se tem altas temperaturas, atingindo, em muitos casos, níveis que põem em risco a saúde humana, especialmente nos meses mais quentes do ano. A inalação de altas concentrações de O_3 pode causar, a curto prazo, alterações nas funções pulmonares (reversíveis), bem como inflamação dos pulmões (KINNEY, 2008).

Isoladamente, o NO , apesar de apresentar menor toxicidade quando comparado ao NO_2 , é capaz de atacar a hemoglobina (assim como o CO) e reduzir a eficiência do transporte de oxigênio pelas células (MANAHAN, 2000).

Em relação ao NO₂, exposições a uma concentração entre 50 a 100 ppm por um período de até uma hora podem causar inflamações severas no pulmão, que podem durar de 6 a 8 semanas. Exposições a concentrações maiores (150 a 200 ppm), levam à problemas de bronquiolite (efeitos agudos). Já uma exposição a níveis maiores que 500 ppm podem levar à morte do indivíduo entre 2 a 10 dias após a inalação do gás (MANAHAN, 2001). Segundo a U.S.EPA (2010a), exposições agudas ao NO₂ (que variam de 30 minutos a 24 horas) ocasionam efeitos adversos tais como inflamação das vias respiratórias em pessoas saudáveis e aumento dos problemas respiratórios em asmáticos.

Além disso, as concentrações de NO₂ nos veículos e nas proximidades das rodovias podem ser aproximadamente 2,5 vezes maiores que aquelas medidas por monitores localizados em áreas distantes, em virtude da liberação deste gás pelos escapamentos. Estima-se que as concentrações de NO₂ num raio de 50 m das estradas possam ser de 30 a 100% superiores às concentrações encontradas em ambientes mais afastados do tráfego intenso.

Estudo realizado por Novaes *et al.* (2010) demonstrou haver uma correlação entre o desenvolvimento de irritação sobre a mucosa ocular e exposição a altos níveis de NO₂ e material particulado. O universo estudado compreendeu 55 indivíduos saudáveis, expostos por 7 dias à poluição atmosférica oriunda do tráfego da cidade de São Paulo.

Ainda em relação aos efeitos à saúde, os NO_x podem ser transformados nos pulmões, em nitrosaminas, das quais algumas apresentam grande potencial carcinogênico (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002).

3.1.1.5 Material particulado

O termo material particulado refere-se ao conjunto de micropartículas sólidas e líquidas suspensas no ar, compreendendo ácidos, compostos orgânicos, metais, partículas de solo ou poeira, pólen e esporos. De modo geral, a exposição aguda a este tipo de poluente está relacionada ao desenvolvimento de crises asmáticas, agravamento de afecções pulmonares e aumento da susceptibilidade às doenças respiratórias. Exposições prolongadas podem levar ao comprometimento das funções pulmonares, causar bronquite crônica e diminuir a expectativa de vida do indivíduo (U.S.EPA, 2003). De acordo com *World Health Organization* (WHO), o material particulado age predominantemente sobre o sistema respiratório e cardiovascular, sendo que a suscetibilidade da população afetada depende do estado geral de saúde e da idade do indivíduo (WHO, 2006).

Até a década de oitenta, as partículas de fuligem foram consideradas como uma massa única e conhecidas sob a denominação de “Partículas Totais em Suspensão”. A partir de 1990, os cientistas descobriram que os efeitos na saúde advindos da poluição por material particulado estavam diretamente relacionados ao diâmetro da partícula. Assim, passaram a caracterizá-las pelo seu tamanho e composição, considerados parâmetros importantes no que se refere ao transporte das mesmas pelo sistema respiratório humano (FENGER, 2009). Partículas maiores tendem a se depositar nas vias aéreas superiores ao passo que partículas menores ($PM < 2,5 \mu m$) conseguem atravessar esta área atingindo os brônquios e os alvéolos pulmonares, sendo por isso, mais prejudiciais à saúde (BOUBEL *et al.*, 1994; KANISHTHA, BANERJEE e VENKATARAMAN, 2006).

Outro problema relacionado às partículas finas é que as mesmas possuem uma grande área superficial, o que as permite adsorver e carregar consigo uma grande quantidade de gases poluentes tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

A queima do diesel em motores, com a liberação da chamada “fumaça negra” atua como uma importante fonte de material particulado fino para a atmosfera. Fenger (2009) cita que a introdução de filtros no sistema de exaustão dos veículos (escapamento) pode auxiliar no controle da emissão deste poluente, porém os custos envolvidos têm impedido um esforço em larga escala, neste sentido.

3.1.1.6 Compostos orgânicos voláteis (COV)

Segundo a U.S.EPA (2010b), os COV compreendem “quaisquer compostos que contêm carbono (excluindo-se o monóxido de carbono, dióxido de carbono, o ácido carbônico, carbonetos metálicos ou carbonatos e carbonato de amônio), que participam de reações fotoquímicas na atmosfera”. Ainda, os COV podem ser definidos como compostos de baixo ponto de ebulição e que se encontram no estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (U.S.EPA, 2010b; UEDA, 2010). Para o Official Journal of the European Communities (1999), considera-se COV qualquer composto orgânico que, à temperatura padrão de 293,15 K, possui pressão de vapor maior ou igual a 0,001 kPa. De uma maneira mais geral, a classificação dos COV se baseia em suas propriedades físico-químicas, como ponto de ebulição, estrutura química, pressão de vapor e coeficiente de partição na água (DEWULF, VAN LANGENHOVE e WITTMANN, 2002). Quimicamente, incluem-se na

categoria de COV, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, alguns alcoóis, ésteres e aldeídos (MING-HO, 2005).

Os COV podem ser emitidos para a atmosfera tanto por fontes biogênicas (incêndios florestais, processos metabólicos de espécies vegetais, etc), como por fontes antropogênicas, onde se destacam atividades de armazenamento e queima de combustíveis fósseis, refino de petróleo, pintura e uso de solventes, processos de incineração e queima de materiais orgânicos, perdas evaporativas, entre outros (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002; MING-HO, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2007; TUCKER, 2004).

A classe dos orgânicos voláteis contribui para a destruição do ozônio estratosférico e formação do ozônio troposférico, além de causar diversos efeitos negativos à saúde humana, pela sua toxicidade e potencial carcinogênico (DEWULF, VAN LANGENHOVE e WITTMANN, 2002). Dentre os orgânicos voláteis monoaromáticos, destacam-se o benzeno e seus derivados etilbenzeno, tolueno e xilenos, também conhecidos como BTEX. Os BTEX são emitidos, em grande parte, pela frota veicular e estão entre os voláteis mais encontrados em atmosferas urbanas (BUCZYNSKA *et al.*, 2009; MALORQUÍ, RECASENS e BALLARÍN, 2007; FERNANDES *et al.*, 2002).

Conforme dados da U.S.EPA (2000), o benzeno representa cerca de 3 a 5% do total de gases orgânicos emitidos na exaustão de veículos automotores, sendo que este percentual pode variar de acordo com o tipo de catalisador empregado e tipo de combustível utilizado. Conhecido como um provável carcinogênico humano, é absorvido pelo homem especialmente pela inalação de vapores ou pela pele, quando do contato com a forma líquida. Tendo chegado à corrente sanguínea, é metabolizado pelo fígado ou por órgãos que possuem grandes quantidades de gordura (por exemplo, a medula óssea) e se transforma, principalmente, em fenol. Exposições crônicas ao benzeno podem levar ao desenvolvimento de alterações hematológicas, como anemia, macrocitose e leucopenia (RUIZ, VASSALLO e SOUZA, 1993). Ainda, segundo o *International Programme on Chemical Safety* (IPCS), o benzeno é um irritante ocular e causador de vários tipos de neoplasias (em estudos feitos com ratos). Pode também causar linfomas e leucemia (WHO, 1993; U.S.EPA, 1998). Além de carcinogênico e hematotóxico, é também genotóxico (WHO, 2000).

O tolueno é classificado como não carcinogênico humano, devido à falta de dados e estudos que correlacionem a exposição a este poluente com o desenvolvimento da doença. Apesar disto, quando inalado, afeta diretamente o Sistema Nervoso Central (SNC). Fadiga, náuseas, dores de cabeça e arritmias cardíacas podem ser sinais de exposições agudas ao tolueno. Já dentre os seus efeitos crônicos destacam-se tremores, atrofia cerebral, irritação

das vias aéreas superiores, cansaço, perda de memória e de audição, problemas de pele e distúrbios do sono. Exposições a doses muito elevadas, mesmo em pequenos intervalos de tempo, podem causar inconsciência e até mesmo levar o indivíduo à morte (U.S.EPA, 2000; SOUSA, 2002). Existem evidências de que este monoaromático pode causar também distúrbios congênitos, incluindo retardamento do desenvolvimento fetal e baixo peso ao nascer (WHO, 2000).

O xileno pode ser encontrado sob a forma dos isômeros orto, meta e para. De acordo com a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), a superexposição aguda aos xilenos pode causar irritação dos olhos, nariz e garganta, além de náuseas, redução de apetite e dores abdominais. Já exposições de longo prazo são responsáveis por erupções cutâneas e lesões mais severas da região ocular (OSHA, 1978). A Agência Americana de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) relata também efeitos sobre o sistema nervoso, com alterações da memória e diminuição do equilíbrio (ATSDR, 2007a).

No que se refere ao etilbenzeno, seus riscos à saúde humana ainda não estão bem estabelecidos, apesar de haver várias pesquisas com animais. Acredita-se que a exposição a altas concentrações possa causar câncer de fígado e de pulmão em camundongos e câncer renal, em estudos feitos com ratos (HEALTH CANADA, 2007). A inalação do etilbenzeno pode ser responsável ainda por irritações dos olhos e da garganta e vertigens e tonturas em seres humanos (em exposições de curto prazo). Por outro lado, animais expostos a baixas concentrações por períodos prolongados apresentaram diminuição da audição a alteração nas funções renais (ATSDR, 2007b).

Alguns estudos experimentais evidenciam o potencial tóxico dos BTEX. Farris *et al.* (1997) avaliaram os efeitos desenvolvidos por camundongos expostos a concentrações de 1, 5, 10, 100 e 200 ppm de benzeno por 8 semanas. Constatou-se que a inalação de concentrações mais altas (100 e 200 ppm) induziram a uma depleção severa dos linfócitos do timo, baço e fêmur, o que torna o benzeno um importante causador de perda celular.

Hass *et al.* (1995) pesquisaram a interferência da exposição pré-natal ao xileno no desenvolvimento pós natal e comportamental de ratos. Os resultados obtidos mostraram que a exposição pré-natal a concentrações de 500 ppm causaram prejuízos em testes comportamentais e que os mesmos foram mais evidentes nas fêmeas. Destaca-se que muitas destas alterações podem ser irreversíveis.

Maguin *et al.* (2006) determinaram os efeitos da inalação dos isômeros de xileno (m-xileno, p-xileno e o-xileno) sobre o aparelho auditivo de ratos. Constatou-se que

exposições ao p-xileno causam grandes perturbações nas funções auditivas e podem, até mesmo, alterar a morfologia da cóclea.

Pesquisa realizada por Singh *et al.* (2010) utilizando como organismo teste a *Drosophila melanogaster*, buscou avaliar a toxicidade do benzeno, tolueno e xilenos e suas misturas. Os autores descobriram que os monoaromáticos supracitados, tanto individualmente quanto em misturas, são tóxicos para estes organismos, induzindo ao estresse oxidativo e alterações nos genes. No entanto, estes compostos misturados, exerceram menores prejuízos do que quando usados isoladamente. Uma das possíveis explicações para esta observação são as interações que ocorrem quando da mistura entre os compostos, onde um exerce efeito antagônico sobre o outro, inibindo a formação de alguns metabólitos tóxicos.

3.1.2 Padrões de Qualidade do Ar

Os Padrões de Qualidade do Ar (PQAr) podem ser definidos como “um nível determinado de concentração para um dado poluente na atmosfera, definido legalmente, e adotado pelos órgãos responsáveis pelo controle da poluição do ar para uma região específica” (ÁLVARES JR, LACAVA e FERNANDES, 2002). No Brasil, tais parâmetros foram estabelecidos pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (IBAMA) e aprovados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990.

De acordo com Brasil (1990), “São padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral”.

A Resolução nº 03 de 1990, determina também dois tipos de PQAr: padrões primários (concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população); padrões secundários (concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral) (BRASIL, 1990).

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o principal objetivo da criação de padrões secundários é “criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar” (CETESB, 2011). Sendo assim, a aplicação dos padrões secundários se dá em áreas de preservação, como estâncias turísticas e

parques nacionais, ao passo que não se aplicam a áreas de desenvolvimento, onde deve haver a aplicação dos padrões primários (CETESB, 2011).

Os padrões regulamentados pela Resolução nº 03 de 1990 são descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar, de acordo com a Resolução nº 03/90 do CONAMA

| Poluente | Tempo de Amostragem | Padrão Primário [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$] | Padrão Secundário [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$] | Método de Medição |
|--------------------------------|-------------------------|---|---|-------------------------------|
| Partículas totais em suspensão | 24 horas ⁽¹⁾ | 240 | 150 | Amostrador de grandes volumes |
| | MGA ⁽²⁾ | 80 | 60 | |
| Partículas inaláveis | 24 horas ⁽¹⁾ | 150 | 150 | Separação inercial/filtração |
| | MAA ⁽³⁾ | 50 | 50 | |
| Fumaça | 24 horas ⁽¹⁾ | 150 | 100 | Refletância |
| | MAA ⁽³⁾ | 60 | 40 | |
| Dióxido de enxofre | 24 horas ⁽¹⁾ | 365 | 100 | Parrarosnilina |
| | MAA ⁽³⁾ | 80 | 40 | |
| Dióxido de nitrogênio | 1 hora ⁽¹⁾ | 320 | 190 | Quimiluminescência |
| | MAA ⁽³⁾ | 100 | 100 | |
| Monóxido de carbono | 1 hora ⁽¹⁾ | 40.000 | 40.000 | Infravermelho não dispersivo |
| | | 35 ppm | 35 ppm | |
| | 8 horas ⁽¹⁾ | 10.000 | 10.000 | |
| Ozônio | | 9 ppm | 9 ppm | Quimiluminescência |
| | 1 hora ⁽¹⁾ | 160 | 160 | |

⁽¹⁾ Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

⁽²⁾ Média geométrica anual.

⁽³⁾ Média aritmética anual.

Fonte: Brasil (1990).

3.2 A MATRIZ ENERGÉTICA E OS BIOCOMBUSTÍVEIS

O petróleo, o carvão e o gás natural suprem, nos dias atuais, a maior parte das necessidades energéticas dos países. Tal fato serve como indicativo da quantidade de material fóssil manuseado e da magnitude dos problemas de poluição atmosférica relacionados à obtenção destes recursos, seu processo produtivo, transporte, refino, etc. (BOUBEL *et al.*, 1994).

Conforme coloca Baird (2002), o petróleo é uma mistura complexa de milhares de compostos, especialmente hidrocarbonetos. Dentro desta classe de compostos químicos, destacam-se na constituição do óleo cru a série dos alcanos, cicloalcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos, principalmente o benzeno e seus derivados (tolueno, etil-benzeno e xilenos). A proporção entre a quantidade de alcanos, alcenos e aromáticos que compõem o

petróleo define muitas de suas propriedades, como solubilidade, volatilidade, resistência à degradação fotoquímica e microbiológica e seu grau de toxicidade para os seres vivos e meio ambiente (MING-HO, 2005).

De acordo com ANP (2010a), as reservas provadas mundiais de petróleo atingiram a marca de 1,3 trilhões de barris no ano de 2009, representando um crescimento de 0,1% em relação a 2008. No que se refere às reservas provadas brasileiras, que correspondem a 12,9 bilhões de barris de petróleo, as mesmas tiveram um incremento de 0,4% e situaram o país na 16ª posição no ranking mundial de reservas em 2009.

Entre 2008 e 2009, a produção mundial de petróleo caiu de 82 para 79,9 milhões de barris por dia, evidenciando um decréscimo de 2,5%. Ainda, em 2009 o consumo mundial de petróleo foi de 83,6 milhões de barris por dia, sendo que 1,9 milhão de barris por dia foi consumido no Brasil, o que representa 2,3% do consumo mundial e coloca a nação na 11ª posição entre os consumidores de petróleo. Considerando estes dados de reservas e consumo, pode-se estimar que o petróleo pode suprir a demanda mundial por aproximadamente 43 anos. Frente a este aparente quadro de escassez, agravado pela dependência mundial de petróleo e gás provenientes de regiões do Oriente Médio, a busca por fontes alternativas de energia se torna imprescindível (BRASIL, 2006).

Neste cenário de desenvolvimento e incentivo às fontes renováveis, o Brasil possui uma posição de destaque, especialmente no que se refere à bioenergia. Situado predominantemente nas faixas tropical e subtropical, o país possui excelentes condições para o desenvolvimento da agricultura energética, visto que recebe, durante todo o ano, intensa radiação solar. Além disso, suas grandes dimensões permitem a destinação de áreas exclusivas para a agricultura de energia, sem necessidade de reduzir a área destinada à produção alimentar, não levando à competição entre culturas energéticas *versus* culturas alimentares (BRASIL, 2006; QUINTELLA *et al.*, 2009).

No âmbito nacional, pode-se dizer que o Brasil possui uma matriz diversificada, conforme pode-se observar na Figura 1, onde as fontes renováveis representam 45,4%. Assim, em comparação aos países pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômicos (OECD) e ao restante do mundo, a participação das fontes renováveis no Brasil é muito expressiva, correspondendo a quase metade de toda a energia ofertada no país. Tal fato denota que o país possui uma forte política e estratégia energética, que busca promover o fortalecimento das fontes alternativas de energia (RODRIGUES, 2006).

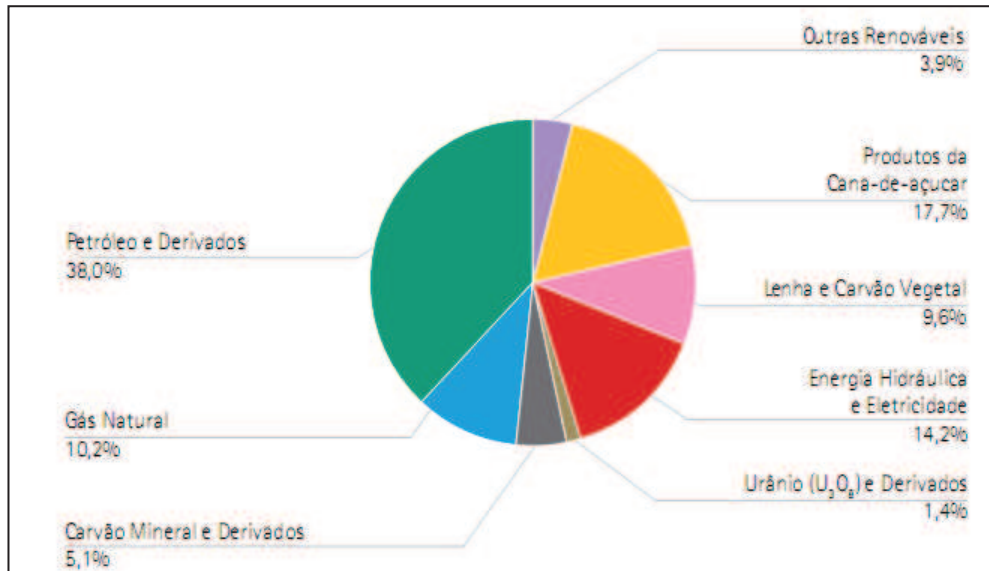


Figura 1 - Oferta interna de energia no Brasil no ano de 2010

Fonte: Brasil (2011a).

3.2.1 Biomassa

Conforme o Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO), a biomassa pode ser definida como “[...] todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado para produção de energia” (CENBIO, 2011). Demirbas (2005) complementa este conceito afirmando que a biomassa ou energia solar armazenada sob a forma química nas plantas e nos animais é um dos mais importantes recursos renováveis existentes na terra. O mesmo autor considera como biomassa a celulose, a hemicelulose, a lignina, os lipídios, proteínas e açúcares, além da água, dos hidrocarbonetos e das cinzas.

Ainda, de acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), o termo biomassa refere-se aos:

“[...] recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final. Portanto, seriam exemplos de fontes de bioenergia a lenha e os resíduos de serrarias, o carvão vegetal, o biogás resultante da decomposição anaeróbia de lixo orgânico e outros resíduos agropecuários, bem como os biocombustíveis líquidos, como o bioetanol e o biodiesel, e a bioeletricidade, gerada pela queima de combustíveis como o bagaço e a lenha (BNDES, 2008).

A utilização de biomassa como fonte energética não é algo recente. No período anterior à Revolução Industrial, a mesma era tida como um dos principais combustíveis disponíveis. Estima-se que no ano de 1850, a biomassa representava cerca de

85% do consumo energético mundial, porém, com a intensificação do uso dos derivados de petróleo no final do século XIX, esse percentual decresceu consideravelmente. Entretanto, no final do século XX, o uso da biomassa como combustível ressurgiu com bastante força e, segundo indicam algumas projeções, até o final do século XXI a mesma representará de 10 a 20% de toda a energia utilizada no planeta (GOLDENBERG, 2009). Já cenários mais otimistas indicam que até 2050, o uso da biomassa moderna poderá representar de 10 a 50% (DEMIRBAS, BALAT e BALAT, 2009).

Dentre as técnicas de conversão de biomassa em energia merecem destaque, atualmente, a gaseificação, a cogeração, o uso do biogás produzido em aterros sanitários e os biocombustíveis (etanol e biodiesel) (GOLDEMBERG, 2009).

3.2.2 Biocombustíveis

Segundo a ANP, os biocombustíveis podem ser definidos como “(...) derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia” (ANP, 2010b). Atualmente, dentre os biocombustíveis líquidos, destacam-se, no Brasil, o etanol (proveniente da cana-de-açúcar) e o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais). Conforme dados da própria ANP, 18% dos combustíveis consumidos dentro do país já são renováveis (ANP, 2010b), um percentual significativo e em expansão.

3.2.2.1 Etanol

O etanol é um combustível renovável que pode ser obtido a partir de diversas fontes vegetais, com destaque para a cana-de-açúcar (no Brasil, a cana é a única matéria-prima utilizada na produção de etanol) (ANP, 2011).

O incentivo à produção e comercialização de etanol teve início a partir da década de 70, com o surgimento do Programa Brasileiro do Álcool (Proálcool), criado com a estratégia de minimizar o consumo de combustíveis fósseis (especialmente gasolina), em virtude dos sucessivos aumentos nos preços do petróleo (ANP, 2011).

Segundo a União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), a fabricação de motores desenvolvidos especialmente para funcionar com etanol hidratado teve um grande crescimento a partir do surgimento do Proálcool sendo que, na década de 80, os carros à

etanol passaram a representar 84,4% da produção das montadoras instaladas no país. No entanto, a queda nos preços do petróleo no fim dos anos 80 fez declinar significativamente a produção de etanol e no fim da década de 90, somente 1% da frota veicular vendida tinha motores próprios para uso do etanol (ANP, 2011; UNICA, 2011).

A partir de 2003, com o lançamento dos veículos bicombustíveis, que podem ser abastecidos com álcool e gasolina e/ou suas misturas, a produção de etanol voltou a crescer. Em 2009, foram produzidos 26,1 milhões de metros cúbicos de etanol³, valor 1,8 vezes maior que a produção no ano de 2003, o que evidencia a expansão e consolidação do setor sucroenergético (ANP, 2010a).

3.2.2.2 Biodiesel

Quimicamente, define-se biodiesel como sendo o “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” (ANP, 2008).

No ano de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de implementar, de forma técnica e economicamente sustentável, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de renda e empregos (PORTAL DO BIODIESEL, 2010). Assim, a diversificação das fontes de energia, com o fortalecimento da participação das fontes renováveis, adquire caráter de política pública e estratégia energética, culminando com a promulgação da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética (BRASIL, 2005; RODRIGUES, 2006).

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, é considerado biodiesel todo “o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

A lei supracitada estabelece, ainda, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel comercializado (5% em volume), ao consumidor final, em todo território nacional. Para tanto, de acordo com o parágrafo primeiro desta mesma normativa, o prazo para aplicação desta adição seria de oito anos, a contar da data de publicação da lei. No

³ Deste total, 7 milhões de metros cúbicos correspondem à etanol anidro (etanol adicionado à gasolina A para formulação da gasolina C) e 19,1 milhões de metros cúbicos de etanol hidratado (para uso direto como combustível de automóveis).

entanto, em virtude da grande produção e incentivos dados pelo governo, a exigência foi antecipada, passando a vigorar já em janeiro de 2010, conforme especifica a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 2009 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2009).

3.2.2.2.1 Processos de obtenção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer material graxo precedente (óleos vegetais *in natura* ou residuais e gorduras animais). Dentre as principais técnicas utilizadas para a conversão destes materiais em biodiesel pode-se citar as microemulsões, o craqueamento térmico (ou pirólise) e a transesterificação (ou alcoólise) (MA e HANNA, 1999). O uso destes processos de conversão tem o objetivo central de reduzir a viscosidade do óleo *in natura* e aumentar sua volatilidade para assim melhorar as características da combustão (BASHA, GOPAL e JEBARAJ, 2009).

A transesterificação se configura nos dias de hoje como o método mais utilizado para a transformação de ácidos graxos em ésteres (SUAREZ *et al.*, 2009). Resumidamente, o processo consiste na reação entre um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) visando à formação final de mono-álquil ésteres e glicerol (ou glicerina). Estequiometricamente, para que a reação se processe são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triglicerídeos, formando então 3 moles de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina residual (PINTO *et al.*, 2005), conforme pode ser observado na Figura 2. Normalmente, um excesso de álcool é empregado, uma vez que a reação é reversível e, por isso, há necessidade de seu deslocamento no sentido de formação dos produtos (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009; MA e HANNA, 1999).

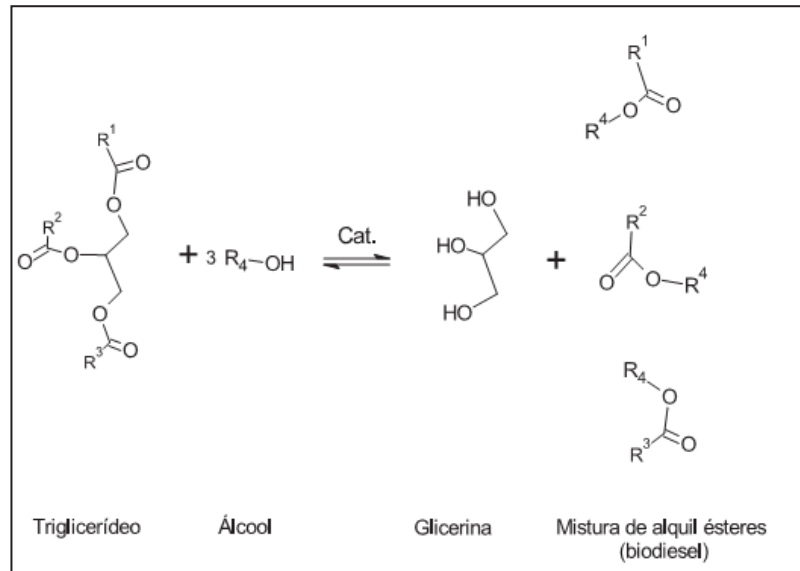


Figura 2- Reação de transesterificação de triglicerídeos

Fonte: Lobo, Ferreira e Cruz (2009).

A reação de transesterificação pode ser acelerada pelo emprego de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (ENWEREMADU e MBARAWA, 2009). Os catalisadores alcalinos compreendem os hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH, respectivamente), alguns carbonatos e alcóxidos e se configuram, atualmente, como os mais empregados na produção de biodiesel. Dentre os catalisadores ácidos destacam-se o ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos, ácido clorídrico e ácido fosfórico. Na catálise enzimática ganham destaque as lipases, que apresentam grande eficiência, mas ainda não se encontram comercialmente consolidadas (viabilidade econômica) (KHALIL, 2006; MA e HANNA, 1999; SUAREZ *et al.*, 2007). Por fim, a catálise heterogênea (que emprega catalisadores na fase sólida, como aluminossilicatos, óxidos, carbonatos e resinas) é mais uma técnica que vem sendo desenvolvida. No entanto, comparada aos outros tipos de catálise descritos, apresenta a desvantagem de baixa atividade, a qual é associada a problemas de difusão que ocorrem no sistema trifásico (SUAREZ *et al.*, 2007).

Cartoni (2009) avaliou o desempenho de dois catalisadores alcalinos (metilato de sódio e hidróxido de potássio) usados na produção de biodiesel de óleo de soja. O pesquisador concluiu que o metilato de sódio apresentou eficiência de conversão do óleo de soja em biodiesel 4,8% maior que o hidróxido de potássio. O estudo evidenciou também que ambos os catalisadores apresentaram resultados em conformidade com o que determina a legislação referente ao biodiesel, mas que o emprego de metilato de sódio reduziu os custos em 3,2% e a geração de resíduo (em volume) em 9,8%, quando comparado ao hidróxido de potássio.

Outra vantagem no uso de alcóxidos na catálise alcalina diz respeito à diminuição na formação de sabões durante a reação. Os hidróxidos básicos, conforme afirmam Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009), mesmo quando empregados na transesterificação de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres e água, podem levar à saponificação, causando dificuldades na separação das fases e promovendo o arraste de ésteres junto com a fase glicerínica.

Dados divulgados pela ANP (2010a), referentes ao ano de 2009, mostram que a produção nominal de biodiesel atingiu 4,4 milhões de metros cúbicos; porém, a produção efetiva foi de 1,6 milhões de metros cúbicos, correspondendo a 36,6% da capacidade total. De todas as empresas brasileiras que produziram biodiesel neste ano, 94,7% adotaram a rota metílica de produção, resultando num uso de 199,1 mil metros cúbicos deste álcool. A predominância da rota metílica sobre a etílica justifica-se pelo menor custo do metanol, maior polaridade (o que facilita a separação das fases glicerina e éster) e rendimento da reação (CANDEIA, 2008; MA e HANNA, 1999).

3.2.2.2.2 Matérias primas potenciais

De um modo geral, pode-se afirmar que as propriedades do biodiesel, e consequentemente das emissões de sua combustão, dependem da fonte a qual o originou (matéria prima precursora) e da rota de produção empregada (metílica ou etílica). Assim, a escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel, além de ser um fator determinante da qualidade do mesmo, tem implicações ambientais.

Dado as características edafo-climáticas brasileiras, apresentam-se como culturas energéticas potenciais a soja, a mamona, o dendê, o girassol, o amendoim, a canola, o coco, o babaçu e o algodão. Ainda com grande potencial, mas menos conhecidas citam-se as culturas pinhão manso, nabo forrageiro, buriti e macaúba (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

Apesar da imensa variedade de matérias primas disponíveis, conforme verificado acima, sobressaem-se, nos dias de hoje, algumas culturas específicas. De acordo com o boletim mensal publicado pela ANP, referente a fevereiro de 2012, as principais matérias primas utilizadas para a fabricação do biodiesel são a soja (representando 74,54%), seguida pela gordura bovina (15,63%) e óleo de algodão (7,72%). O restante se distribui entre gordura de porco, óleo de fritura usado, óleo de palma e óleo de frango (0,97%) (ANP, 2012).

Apesar de a soja apresentar baixo teor de óleo quando comparada a outras oleaginosas (18 a 20%), a sua disseminação como cultura alimentícia e energética se encontra

consolidada no país, sendo o Brasil, nos dias de hoje, o segundo maior produtor mundial desta oleaginosa (GOES, ARAÚJO e MARRA, 2010; PERES e BELTRÃO, 2006; SANTOS, 2007).

A gordura bovina, considerada como um resíduo industrial de baixo valor agregado é composta, de maneira geral, por ácidos graxos de cadeia saturada, fazendo com que a mesma se apresente no estado sólido, nas condições ambientes. Uma das vantagens do uso desta matéria-prima para a produção de biodiesel é que possui 100% de óleo e está disponível o ano todo, não dependendo de época de colheita como as oleaginosas. Por se tratar de um sub-produto gerado em grande quantidade, o sebo bovino representa, na maioria das vezes, um grande passivo ambiental. Desta forma, seu uso para a obtenção de biodiesel, pode minimizar os impactos ambientais negativos relacionados à sua má disposição final (KRAUSE, 2008; MORAES, 2008).

3.2.2.2.3 *Parâmetros de qualidade*

No Brasil, a regulamentação que determina as características do biodiesel a ser comercializado é feita pela ANP por meio da Resolução nº 07, de 13 de março de 2008. Esta resolução especifica os principais parâmetros de análise para se verificar as propriedades físico-químicas do biodiesel. A determinação destes parâmetros é de grande importância para garantir a qualidade do combustível, bem como evitar problemas relacionados ao desempenho de motores (LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009; NABI, RAHMAN e AKHTER, 2009). Os principais parâmetros de qualidade do biodiesel (B100), juntamente com seus métodos de análise encontram-se descritos no anexo A deste trabalho.

Conforme coloca Brunelli (2009), algumas propriedades do biodiesel podem ser destacadas em função de sua grande importância técnica. Neste rol se enquadram: ponto de névoa e de fluidez; ponto de fulgor; poder calorífico; índice de cetano; teor de enxofre; poder de solvência.

O ponto de névoa e o ponto de entupimento de filtro a frio refletem o comportamento do biodiesel em condições de baixas temperaturas. Knothe *et al.* (2006) afirmam que, quando a temperatura ambiente varia de 0 a 2 °C, o uso de biodiesel metílico de soja pode causar problemas no desempenho de motores. Nesta faixa de temperatura, alguns ésteres podem sofrer cristalização e levar ao entupimento dos filtros de combustível e a falhas no motor.

O poder calorífico fornece informações acerca da quantidade de energia que o combustível pode liberar na câmara de combustão por unidade de massa do mesmo. Assim, quanto maior o valor deste parâmetro, mais energético é o combustível em questão (PERES *et al.*, 2007). De modo geral, o biodiesel apresenta um poder calorífico cerca de 5% menor que o do diesel convencional, o que leva, segundo a literatura, a um pequeno aumento do consumo deste combustível em relação ao petrodiesel (CANDEIA, 2008).

O número de cetano (NC), é o responsável pela qualidade de ignição e queima do biodiesel; assim, está relacionado com a potência atingida pelo motor. Este parâmetro também apresenta relação com a saturação das moléculas que compõem o combustível. Desta forma, quanto mais alto o grau de saturação do biodiesel, maior o seu número de cetano (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009). Daí, o biodiesel de gordura bovina possui, em geral, número de cetano maior do que biodiesel fabricado a partir de óleos vegetais. Muitas vezes, quando a realização de testes em motor de bancada para a obtenção do número de cetano não é possível, faz-se o cálculo do índice de cetano. Este índice calculado possui correlação com o número de cetano, sendo utilizado em muitas situações devido à sua praticidade (MEDEIROS, ARAÚJO e FERNANDES, 2003). A *American Society for Testing and Material* (ASTM) prevê duas normas para a realização do cálculo do índice de cetano (ASTM, 2006; ASTM, 2010).

Outra diferença do biodiesel em relação ao diesel é que o primeiro é virtualmente livre de compostos sulfurados. Além disso, possui maior ponto de fulgor que o diesel e grande capacidade de solubilizar algumas substâncias orgânicas (BRUNELLI, 2009).

3.2.3 As Emissões de Poluentes do Diesel em Comparação ao Biodiesel

Estima-se que, nos dias atuais, a frota veicular mundial seja dez vezes maior que a frota de cinquenta anos atrás. Devido a este crescente aumento, os veículos automotores são considerados a principal fonte de poluição atmosférica urbana (FENGER, 2009).

De um modo geral, os veículos automotores podem emitir poluentes pelo seu escapamento (emissões diretas, ocorridas pela queima do combustível no motor) ou por meio de perdas evaporativas (evaporação de hidrocarbonetos do sistema de alimentação de combustível, ocasionada por mudanças de temperatura e pressão) que ocorrem durante o uso e/ou repouso do veículo. Tais emissões são influenciadas diretamente por fatores como porte, uso e idade do veículo, tecnologia do motor, manutenção e, principalmente, pelo tipo e qualidade do combustível utilizado (BRASIL, 2011b).

Os biocombustíveis, em comparação aos combustíveis tradicionais, possuem seu processo de produção mais limpo, sendo considerados menos impactantes ao meio ambiente (ANP, 2010c). Além disso, os biocombustíveis (de modo geral) representam um atrativo sob o ponto de vista do aquecimento global.

De forma simplificada, o ciclo de carbono dos vegetais consiste na fixação do carbono (CO_2) e liberação de oxigênio pelas plantas através do processo de fotossíntese. Durante o processo de combustão, o oxigênio e o carbono combinam-se para gerar novamente CO_2 . É apropriado mencionar que o CO_2 liberado pela combustão do diesel foi fixado a partir da atmosfera a milhões de anos. No entanto, o CO_2 liberado na combustão do biodiesel tem fixação contínua pelas plantas e pode ser reciclado na próxima colheita. Assim, o tempo do ciclo de carbono para a fixação do CO_2 e sua liberação a partir da combustão do biodiesel é muito menor (poucos anos) comparativamente ao tempo do ciclo do diesel. Ainda, Nigam e Singh (2011), afirmam que o uso de biocombustíveis pode aumentar a segurança no abastecimento de combustível em muitos países e promover uma renda extra e estável para os agricultores.

Quando comparado aos combustíveis tradicionais (derivados de petróleo), o biodiesel é 100% renovável. Entretanto, quando se utiliza álcool metílico no processo de transesterificação do biodiesel, esta proporção cai para 90% (para o balanço em massa), ou 95% (para o balanço em massa de carbono), em virtude deste tipo de álcool ter origem fóssil (BUYUKAYA, 2010).

Em documento técnico publicado pela U.S.EPA (2002), no qual se utilizou regressão estatística para correlacionar as emissões de poluentes regulamentados e não regulamentados do diesel e das misturas de biodiesel/diesel, concluiu-se que o uso do biodiesel apresenta vantagens ambientais. Neste mesmo estudo [U.S.EPA (2002)], estimou-se o impacto das emissões do uso da mistura contendo 20% de biodiesel de soja e 80% de diesel. Para esta situação, tem-se um aumento de 2% nas emissões de NO_x e redução de 10,1%, 21,1% e 11,0% nas emissões de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, respectivamente. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos em termos de emissões atmosféricas.

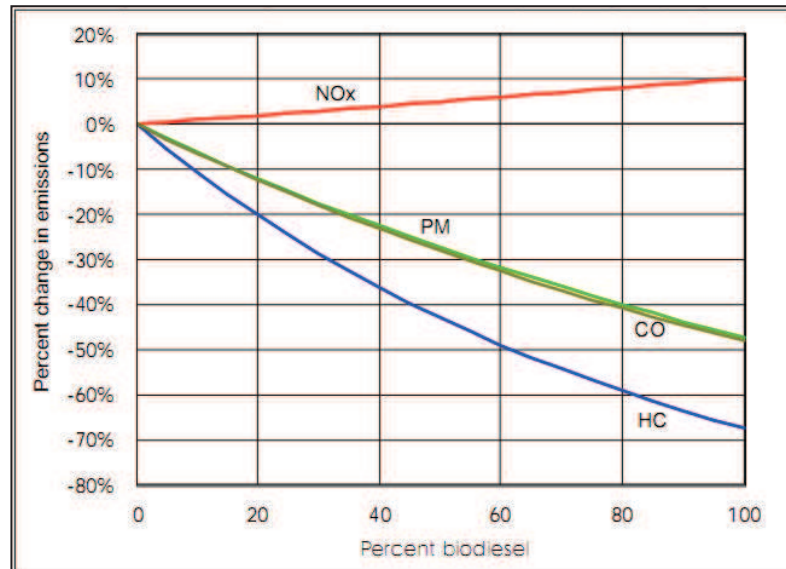


Figura 3 - Impactos das emissões de biodiesel usado em veículos rodoviários pesados

Fonte: U.S.EPA (2002).

Buyyukaya (2010) realizou testes com biodiesel de canola (B100), suas misturas com o diesel de petróleo (B5, B20 e B70) e diesel de petróleo puro (B0), em um motor diesel de seis cilindros, quatro-tempos e injeção direta acoplado a um dinamômetro hidráulico, com potência máxima de 350 kW. Os testes foram feitos com o motor funcionando à plena carga, variando as rotações de 1000 a 2100 rpm, em intervalos de 200 rpm. O autor concluiu que o uso do biodiesel promove um aumento na formação de NO_x e um menor retardamento de ignição, para todas as blendas testadas, incluindo biodiesel puro.

Ferreira *et al.* (2008) analisaram as emissões de COV em motores de ignição por compressão abastecido com diesel e mistura de diesel e biodiesel (B10). No estudo, foi usado um motor com injeção indireta, quatro cilindros, acoplado a um dinamômetro hidráulico e potência máxima de 50 kW. As condições de ensaio compreenderam o funcionamento do motor por 30 horas e posterior coleta de gases em sacos *Tedlar*, variando o torque em 36,1, 45,2 e 57,6 Nm e mantendo a rotação constante em 2500 rpm. Os resultados evidenciaram uma redução na emissão de benzeno (19,5%) e etilbenzeno (4,2%) com a utilização do B10, em comparação às emissões do diesel puro. Apesar disto, os autores destacaram que conforme se aumentou a carga do motor (torque), as emissões de BTEX, tanto do diesel quando da blenda B10 aumentaram. Isto ocorreu, segundo eles, porque ao se aumentar a carga de trabalho do motor, é necessária uma maior injeção de combustível, o que, conseqüentemente, leva a um aumento de emissões.

Miranda (2007) avaliou as diferenças existentes nas emissões atmosféricas provenientes da combustão, em motor monocilíndrico, do diesel, biodiesel de resíduos de

óleos de fritura e suas misturas. Para os ensaios, a pressão de injeção do motor foi fixada em 125 kgf/cm² e a rotação em 1000 rpm. Os gases inorgânicos foram avaliados com analisadores automáticos enquanto os orgânicos foram coletados em sacos *Tedlar* e posteriormente analisados por cromatografia gasosa/espectrometria de massa. Os resultados obtidos demonstraram uma diminuição das concentrações de BTEX, CO e SO₂ conforme se aumentou o teor de biodiesel no diesel. Já para os NO_x, evidenciou-se um aumento em suas concentrações à medida que se adicionou biodiesel ao diesel.

Corrêa e Arbilla (2006) testaram biodiesel etílico de mamona em um motor diesel de seis cilindros, injeção direta, sob rotação de 1500 rpm e em estado estacionário. Concluíram que os hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos sofrem uma redução em suas emissões quando da adição de biodiesel ao diesel.

Dorado *et al.* (2003) realizaram teste com biodiesel metílico de óleo de oliva residual e diesel puros em motor de injeção indireta operando em estado estacionário. Nesta situação, verificou-se que a utilização do biodiesel levou a uma redução nas emissões de CO (cerca de 59%); CO₂ (cerca de 9%); NO (cerca de 37%); e SO₂ (cerca de 58%). No entanto, o abastecimento do motor com este tipo de biodiesel promoveu um aumento de 81% nas emissões de NO₂ e de 8,5% no consumo de combustível.

Castellanelli *et al.* (2008) usaram éster etílico de soja nas proporções de 0% (diesel puro), 2%, 5%, 10%, 20%, 50%, 75% e 100% em volume em motor diesel de injeção direta com quatro cilindros. Em relação ao desempenho do motor, os autores não encontraram diferenças entre o B0, B2, B5 e B10. No entanto, o emprego do B100 interferiu negativamente no quesito potência, torque e consumo específico, ao passo que a mistura B20 se mostrou como a mais eficiente em termos de desempenho, superando inclusive o diesel puro.

Volpato *et al.* (2009) utilizaram biodiesel de soja (B100) e diesel comercial em um motor de trator de 56 kW de potência, aspiração natural de 4 tempos, com sistema de injeção com bomba rotativa e acoplado à bancada dinamométrica, em seis níveis de rotação: 650, 570, 490, 410, 320 e 240 rpm. Para estas condições, os autores verificaram que o uso do biodiesel provocou uma perda de torque de 10,37% em relação ao diesel, na rotação de trabalho (540 rpm). Em relação à potência reduzida, constatou-se que com o uso do combustível diesel, a mesma foi 6,1% maior do que quando se usou biodiesel, na rotação de trabalho. No entanto, o biodiesel de soja apresentou um menor consumo específico e energético em relação ao diesel (14,66% menor na rotação de trabalho de 540 rpm).

Corrêa *et al.* (2008) realizaram testes similares com biodiesel etílico de girassol nas misturas B5, B10, B20 e B100 e diesel puro. O uso das misturas B5, B10, B20 e B100 de ésteres alteraram o desempenho do motor, quando comparadas com o uso do diesel. No entanto, a redução máxima verificada da potência foi de 2,2% e o aumento máximo no consumo específico foi de 7,3%, valores que, considerando todos os benefícios ambientais do biodiesel, são toleráveis.

Alguns estudos têm se preocupado também com as emissões de compostos oxigenados oriundos da queima do biodiesel em motores de combustão interna. A liberação deste tipo de substâncias para a atmosfera também gera certa preocupação sobre a comunidade científica, uma vez que muitos destes compostos, embora não regulamentados, podem exercer efeitos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente (formação de *smog* fotoquímico). No geral, o que se tem verificado é um aumento nas emissões de tais tipos de compostos conforme se aumenta o teor de biodiesel em diesel.

Corrêa e Arbilla (2008) verificaram as emissões de sete tipos de compostos oxigenados (formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído) em motor diesel abastecido com diesel mineral e misturas de biodiesel (2, 5, 10 e 20%). Os testes procederam com o motor em estado estacionário, funcionando nas rotações de 1000, 1500 e 2000 rpm. Os resultados obtidos demonstraram haver uma redução na emissão de benzaldeído para todas as blendas de biodiesel e um aumento (também para todas as blendas) nas emissões das demais carbonilas.

Outra classe de compostos com importância ambiental e de saúde pública são os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA). He *et al.* (2010), concluíram que o uso de biodiesel de soja nas proporções 20% e 100% em motor diesel com injeção indireta reduziu as emissões de HPA em 13,1% e 19,4%, respectivamente, quando comparados com o diesel de petróleo. Os autores verificaram ainda que houve uma redução significativa na emissão de HPA na fase particulada e que, na fase gasosa, predominaram as emissões de naftaleno e fenantreno.

Os trabalhos citados acima corroboram a afirmação de que as emissões do biodiesel são diretamente dependentes da matéria-prima precursora e das condições de operação do motor, como carga e potência. Entretanto, em qualquer caso, há um consenso de que o uso do biodiesel reduz as emissões de CO, MP, SO₂ e HC e levam a um aumento dos valores emitidos para o NO_x.

3.3 MONITORAMENTO DAS EMISSÕES GASOSAS

3.3.1 Amostragem de Gases

A importância de se escolher técnicas confiáveis, sensíveis e precisas para o monitoramento das emissões gasosas justifica-se pela necessidade de se obter informações seguras em relação aos componentes do ar, de modo que se possa controlar um problema ambiental. Assim, o método de amostragem escolhido deve ser o mais eficiente possível, já que problemas ocorridos nesta etapa podem levar a resultados sub ou superestimados e que não refletem as condições reais do meio (CRUZ e CAMPOS, 2008). A escolha de uma metodologia de amostragem e análise depende de fatores como a natureza dos poluentes a seres amostrados, condições do local de amostragem (quantidade de umidade, concentração dos poluentes) e tipo de dado requerido (amostragem instantânea, perfil contínuo, etc.) (GHELERI, 2003).

Os métodos de amostragem ativa e passiva, descritos a seguir, têm sido muito utilizados com a finalidade de investigar a qualidade do ar em centros urbanos e industriais, especialmente no que se refere ao monitoramento de COV (RODRIGUES *et al.*, 2007). A diferença básica entre a amostragem ativa e passiva é que na primeira o ar é succionado para o suporte absorvente ou adsorvente por uma bomba à vácuo, necessitando a utilização de dispositivos capazes de medir o fluxo de ar para que se determine a vazão de ar ou taxa de amostragem (CRUZ e CAMPOS, 2008). Já na segunda (amostragem passiva), predominam os fenômenos de difusão molecular, sendo que a transferência do gás para o suporte absorvente ou adsorvente é baseado na primeira Lei de Fick, a qual determina que o movimento de difusão das moléculas se dá pelas diferenças de concentração ao longo do volume do sistema (gradiente de concentração) (ANDRIETTA *et al.*, 2010; GUARDANI e MARTINS, 2000).

3.3.1.1 Amostragem ativa sem pré-concentração

A amostragem ativa sem pré-concentração é uma técnica que pode ser empregada quando se tem, no ar, uma concentração elevada dos compostos que se deseja amostrar, o que permite sua caracterização (conforme os limites de detecção do equipamento) (SCHIRMER, 2004; UEDA, 2010). Nesta técnica (também conhecida como *whole-air* ou “coleta de amostra total”), o ar é coletado em recipientes fabricados a partir de ampolas (de

vidro, metal), polímeros (sacos plásticos), ou aço inoxidável (contêineres metálicos), sendo estes dois últimos os mais utilizados (PARREIRA e CARDEAL, 2005; UEDA, 2010).

Os materiais usados na confecção dos sacos plásticos devem ser inertes (como *Teflon*, *Tedlar*, *Mylar*, *Saran*) para minimizar os efeitos de adsorção dos contaminantes sobre a superfície do saco e conseqüentemente perda de analito. Sugere-se que a análise do material coletado seja feita o mais rápido possível, pois os fenômenos de difusão e adsorção aumentam com o passar do tempo (ALTWICKER *et al.*, 1999).

Os contêineres (também conhecidos como *canisters*) de aço inoxidável são recobertos com óxido de cromo-níquel e sílica fundida para “inertização” do material. Tal tratamento, aliado ao alto custo inicial dos *canisters*, inviabiliza, muitas vezes, a sua utilização, devido ao alto investimento para sua aquisição (UEDA, 2010).

3.3.1.2 Amostragem ativa com pré-concentração

Em algumas situações, a concentração dos compostos no ar não é alta o suficiente para que seja detectada diretamente pelos equipamentos analíticos. Assim, quando o objetivo é a análise de componentes a nível de “traço” é necessário que se realize uma “pré-concentração” das amostras, o que pode ser conseguido pelos processos de absorção (fase líquida), adsorção (fase sólida) ou por sistemas de criogenia, onde a amostra succionada passa por um processo de condensação e posterior congelamento no interior de um tubo vazio ou preenchido com material apropriado e imersão em fluido refrigerante (CRUZ e CAMPOS, 2008; PARREIRA e CARDEAL, 2005; SCHIRMER, 2004).

3.3.1.2.1 Amostragem por Absorção

A absorção compreende a passagem dos gases através de um meio líquido que possua afinidade química com a substância que está sendo amostrada, a fim de que a mesma reaja quimicamente com esta solução (ALTWICKER *et al.*, 1999). O procedimento de absorção química é um método simples e que possibilita a quantificação global de um gás. Resumidamente, consiste na inserção da fase gasosa em um meio líquido reativo, que será posteriormente analisado de acordo com uma técnica mais adequada à natureza do sistema absorvente/absorbato (gravimetria, colorimetria, etc.) (DE MELO LISBOA *et al.*, 2003; SCHIRMER, 2004).

O método de amostragem utilizando soluções é empregado no monitoramento de alguns gases, especialmente inorgânicos. Assim, existem métodos de ensaio regulamentados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para determinação da concentração de dióxido de enxofre (ABNT, 1986; ABNT, 1993); determinação de dióxido de nitrogênio (ABNT, 1989); entre outros (ALVARES JUNIOR, LACAVA e FERNANDES, 2002; DE MELO LISBOA e KAWANO, 2007).

3.3.1.2.2 Amostragem por Adsorção

O fenômeno de adsorção baseia-se na capacidade que alguns sólidos porosos possuem de reter, seletivamente, alguns compostos químicos de interesse (SCHNELLE Jr e BROWN, 2002). Por este motivo, adsorventes apropriados devem ser selecionados para cada espécie química que se deseja amostrar, para que a coleta e posterior dessorção para análise sejam asseguradas, sem nenhuma degradação da amostra. Os materiais com maiores chances de atender a estas exigências são aqueles que interagem com o analito através de forças de fraca intensidade (força de van der Waals) (CICCIOLI, 2004; SOUSA, 2002).

Outras características desejáveis de um adsorvente são a hidrofobicidade (de forma que o mesmo não retenha água e comprometa as etapas posteriores do monitoramento); o baixo custo; a facilidade de uso; a não geração de artefatos e volume de ruptura alto o suficiente para os compostos que se pretende amostrar (UEDA, 2010). Pode-se dizer também que um bom adsorvente é forte o bastante para reter os compostos de interesse e fraco o suficiente para possibilitar a dessorção térmica dos mesmos (WOOLFENDEN, 2010a).

Existem disponíveis no mercado uma grande variedade de sólidos adsorventes com aplicabilidade no monitoramento do ar. Neste contexto, destacam-se os polímeros orgânicos porosos, os carvões grafitizados, as peneiras moleculares de carbono e o carvão vegetal ativado (RAS, BORRULL e MARCÉ, 2009). Comercialmente, um dos principais polímeros orgânicos é o Tenax TA, cuja aplicação é indicada para amostrar hidrocarbonetos aromáticos, substâncias apolares (com ponto de ebulição maior que 100 °C) e substâncias polares de menor volatilidade (com ponto de ebulição maior que 150 °C). Além de apresentar baixíssima sensibilidade à umidade atmosférica, o Tenax resiste até 350 °C e é considerado quimicamente inerte, podendo ser usado na coleta de muitos compostos instáveis (WOOLFENDEN, 2010a). A Tabela 2 apresenta os principais adsorventes usados na coleta de COV e algumas de suas propriedades.

Tabela 2- Adsorventes comuns para coleta de COV no ar

| Adsorvente | T máx. (°C) | Área superficial específica (m².g⁻¹) | Porosidade⁽¹⁾ | Tipo⁽²⁾ | Hidrofobicidade⁽³⁾ |
|---|--------------------|---|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Carbopack C | > 400 | 12 | MAP | NGC | A |
| Carbosieve S III | 400 | 840 | MIP | PMC | B |
| Carbotrap | > 400 | 100 | MAP | CBG | A |
| Carboxen 1000 | 400 | 1200 | MIP | PMC | B |
| Chromosorb 106 | 20 | 750 | P | SP | A |
| Grânulos de vidro (<i>Glass beads</i>) | 400 | <1 | NP | Silicatos | A |
| Porapak Q | 250 | 550 | P | EVB-DVB-CP | A |
| Tenax GR | 350 | 35 | P | PDPPPO+CBG | A |
| Tenax TA | 350 | 35 | P | PDPPPO | A |

⁽¹⁾ MIP: microporos (diâmetro do poro de 1 a 10 nm); P: poroso (diâmetro do poro de 20 a 100nm); MAP: mesoporos ou macroporos (diâmetro do poro de 100 a 300nm); NP: não poroso.

⁽²⁾ PMC: peneira molecular de carbono; EVB-DVB-CP: etilvinilbenzeno-divinilbenzeno-copolímero; CBG: carvão grafitizado; SP: poliestireno; PDPPPO: poli(óxido de 2,6-difenil-p-fenileno).

⁽³⁾ A: alta; B: baixa

Fonte: Adaptado de Ciccioli *et al.* (2004).

A eficiência de uma amostragem de gases usando cartuchos [tubos, de acordo com o Método TO-17 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA (1999))], preenchidos com sólidos adsorventes depende, essencialmente, das condições em que a mesma ocorre. Assim, é necessário que se pré-estabeleça o volume ideal amostrado por unidade de tempo (vazão). A importância do controle deste fator reside no fato de que vazões muito altas podem levar ao arraste de analito (passagem completa da substância pelo leito adsorvente e escape da mesma na extremidade inferior do tubo), ao passo que vazões muito baixas podem levar à predominância da difusão molecular (concentração da fase gasosa próximo à superfície do adsorvente) (WOOLFENDEN, 2010b).

U.S.EPA (1999) destaca que, para amostragem de gases em cartuchos com diâmetro externo de $\frac{1}{4}$ ", a vazão deve estar situada entre 10 a 200 mL.min⁻¹. O volume ideal de amostragem (também conhecido como “volume seguro de amostragem” ou “melhor volume amostrado”) representa o volume de ar que deve passar pelo tubo sem que se atinja o ponto de ruptura (*breakthrough*) ou arraste do composto amostrado (SOUSA, 2002). Segundo U.S.EPA (1999), o volume ideal de amostragem pode ser calculado considerando 2/3 do ponto de ruptura e varia tanto em função da substância de interesse quanto da resina adsorvente selecionada.

Outra questão bastante importante em relação à amostragem por adsorção é o controle da umidade. Muitas vezes, mesmo com a utilização de adsorventes hidrofóbicos, o vapor d'água pode interferir no sentido de danificar equipamentos e alterar os resultados das análises. Seu controle pode ser feito por meio de sais higroscópicos (como o carbonato de sódio, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio) (GUILLOT, FERNANDES e LE CLOREIC, 2000); banho de gelo (SCHIRMER, 2004); purga a seco; membranas permeáveis; entre outros (WOOLFENDEN 2010a).

3.3.1.3 Amostragem passiva

Conforme mencionado anteriormente, a amostragem passiva é baseada no fluxo livre (difusão) das moléculas de analito presentes no ar até o meio de coleta. O método envolve, basicamente, o uso de tubos amostradores ou caixas (também conhecidas como *badge*). Em geral, os tubos amostradores possuem um longo caminho axial de difusão e pequena área transversal, o que resulta em taxas de amostragem relativamente baixas. Já em amostradores tipo caixas, os analitos percorrem um caminho mais curto de difusão e

encontram uma maior área transversal, o que leva a maiores taxas de amostragem (KOT-WASIK *et al.*, 2007).

A amostragem passiva tem sido muito utilizada no monitoramento ambiental devido ao seu baixo custo, uma vez que não necessita de equipamentos elétricos e requer poucas análises durante o período de acompanhamento. Os amostradores passivos são pequenos e silenciosos, assim, sua utilização é bastante indicada no caso de monitoramento ocupacional (exposição individual) e para avaliação da qualidade do ar em ambientes fechados. Ainda, pelo fato de ser um método pouco oneroso e de fácil operação, pode ser usado para monitorar diversos pontos simultaneamente, identificando possíveis fontes de emissão em determinada área, e ser utilizado em períodos de tempo relativamente longos. Tal fato, aliado a interpolação de resultados, permite a obtenção de mapas que descrevem a distribuição espacial da poluição (KOT-WASIK *et al.*, 2007; KUME *et al.*, 2008; VARDOULAKIS, LUMBRERAS e SOLAZZO, 2009).

Dentre as limitações do método, as mais importantes estão relacionadas aos efeitos que as condições ambientais (temperatura e umidade do ar) podem exercer sobre os analitos. Entretanto, a amostragem passiva é uma alternativa promissora cujo potencial ainda não foi de todo explorado (KOT-WASIK *et al.*, 2007).

3.3.2 Análise de Compostos Orgânicos

De acordo com o Método TO-17, da U.S.EPA (1999), que dispõe sobre as técnicas para amostragem e análise de COV, a técnica analítica mais adequada para quantificação e qualificação dos compostos é a cromatografia gasosa, acoplada a uma unidade de dessorção térmica e de um detector, que pode ser um espectrômetro de massas (EM) ou um detector de ionização de chama (DIC). Este último, segundo Skoog *et al* (2005), é, em geral, um dos equipamentos mais empregados em aplicações envolvendo cromatografia gasosa.

Para fins de análise, é necessário que haja, inicialmente, a dessorção dos analitos retidos no tubo adsorvente. Assim, a recuperação da amostra é normalmente feita em equipamentos de dessorção térmica automática (ATD, do inglês “automatic thermal desorption”), ou por meio do uso de solventes (extração). Só então a amostra segue para a separação e detecção no sistema (GUILLOT, FERNANDEZ, LE CLOIREC, 2000; MIRANDA, 2007). O uso do ATD facilita significativamente a extração de gases orgânicos pré-concentrados em tubos adsorventes, levando a uma melhor concentração e transferência dos analitos dessorvidos para a coluna cromatográfica (WOOLFENDEN, 2010b).

O processo de separação cromatográfica se inicia com a introdução da amostra no injetor, onde a mesma é transferida (por meio do gás de arraste – fase móvel) através da coluna cromatográfica (fase estacionária). Os componentes da amostra são então eluídos e levados até o detector conectado ao final da coluna (PENTEADO, MAGALHÃES e MASINI, 2008).

Schirmer (2004) destaca que, quando se fala de cromatografia, um dos fatores definitivos para o sucesso da separação dos compostos é a escolha correta da coluna cromatográfica. Para COV, é difundido o uso de colunas capilares que variam de 0,23 a 0,53 mm de diâmetro e 25 a 100 m de comprimento. Ainda, a fase estacionária deve possuir características similares (compatibilidade) à natureza química dos compostos que se deseja analisar. A avaliação de substâncias mais polares deve prever o uso de colunas cromatográficas mais polares, ao passo que a avaliação de COV, por exemplo, exige o uso de colunas apolares ou com polaridade muito baixa (HELMIG, 1999; SANTOS e GALCERAN, 2002; SCHIRMER, 2004).

3.3.3 Analisadores Automáticos

Os analisadores automáticos compreendem equipamentos portáteis (também conhecidos como analisadores de campo) ou que podem ser instalados em algum local desejado para o monitoramento contínuo das emissões gasosas. Apesar da relativa simplicidade, a grande maioria destes tipos de analisadores possuem resolução de 1 ppm e podem ser empregados para diversos tipos de gases (ALTWICKER *et al.*, 1999).

Este tipo de aparelhagem, além de fornecer medidas com resolução espacial relativamente alta (com médias de 30 ou 60 minutos), funciona à base de princípios eletroópticos. Basicamente, há a entrada da amostra a ser analisada em uma câmara de reação onde a propriedade óptica do gás é medida diretamente ou há a ocorrência de reações químicas que produzem quimiluminescência ou luz fluorescente. Em seguida, um sinal elétrico, proporcional à concentração do poluente, é produzido por um detector de luz, fornecendo os valores da medição (ÁLVARES JUNIOR, LACAVA e FERNANDES, 2002).

Os princípios eletroópticos mais utilizados na análise automática de gases são descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Princípios eletro-ópticos, usados em analisadores automáticos, para medição de poluentes atmosféricos

| Princípio eletro-óptico | Poluente |
|---|--|
| Fluorescência | SO ₂ |
| Quimiluminescência | NO _x , NO e NO ₂ |
| Absorção de infravermelho não-dispersivo | CO |
| Cromatografia gasosa/ionização em chama | Hidrocarbonetos |
| Absorção de ultravioleta | O ₃ |
| Absorção β e microbalanço oscilante | Partículas em Suspensão |

Fonte: Álvares Junior, Lacava e Fernandes (2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esta seção descreve os procedimentos experimentais deste estudo, apresentando os combustíveis testados, as características do motor de combustão, a metodologia de coleta de gases e sua subsequente análise.

4.1 DIESEL, BIODIESEL E MISTURAS

Para realização dos testes em motor de bancada, utilizou-se Diesel Interior tipo A (que recebe esta denominação por ser livre de corantes e aditivos e possuir teor máximo de enxofre de 1800 ppm), cedido gentilmente pela Refinaria Petrobrás de Araucária (REPAR). Algumas das principais características desse combustível são apresentadas na Tabela 4, que contém o certificado parcial de ensaio da amostra⁴. Ressalta-se que o diesel fornecido pela REPAR não possuía qualquer adição de biodiesel.

Tabela 4 - Principais características do combustível diesel utilizado

| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
|-------------------------------|------------------|---------------------|-----------|------------------------------------|
| Aspecto | Visual | LII ⁽¹⁾ | LII | N/A |
| Cor | Visual | INAM ⁽²⁾ | INAM | N/A |
| Enxofre total | ASTM - D 4294 | 1800 (máx) | 1551 | mg.kg ⁻¹ |
| Massa específica a 20°C | ASTM -D 4052 | 820,0 a 880,0 | 847,5 | (kg.m ³) ⁻¹ |
| Viscosidade cinemática a 40°C | ASTM -D 445 | 2,0 a 5,0 | 3,161 | mm ² .s ⁻¹ |
| Ponto de entupimento | ASTM -D 6371 | 7,0 (máx) | 4 | °C |
| Índice de cetano calculado | ASTM -D 4737 | 45,0 (mín) | 45,6 | N/A |
| Ponto de fulgor | ASTM -D 93 | 38,0 (mín) | 42,5 | °C |
| Água e sedimentos | ASTM - D 2709 | 0,05 (máx) | 0,0000 | % volume |
| Cinzas | ASTM - D 482 | 0,010 (máx) | 0,0011 | % massa |

⁽¹⁾ LII: Límpido e isento de impurezas. ⁽²⁾ INAM: Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada.

Fonte: Autoria própria (2011).

Em relação aos biodiesel utilizados, os mesmos foram obtidos de empresas especializadas e devidamente cadastradas na ANP para a comercialização deste combustível.

⁴ O certificado de análise na íntegra encontra-se no Anexo B.

Assim, fez-se uso, neste trabalho, de biodiesel de soja (BS), cedido pela Empresa BSBIOS, situada no município de Passo Fundo (RS) e biodiesel de soja (38%) e sebo bovino (62%) (BG – biodiesel de gordura animal⁵), cedido pela Empresa do Grupo JBS, situada na cidade de Lins (SP). Ambos os biodiesel foram produzidos a partir da rota metílica. As especificações de cada uma das amostras estão descritas nas Tabelas 5 e 6⁶.

Tabela 5 - Principais características do biodiesel de soja utilizado (BS)

| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
|----------------------------------|---------------|----------------------|------------------|------------------------------------|
| Aspecto a 25°C | Visual | LII ⁽¹⁾ | LII | N/A |
| CFPP ⁽²⁾ | ASTM D 6371 | 19 (máx) | -2 | °C |
| Enxofre Total | ASTM D 5453 | 50 (máx) | 0,45 | mg.kg ⁻¹ |
| Massa específica a 20°C | ASTM D 4052 | 850,0 – 900,0 | 881,20 | (kg.m ³) ⁻¹ |
| Viscosidade cinemática a 40°C | ASTM D 445 | 3,0 – 6,0 | 4,102 | mm ² .s ⁻¹ |
| Ponto de Fulgor | ASTM D 93 | 100 (mín) | 122 | °C |
| Teor de Água | ASTM D 6304 | 500 (máx) | 225 | mg.kg ⁻¹ |
| Cinzas sulfatadas | ASTM D 874 | 0,020 (máx) | 0,0000 | % massa |
| Glicerina Livre | ASTM D 6584 | 0,020 (máx) | 0,007 | % massa |
| Glicerina Total | ASTM D 6584 | 0,25 (máx) | 0,209 | % massa |
| Monoglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,635 | % massa |
| Diglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,198 | % massa |
| Triglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,075 | % massa |
| Metanol | EN 14110 | 0,20 (máx) | 0,1 | % massa |
| Estabilidade à oxidação a 110 °C | EN 14112 | 6 (mín) | 11,22 | Horas |

⁽¹⁾ LII: Límpido e isento de impurezas.

⁽²⁾ Ponto de entupimento de filtro a frio.

Fonte: Autoria própria (2011)

⁵ Conforme Corrêa, Maziero e Storino (2011), essa composição deve-se ao fato de a matéria-prima principal (neste caso, sebo bovino) precisar ser misturada à outra para que se enquadre às especificações exigidas pela ANP, para comercialização do biocombustível.

⁶ Os certificados de análise na íntegra encontram-se no Anexo C.

Tabela 6- Principais características do biodiesel de gordura animal utilizado (BG)

| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
|----------------------------------|-------------|--------------------|-----------|------------------------------------|
| Aspecto a 40°C | Visual | LII ⁽¹⁾ | LII | N/A |
| CFPP ⁽²⁾ | ASTM D 6371 | 19 (máx) | 11 | °C |
| Enxofre Total | ASTM D 5453 | 50 (máx) | 4,9 | mg.kg ⁻¹ |
| Massa específica a 20°C | ASTM D 1298 | 850,0 - 900,0 | 872,9 | (kg.m ³) ⁻¹ |
| Viscosidade cinemática a 40°C | ASTM D 445 | 3,0 – 6,0 | 4,6 | mm ² .s ⁻¹ |
| Ponto de Fulgor | ABNT 14598 | 100 (mín) | 124 | °C |
| Teor de Água | ASTM D 6304 | 500 (máx) | 315 | mg.kg ⁻¹ |
| Cinzas Sulfatadas | ASTM D 874 | 0,020 (máx) | 0,006 | % massa |
| Glicerina Livre | ASTM D 6584 | 0,020 (máx) | 0,013 | % massa |
| Glicerina Total | ASTM D 6584 | 0,25 (máx) | 0,19 | % massa |
| Monoglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,46 | % massa |
| Diglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,29 | % massa |
| Triglicerídeos | ASTM D 6584 | Anotar | 0,16 | % massa |
| Metanol | EN 14110 | 0,20 (máx) | 0,12 | % massa |
| Estabilidade à oxidação a 110 °C | EN 14112 | 6 (mín) | 11 | Horas |

⁽¹⁾ LII: Límpido e isento de impurezas.

⁽²⁾ Ponto de entupimento de filtro a frio.

Fonte: Autoria própria (2011).

Ainda, como forma complementar às análises físico-químicas, determinou-se o Poder Calorífico Superior (PCS) para os três combustíveis testados e suas misturas. Para os combustíveis puros (B0, BS 100 e BG 100), as análises foram realizadas pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), segundo o método ASTM D 240, de 2009. Já para a determinação do PCS das misturas usou-se uma bomba calorimétrica e2K disponível no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). O Poder Calorífico Inferior (PCI) para cada combustível e composições testadas seguiram a metodologia proposta por Santos (2007) e usada por Volpato *et al.* (2009) (equação 1). Nesta equação, os valores de PCI e PCS são dados em kJ.kg⁻¹. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente no software ASSISTAT, usando-se teste de Tukey⁷ para comparação dos valores médios.

⁷ Todos os resultados das análises estatísticas realizadas neste trabalho estão descritas no Anexo D.

$$PCI = PCS - 3052 \quad (\text{equação 1})$$

As formulações de combustível foram preparadas com a mistura do biodiesel de soja (BS) e biodiesel de gordura animal (BG) com o diesel. Foram usadas misturas em proporções de 5, 20, 50 e 100% (em volume) de cada biodiesel no diesel. Estas proporções são usualmente representadas por B5, B20, B50 e B100, onde o número representa o percentual de biodiesel da mistura. A formulação B5 é a mistura exigida por lei atualmente e até a proporção (20%) não é necessário nenhum tipo de adaptação dos motores. Misturas superiores a 20% exigem avaliações mais rigorosas para verificação da performance dos motores (BRASIL, 2003). Além disso, alguns estudos reportados na literatura que abordaram assuntos semelhantes aos deste trabalho, também usaram formulações similares (FONTARAS *et al.*, 2009; GUMUS e KASIFOGLU, 2010; MORAES, 2008).

Outro motivo que justifica a escolha de tais misturas é a tendência no aumento do percentual de biodiesel adicionado ao diesel para comercialização. Assim, testes em motores com misturas acima de 5% são interessantes sob o ponto de vista das emissões e do rendimento dos motores.

As misturas foram preparadas usando-se, para tanto, béqueres e provetas volumétricas. No caso do biodiesel de gordura animal, o mesmo foi aquecido até aproximadamente 60 °C (MORAES, 2008) antes de ser misturado ao diesel, a fim de que nenhuma partícula permanecesse solidificada.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MOTOR GERADOR UTILIZADO

Para a realização dos testes de emissão e desempenho, foi empregado um motor gerador com injeção direta, marca Branco, modelo BD 6500 CF e potência de 7,36 kW (10 cv), acoplado a um gerador de 5.5 kW, instalado no Centro de Análise de Sistemas Alternativos de Energia (CASA), Campus de Cascavel, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) (Figura 4). As cargas avaliadas foram 0,5 kW, 1,0 kW e 1,5 kW, para cada proporção diesel-biodiesel (B0 a B100), tanto para o BS quanto para o BG. Tais cargas representam aproximadamente 10%, 20% e 30% da carga total suportada pelo banco de resistências (5,5 kW).



Figura 4 – Motor gerador utilizado nos ensaios

Fonte: Acervo da autora (2011).

O motor gerador apresenta, ainda, as seguintes características (Tabela 7).

Tabela 7 - Principais características do motor gerador usado nos ensaios

| Característica | Especificação | Unidade |
|--------------------------|----------------------|----------------|
| Combustível | Diesel / Biodiesel | - |
| Motor | 10 | Cv |
| Potência máxima | 5,5 | Kva |
| Potência nominal | 5,0 | Kva |
| Partida | Manual | - |
| Capacidade do tanque | 12,5 | L |
| Peso | 95 | Kg |
| Dimensões (C x L x A) | 735 x 485 x 670 | Mm |
| Autonomia (50% de carga) | 5,20 | Horas |
| Rotação nominal | 3600 | Rpm |
| Sistema de injeção | Direta | - |

Fonte: Branco (2010).

4.3 ENSAIOS DE DESEMPENHO DO MOTOR

A avaliação do desempenho do motor foi realizada mediante cálculos de consumo mássico, específico e energético e da eficiência de conversão do combustível em energia para cada tipo de combustível usado.

O controle do consumo de diesel-biodiesel foi realizado através de uma adaptação no sistema de alimentação de diesel combustível com a colocação de um recipiente externo, interligado através de um tubo tipo *thermoplastic* no filtro de combustível. O consumo do diesel-biodiesel é conhecido através perda de massa ocorrida pelo consumo

realizado pelo motor, necessitando do conhecimento da massa inicial e final do recipiente com diesel ou biodiesel armazenado.

Para determinação do consumo mássico, inicialmente mediu-se a massa do recipiente de armazenamento de combustível (191 g). Para tanto, usou-se uma balança de precisão da marca Gehaka, modelo BG 2000. Assim, em cada uma das formulações de combustível testadas, mediu-se, em duplicata, a massa inicial do recipiente preenchido com combustível e a massa final, após certo tempo de funcionamento do motor (o tempo foi cronometrado). A equação a seguir demonstra como foi realizado o cálculo do fluxo de massa (equação 2).

$$C_m = \frac{(M_i) - (M_f)}{t} \quad (\text{equação 2})$$

Onde: C_m é o consumo mássico ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$); M_i é a massa inicial (kg); M_f é a massa final (kg); t é o tempo de ensaio (s).

Através das variações nas condições de carga (item 4.2) foi possível obter dados do consumo específico de combustível [$\text{g}\cdot(\text{kWh})^{-1}$], conforme a equação 3.

$$C_{esp} = \frac{3,6 \times 10^3 \times C_m}{V \times I} \quad (\text{equação 3})$$

Onde: C_{esp} é o consumo específico do combustível ($\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$); V é a tensão de saída (V); I é a corrente elétrica (A).

Usando-se os valores de consumo mássico e Poder Calorífico Inferior, determinou-se o consumo energético, segundo a equação 4 (CONDE, 2007).

$$C_{en} = C_m \times \text{PCI} \quad (\text{equação 4})$$

Onde: C_m é o consumo mássico ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$); C_{en} é o consumo energético de combustível ($\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$); PCI é o Poder Calorífico Inferior ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Por fim, avaliou-se também, conforme Silva *et al.* (2012) “a eficiência da conversão da energia química do combustível em movimento pelo motor, seguido de geração de eletricidade em um gerador monofásico”, empregando-se a equação 5.

$$\eta = \frac{3600}{\text{PCI} \times C_{esp}} \times 100 \quad (\text{equação 5})$$

Onde: η é a eficiência do conjunto (%); PCI é o poder calorífico inferior da mistura combustível ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

O motor foi abastecido, inicialmente, com diesel puro (B0), passando pelas proporções volumétricas de 5%, 20%, 50% e, finalmente, 100% (biodiesel puro). Esta sequência de ensaios foi empregada para os dois tipos de biodiesel (BS e BG)⁸. Cabe destacar que tanto para os testes de desempenho quanto para os testes de emissões, substituíram-se os canos de amostragem e o filtro de combustível a cada ensaio realizado, para evitar que eventuais resíduos da amostragem anterior interferissem nos resultados.

Os dados de desempenho do motor foram avaliados estatisticamente por meio de Teste de Tukey (a 5% de probabilidade), para comparação das médias.

4.4 ENSAIOS DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO

4.4.1 Material Particulado

As amostragens de material particulado foram feitas apenas para os combustíveis diesel e biodiesel de soja, sob condições de carga do motor de 0,5 e 1,5 kW. Esta escolha se fez necessária em função do tempo de amostragem ser elevado para este tipo de poluente, uma vez que o volume de ar amostrado é alto. Assim, para não sobrecarregar o motor, definiram-se os combustíveis citados acima e as respectivas cargas.

A metodologia proposta utilizou-se de princípio similar àqueles apresentados nas Normas de Higiene Ocupacional 03 e 08 (NHO 03 e NHO 08), do Ministério do Trabalho (BRASIL, 2001; BRASIL, 2009b). Assim, a determinação da massa de material particulado foi realizada por análise gravimétrica, em função do volume de gás amostrado (concentração mássica). O volume de ar amostrado em cada ensaio foi de 6 litros (vazão ajustada de 300 mL.min⁻¹). Assim, conhecendo-se a massa e o volume de ar amostrado, determinou-se a concentração do particulado coletado em cada ensaio de combustão (CASTANHO, 1999; QUEIROZ, JACOMINO e MENEZES, 2007).

Antes de cada ensaio, os filtros (membranas) utilizados (de éster-celulose, com 37 mm × 0,8 µm) foram previamente pesados numa balança analítica eletrônica (de 10⁻⁵g de precisão, marca Shimadzu, modelo AUW-220) e permaneceram em dessecador por um período de 24 horas, para equilibrar a temperatura entre 15 e 35 °C e reduzir a umidade em menos de 50% (ABNT, 1997).

⁸A sequência de amostragem obedecida foi B0, BS 5, BS 20, BS 50, BS 100, BG 5, BG 20, BG 50 e BG 100, totalizando 9 formulações para os ensaios de desempenho e de emissões inorgânicas.

O aparato de amostragem para este caso é mostrado na Figura 5, constituindo-se de porta-filtro de teflon e bomba amostradora (da marca Air Chek, modelo XR5000, com faixa de vazão de 5 a 5000 mL.min⁻¹ e controle digital de fluxo), própria a este tipo de amostragem.

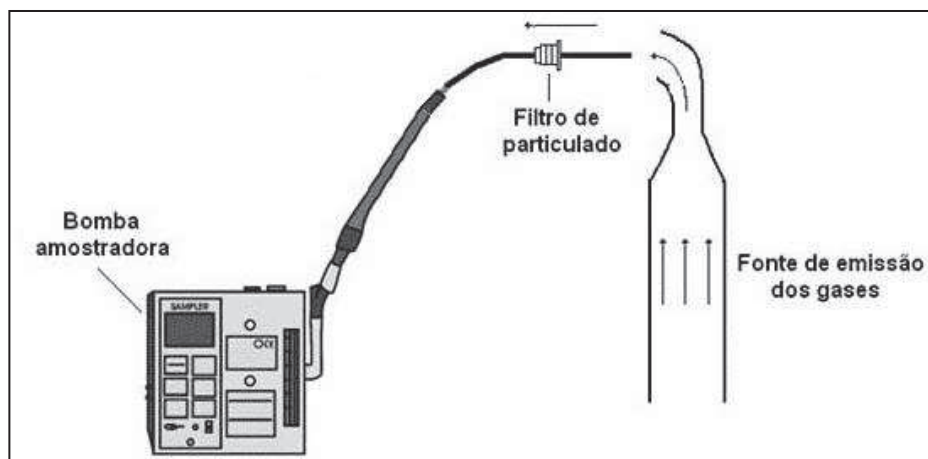


Figura 5 – Aparato utilizado nos ensaios de amostragem do material particulado

Fonte: Acervo da autora (2011).

4.4.2 Gases Inorgânicos

Os gases inorgânicos de combustão avaliados foram CO, NO_x (NO+NO₂) e SO₂, tipicamente emitidos em veículos do ciclo diesel. Para tanto, foi utilizado um analisador automático de gases de combustão (marca Bacharach, modelo PCA3-285KIT / 24-8453), devidamente calibrado⁹ (Figura 6). A sonda desse equipamento foi posicionada próxima à saída dos gases de exaustão (escapamento), transversalmente ao fluxo de exaustão dos gases de combustão. Em cada coleta, procurou-se equilibrar o analisador às condições ambientais, até que a medida de oxigênio se fixasse em 20,9%, visto que este valor representa o volume de oxigênio contido no ar atmosférico.

⁹ Os sensores para cada gás que se deseja medir são calibrados uma vez a cada nove meses, segundo as especificações do analisador.



Figura 6 - Analisador automático Bacharach, modelo PCA3

Fonte: Acervo da autora (2011).

As concentrações dos gases foram “lidas” concomitantemente à amostragem, no *display* do analisador. O range de leitura do equipamento, para cada um dos gases inorgânicos avaliados, é dado na Tabela 8. O equipamento opera com resolução de análise de 1 ppm.

Tabela 8 - Especificações do analisador automático usado para análise de gases inorgânicos

| Gás | Faixa de leitura | Precisão |
|-----------------|--|----------------------|
| CO | 0 – 4000 ppm (faixa baixa) 4001 – 20000 ppm (faixa alta) ⁽¹⁾ | ± 10 ppm ± 10 ppm |
| NO | 0 – 3000 ppm | ± 5 ppm |
| NO ₂ | 0 – 500 ppm | ± 5 ppm |
| SO ₂ | 0 – 5000 ppm | ± 10 ppm |
| O ₂ | 0,1-20,9% | ± 0,3% |

⁽¹⁾ O equipamento possui dois sensores distintos, que operam em função da faixa de concentração do poluente.

Fonte: Bacharach (2011).

Foram avaliadas as emissões de gases inorgânicos para as cargas de 0,5, 1,0 e 1,5 kW, usando-se a mesma quantidade de formulações do item 4.3.

Foram coletados mais de 50 valores para o CO e 30 valores para o SO₂ e NO_x¹⁰, a cada mistura de combustível e, posteriormente, aplicado teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, para comparação dos valores médios. A Figura 7 mostra como a sonda foi posicionada no duto de exaustão do motor para realizar a coleta de dados. Como pode-se observar, foi necessário alongar o cano de escape dos gases de exaustão, para que se pudesse dispor a sonda de forma correta.

¹⁰ Essa diferença no número de dados coletados ocorreu porque o sensor de SO₂ do analisador ocupa a mesma posição do sensor de NO_x. Assim, não foi possível amostrar estes dois poluentes simultaneamente.



Figura 7 – Posicionamento da sonda do analisador no motor para avaliação de emissões de gases inorgânicos
Fonte: Acervo da autora (2011).

4.4.3 Gases Orgânicos

4.4.3.1 Aspectos gerais de amostragem

O procedimento de amostragem dos gases orgânicos em campo seguiu o disposto no *Compendium Method TO-17* da U.S.EPA (1999), que propõem que os COV presentes no ar sejam determinados através de amostragem ativa por adsorção (com uso de cartuchos contendo suporte adsorvente).

O monitoramento do ar utilizando amostragem ativa por adsorção apresenta inúmeras vantagens, uma vez que utiliza um aparato experimental relativamente leve e pequeno, facilitando o manuseio; dispõe de uma grande quantidade de adsorventes no mercado, para cada composto que se deseja amostrar; apresenta relativa facilidade no controle da umidade, com o uso de adsorventes higroscópicos e/ou outros métodos de remoção do vapor d'água; entre outros (U.S.EPA, 1999). Estes fatores justificam a adoção deste método de coleta no presente trabalho.

4.4.3.1.1 Cartuchos de amostragem

Os cartuchos contendo o suporte adsorvente para a amostragem são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA). Nesse trabalho, para a coleta dos gases, foram utilizados cartuchos de vidro *Perkin Elmer*, fornecidos pela *Supelco*, apropriados à dessorção térmica, com 89 mm de comprimento, $\frac{1}{4}$

polegadas de diâmetro externo (aproximadamente 6 mm) e 5 mm de diâmetro interno. Esses tubos podem abrigar uma massa de adsorvente de 130 a 650 mg. A representação usual de um tubo de vidro é demonstrada na Figura 8.

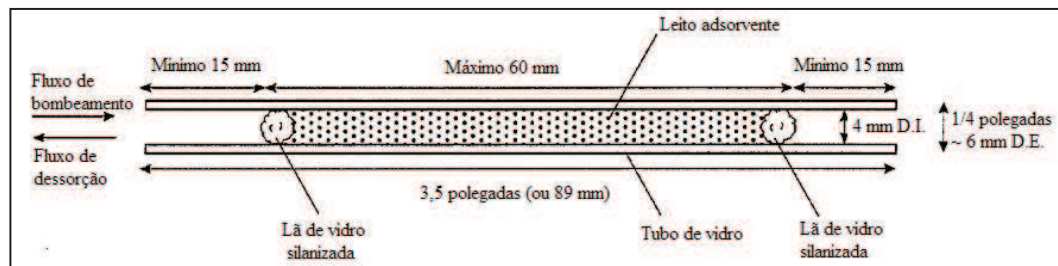


Figura 8 - Representação usual de um cartucho de vidro

Fonte: U.S.EPA (1999).

Em relação ao preenchimento de cada cartucho com material adsorvente, a U.S.EPA (1999) faz as seguintes recomendações:

a) Deixar, em cada uma das extremidades do cartucho, um espaço livre de 15 mm, uma vez que tais espaços não são aquecidos pelo forno na etapa de dessorção. Assim, estes espaços devem permanecer livres de adsorvente, no caso de tubos de vidro.

b) Não comprimir o suporte adsorvente dentro dos tubos para que não ocorra o empacotamento do leito. O empacotamento pode aumentar a resistência à passagem do gás pelo tubo e pode, também, fragmentar o adsorvente.

c) Em caso de amostragem ativa, é necessário que se utilize a mesma quantidade (peso) de material adsorvente em todos os tubos.

Para a “fixação” do adsorvente nos cartuchos de vidro, usou-se lã de vidro silanizada, também da marca *Supelco*. O procedimento de preenchimento dos tubos deu-se respeitando o espaço vazio de 15 mm que deve ser deixado nas extremidades dos mesmos. Por fim, para fechamento dos tubos, foram utilizadas tampas de Teflon. Uma representação do tubo usado, já preenchido com a resina adsorvente e com as tampas pode ser vista na Figura 9.

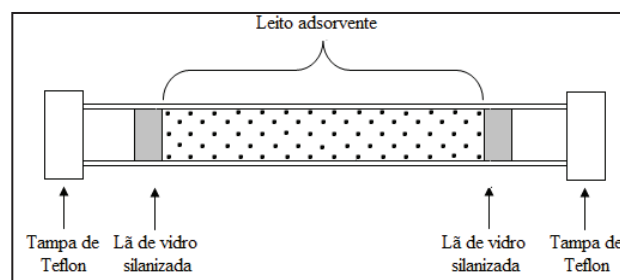


Figura 9 - Representação esquemática do cartucho de vidro utilizado, já preenchido com o adsorvente e fechado com as tampas de Teflon

Fonte: Acervo da autora (2011).

4.4.3.1.2 Adsorvente

Como suporte adsorvente, usou-se a resina polimérica Tenax TA (2,6-óxido-difenileno), 60-80 Mesh, da *Supelco*. A escolha do adsorvente levou em consideração a sua hidrofobicidade (o que representa uma vantagem devido à minimização da retenção de umidade no mesmo), alto limite térmico, baixa geração de artefatos¹¹ (contaminantes) (<1 ng) e boas propriedades para amostragem de substâncias voláteis (U.S.EPA, 1999; WOOLFENDEN, 2010b; YUSÀ *et al.*, 2009; RAS, BORRULL e MARCÉ, 2009; SUNESSION, NILSSON e ANDERSSON, 1995). O Tenax TA, conforme descrito na Tabela 2, resiste a uma temperatura de até 350 °C e possui área superficial específica de 35 m².g⁻¹, característica esta que confere ao mesmo a classificação de adsorvente fraco. Além disso, é recomendado para a coleta de compostos apolares (com ponto de ebulição > 100 °C) e também compostos polares menos voláteis (com ponto de ebulição > 150 °C). Tubos preenchidos com Tenax TA devem ser reempacotados a cada 100 ciclos térmicos (U.S.EPA, 1999).

4.4.3.1.3 Preparo dos cartuchos adsorventes

Nesta pesquisa, foram utilizados tubos de vidro preenchidos com 180 mg¹² de Tenax TA.

Depois do preenchimento, os cartuchos devem ser condicionados no dessorvedor térmico automático (DTA)¹³, no intuito de se eliminar qualquer interferência que possa comprometer a identificação dos compostos da amostra avaliada (SCHIRMER, 2004). Sendo assim, o condicionamento dos tubos objetiva remover possíveis contaminantes que possam estar impregnados no adsorvente. Para diminuir as chances de re-contaminação do material adsorvente, é indicado que o condicionamento seja feito próximo ao dia da amostragem (ALBUQUERQUE, 2007). Segundo Gheleri (2003), é no dessorvedor que ocorre a extração dos compostos voláteis retidos pelo adsorvente, por meio do aquecimento e passagem de um gás inerte, geralmente hélio. Quando o DTA está programado no modo

¹¹ Em atmosferas ricas em ozônio (100-500ppb), pode ocorrer a oxidação da resina Tenax TA levando à formação de artefatos como benzaldeído, fenol e acetofenona (U.S.EPA, 1999).

¹² Quantidade máxima de adsorvente que os tubos puderam abrigar.

¹³ O condicionamento refere-se à selagem com uma corrente de ar inerte, testes de vazamento, purga com ar e aquecimento dos cartuchos.

condicionamento, há a purga direta do efluente gasoso do tubo para a atmosfera (GHELERI, 2003).

Usou-se, nesta pesquisa, um dessorvedor térmico automático da marca *Perkin Elmer*, modelo ATD 400, o qual possui condições operacionais específicas para a etapa de condicionamento. Os parâmetros de condicionamento no DTA foram ajustados conforme descreve a Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de condicionamento dos cartuchos no DTA

| Parâmetro | Valor |
|--|-------------------------|
| Temperatura de dessorção (°C) | 320 °C |
| Tempo de dessorção (min) | 30 min |
| Gás de arraste utilizado | Hélio |
| Fluxo de dessorção (mL.min ⁻¹) | 50 mL.min ⁻¹ |
| <i>Outletsplit</i> | 80 mL.min ⁻¹ |
| <i>Inletsplit</i> | 50 mL.min ⁻¹ |

Fonte: Autoria própria (2011).

Cabe ressaltar que os parâmetros de condicionamento utilizados foram mais restritivos que aqueles definidos para a etapa de análise. Isso para assegurar a completa remoção de qualquer substância indesejável (artefato) que pudesse estar presente no leito adsorvente. Após condicionados, os tubos foram tampados com tampas de Teflon, embrulhados em papel alumínio e colocados em um recipiente fechado (em temperatura ambiente), até o momento das amostragens.

4.4.3.1.4 Procedimentos de amostragem

Tendo em vista a limitação no número de cartuchos que se dispunha para esse trabalho, as amostragens foram divididas em duas campanhas. Os ensaios de emissões orgânicas foram feitos para B0, BS 50, BG 50, BS 100 e BG 100. Posteriormente, optou-se por realizar a análise das misturas BG 5 e BG 20, a fim de ratificar a relação de emissões dos gases com o percentual de biodiesel no diesel.

Os experimentos foram realizados em duplicata para o devido tratamento estatístico dos resultados. A Tabela 10 apresenta os tubos utilizados, bem como a sequência das condições de amostragem.

Tabela 10 - Especificação dos tubos e condições de amostragem

| Campanha | Cartucho | Combustível | Carga do motor (kW) |
|-----------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------|
| Primeira | PE 15319 | B0 | 0,5 |
| Primeira | PE 12012 | B0 | 0,5 |
| Primeira | PE 16228 | B0 | 1,0 |
| Primeira | PE 12189 | B0 | 1,0 |
| Primeira | PE 9817 | B0 | 1,5 |
| Primeira | PE 9265 | B0 | 1,5 |
| Primeira | PE 15828 | BS 50 | 0,5 |
| Primeira | PE 12171 | BS 50 | 0,5 |
| Primeira | PE 17892 | BS 50 | 1,0 |
| Primeira | PE 9275 | BS 50 | 1,0 |
| Primeira | PE 12473 | BS 50 | 1,5 |
| Primeira | PE 9297 | BS 50 | 1,5 |
| Primeira | PE 17956 | BG 50 | 0,5 |
| Primeira | PE 17264 | BG 50 | 0,5 |
| Primeira | PE 9829 | BG 50 | 1,0 |
| Primeira | PE 16470 | BG 50 | 1,0 |
| Primeira | PE 9982 | BG 50 | 1,5 |
| Primeira | PE 17890 | BG 50 | 1,5 |
| Primeira | PE 13748 | BS 100 | 0,5 |
| Primeira | PE 9807 | BS 100 | 0,5 |
| Primeira | PE 9978 | BS 100 | 1,0 |
| Primeira | PE 12389 | BS 100 | 1,0 |
| Primeira | PE 15752 | BS 100 | 1,5 |
| Primeira | PE 15754 | BS 100 | 1,5 |
| Primeira | PE 13304 | BG 100 | 0,5 |
| Primeira | PE 12822 | BG 100 | 0,5 |
| Primeira | PE 11618 | BG 100 | 1,0 |
| Primeira | PE 14870 | BG 100 | 1,0 |
| Primeira | PE 10001 | BG 100 | 1,5 |
| Primeira | PE 17612 | BG 100 | 1,5 |
| Primeira | PE 11006 ⁽¹⁾ | - | - |
| Primeira | PE 9276 ⁽¹⁾ | - | - |
| Segunda | PE 12171 | BG 5 | 0,5 |
| Segunda | PE 11618 | BG 5 | 0,5 |
| Segunda | PE 13304 | BG 5 | 1,0 |
| Segunda | PE 12389 | BG 5 | 1,0 |
| Segunda | PE 9297 | BG 5 | 1,5 |
| Segunda | PE 10001 | BG 5 | 1,5 |
| Segunda | PE 9978 | BG 20 | 0,5 |
| Segunda | PE 17890 | BG 20 | 0,5 |
| Segunda | PE 15319 | BG 20 | 1,0 |
| Segunda | PE 9982 | BG 20 | 1,0 |
| Segunda | PE 17619 | BG 20 | 1,5 |
| Segunda | PE 9275 | BG 20 | 1,5 |
| Segunda | PE 8424 ⁽¹⁾ | - | - |

⁽¹⁾ Brancos de campo. Maiores detalhes no item 4.4.3.3.1

Fonte: Autoria própria (2012).

Durante a montagem do aparato de amostragem, previu-se um sistema de controle de particulados e umidade, provenientes dos gases de combustão. No caso dos particulados, estes podem se depositar sobre o leito adsorvente e servir como uma fonte ou sumidouro para os compostos voláteis (U.S.EPA, 1999). Para evitar este tipo de inconveniente, foram utilizados filtros de fibra de éster e celulose acoplados a cassetes conforme já descrito no item 4.4.1. Para a retenção da umidade, contou-se com um filtro de cloreto de cálcio, um sal higroscópico que pode ser utilizado para este fim, conforme evidências encontradas na literatura (GUILLOT, FERNANDES e LE CLOREIC, 2000; JACOB, DENIS e FOSTER, 1998). O filtro foi confeccionado com um pedaço de tubo flexível de poliuretano e preenchido com cerca de 5 g do sal. As extremidades do tubo foram isoladas com lã de vidro silanizado, para a fixação do cloreto de cálcio.

O bombeamento de ar para os cartuchos foi realizado por uma bomba portátil (Figura 10), cujas especificações já foram descritas no item 4.4.1.



Figura 10 - Bomba portátil usada nas amostragens de material particulado e gases orgânicos
Fonte: Acervo da autora (2011).

A Figura 11 mostra o aparato de amostragem dos gases de combustão, contando com (nessa ordem): filtro retentor de material particulado, filtro retentor de umidade, cartucho adsorvente para amostragem dos gases orgânicos e bomba manual.

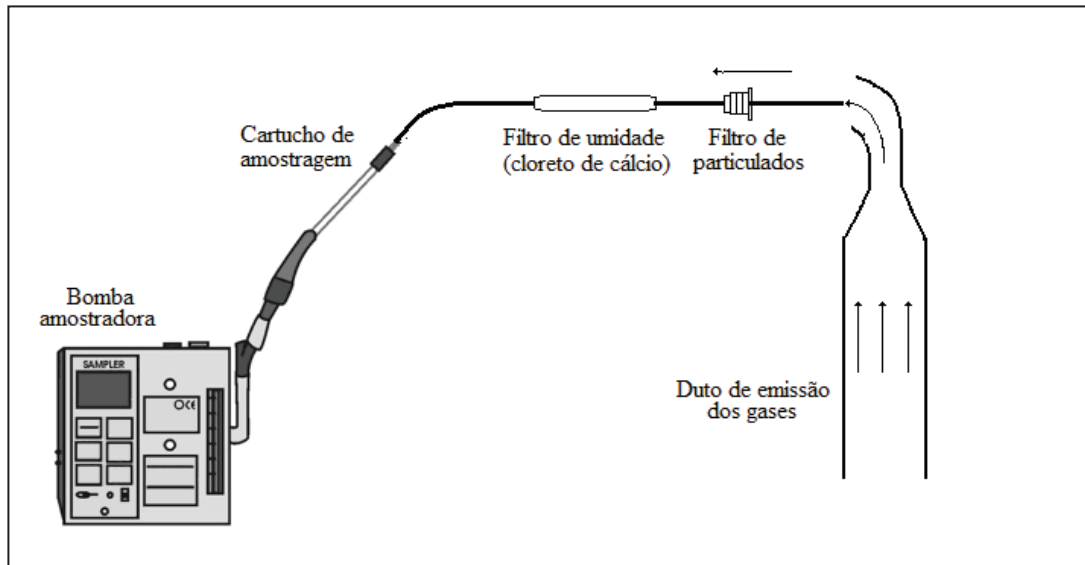


Figura 11 - Esquema simplificado de amostragem com bombeamento de gases sobre suporte adsorvente
Fonte: Acervo da autora (2011).

Um dos fatores mais importantes na etapa de amostragem de gases orgânicos é a determinação preliminar do melhor volume amostrado às condições trabalhadas (U.S.EPA, 1999). Esse “melhor volume amostrado” (do inglês *safe sampling volume* - SSV) deve prever a coleta de massa suficiente de analito para a análise, evitando-se ao mesmo tempo o ponto de ruptura (*breakpoint*) do leito adsorvente. Assim, é imprescindível a utilização de cartuchos *background* e a realização de análises cromatográficas preliminares, a fim de se obter os melhores parâmetros de amostragem. Nesse caso, a vazão de ar succionado foi calibrada com o auxílio de um bolhometro de coluna de vidro com graduação de 100 mL e fixada em $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (vazão dentro da faixa recomendada pela U.S.EPA, 1999) Assim, foi possível ajustar o volume de amostragem de acordo com o “melhor volume amostrado”.

Depois de amostrados, os cartuchos foram embalados em papel alumínio e encaminhados para análise no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LPDTA), da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.4.3.2 Procedimentos de análise dos gases orgânicos de combustão

4.4.3.2.1 Descrição dos equipamentos

Neste trabalho, a dessorção térmica das amostras foi realizada em um dessorvedor térmico automático (DTA) de dois estágios, o mesmo no qual foi realizada a

etapa de condicionamento dos cartuchos. Neste equipamento, capaz de trabalhar com até 50 amostras em modo contínuo, os cartuchos são automaticamente injetados um a um, destampados e selados com uma vazão de gás (SOUZA, 2002; GHELERI, 2003).

Os tubos são aquecidos (dessorção primária ou dessorção dos tubos), a uma temperatura pré-selecionada, cuja seleção depende do material adsorvente em questão. O aquecimento ocorre por um tempo também pré-estabelecido e com a passagem de um gás inerte (geralmente hélio), para remoção (extração) dos componentes voláteis. Estes gases voláteis são então concentrados em um dispositivo contendo um adsorvente (*Sorbent Packed Focusing Trap*) e resfriados (*coldtrap*), por meio de um sistema elétrico *Peltier*. A seguir, o tubo de pré-concentração é aquecido a uma taxa de $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, com a passagem do gás inerte de arraste no sentido contrário ao da primeira dessorção. O alto aquecimento promove a segunda dessorção (extração dos componentes que ficaram retidos no *coldtrap*) e subsequente transferência dos compostos de interesse para o cromatógrafo gasoso (ALBUQUERQUE, 2007; PERKIN ELMER, 1998; SCHIRMER, 2004; SOUZA, 2002; UEDA, 2010). A Figura 12 traz um esquema do processo de dessorção térmica em duas etapas.

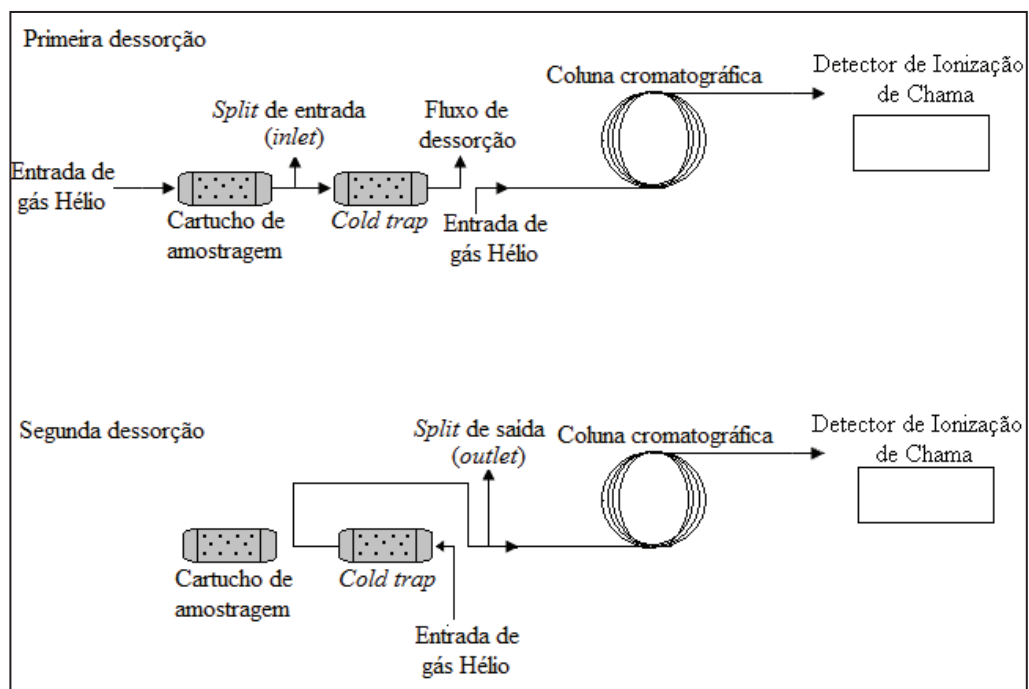


Figura 12 - Representação da dessorção térmica em dois estágios

Fonte: Adaptado de Ueda (2010).

Após a segunda dessorção, os compostos são transferidos para um cromatógrafo gasoso da marca *Perkin Elmer*, modelo *AutoSystem XL*. Neste equipamento, a amostra é injetada (sob a forma de vapor) em uma coluna cromatográfica, onde ocorre a

separação dos analitos. A seleção da coluna cromatográfica varia em função da natureza dos compostos que se deseja separar e é, frequentemente, fator determinante no sucesso de uma separação. Tanto a fase móvel (gás de arraste) quanto a fase estacionária (coluna) devem ser escolhidas de maneira em que haja uma distribuição distinta dos componentes da amostra entre elas. Em geral, os analitos que possuem mais afinidade química com a fase estacionária movem-se mais vagarosamente pela fase móvel e, justamente por isso, são eluídos depois daqueles que tem menor interação com a fase estacionária (PENTEADO, MAGALHÃES e MASINI, 2008; SKOOG *et al.*, 2005). São estas diferenças no tempo de eluição dos compostos, que levam os mesmos a serem separados em “bandas” distintas no percurso pela coluna (SKOOG *et al.*, 2005).

Para a separação dos compostos nesta pesquisa, empregou-se uma coluna cromatográfica capilar, fornecida pela Nano Separation Technologies (NST) com as seguintes especificações (quadro 1).

Quadro 1 - Especificações da coluna cromatográfica utilizada

| Nome | Dimensões | Principais usos | Características |
|---------------------------------------|---|--|--|
| NST-01 100% dimetilpolisiloxano | - 60 m de comprimento - 0,25 mm de diâmetro interno - 0,20 µm de espessura de filme | - Hidrocarbonetos - Pesticidas - Aminas - Fenóis - Ésteres Metílicos - Solventes - PCBs - Compostos Sulfurados - Óleos Petroquímicos | - Não Polar - Alta estabilidade térmica (> 350°C) |

Fonte: Autoria própria (2011).

Depois de separados, os compostos seguiram para um Detector de Ionização de Chama (DIC), acoplado ao cromatógrafo, onde puderam ser identificados e quantificados (no caso dos BTEX). O DIC é um equipamento capaz de fornecer resposta a grande maioria dos compostos orgânicos, e, por isso, é conhecido como um detector universal. Seu funcionamento simples baseia-se na emissão de uma pequena chama de ar/hidrogênio sobre a qual incide a amostra gasosa que se deseja analisar. O aquecimento gerado pela chama de ar/hidrogênio faz com que os compostos orgânicos produzam íons e elétrons, gerando uma corrente elétrica. A coleta dos íons e elétrons é feita com a aplicação de uma voltagem entre a ponta do queimador e um eletrodo, situado acima da chama. Desta forma, mede-se a ionização dos compostos orgânicos queimados e estima-se a concentração destes compostos,

uma vez que esta é diretamente proporcional a intensidade da corrente de ionização gerada (SILVA *et al.*, 2004; SKOOG, HOOLER e NIEMAN, 2001).

O aparato completo de análise utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura 13.



Figura 13 - Aparato completo de análise dos gases orgânicos ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Da esquerda para a direita: Espectrômetro de massas, Cromatógrafo a gás com Detector de Ionização de Chama acoplado, Dessorvedor Térmico Automático e computador com software *GC AutosystemTurbochrom* instalado para processamento dos dados).

Fonte: Acervo da autora (2011).

4.4.3.2.2 Parâmetros de análise

a) Dessorção térmica

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de análise utilizados no DTA.

Tabela 11 - Parâmetros de análise no DTA

| Parâmetro | Condição de operação no DTA |
|--|-----------------------------|
| Temperatura da válvula (°C) | 205 |
| Temperatura do tubo (°C) | 300 |
| Trap High (°C) | 300 |
| TrapLow (°C) | -30 |
| Linha de transferência (°C) | 205 |
| Tempo de dessorção (min) | 15 |
| Fluxo de dessorção (mL.min ⁻¹) | 60 |
| Fluxo de coluna (mL.min ⁻¹) | 1 |
| <i>Inletsplit</i> (mL.min ⁻¹) | 45 |
| <i>Outletsplit</i> (mL.min ⁻¹) | 25 |
| Pressão (psi) | 20 |
| Gás de arraste utilizado | Hélio (White Martins) |

Fonte: Autoria própria (2011)

Conforme o Manual de Operações do dessorvedor térmico utilizado (PERKIN ELMER, 1998), a porcentagem de componentes da amostra que efetivamente chegam à coluna cromatográfica, pode ser calculada através da seguinte equação (equação 6).

$$\% = \frac{FC \times FD \times 100}{(OS + FC) \times (FD + IS)} \quad (\text{equação 6})$$

Onde: FC é o fluxo de coluna ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); FD é o fluxo de dessorção ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); OS é o fluxo do *outlet split* ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); IS é o fluxo do *inlet split* ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Desta forma, considerando as condições de análise descritas na Tabela 12 e aplicando-as à equação 6, tem-se que 2,2% dos compostos são efetivamente direcionados para a coluna cromatográfica.

b) Cromatografia gasosa

A literatura reporta a importância da realização de estudos prévios para a determinação das melhores condições de programação da rampa cromatográfica, para que se obtenha cromatogramas bem resolvidos e boa separação dos picos (FERREIRA *et al.*, 2008). Assim, neste estudo, após algumas análises preliminares para ajuste da rampa de aquecimento e demais parâmetros do cromatógrafo, chegou-se à condição mais favorável, em termos de separação e resolução dos picos cromatográficos. As condições cromatográficas adotadas para as análises dos tubos estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições de aquecimento do forno cromatográfico

| Rampa de forno | Taxa ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | Tempo (min) |
|----------------|---|------------------------------------|-------------|
| Inicial | 0,0 | 35 | 35 |
| 1 | 2,0 | 60 | 10 |
| 2 | 1,5 | 80 | 5 |
| 3 | 7,0 | 100 | 10 |

Fonte: Autoria própria (2011).

c) Detector de Ionização de Chama

Os parâmetros de operação do DIC estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições de operação do DIC

| Parâmetro | Condição de operação |
|---|-----------------------------|
| Temperatura (°C) | 250 |
| Fluxo de ar sintético (mL.min ⁻¹) | 420 |
| Fluxo de hidrogênio (mL.min ⁻¹) | 45 |

Fonte: Autoria própria (2011)

4.4.3.3 Controle de qualidade das amostras e análises

4.4.3.3.1 *Branco de campo*

Conforme determinações do Método TO-17, a etapa de amostragem pede a realização dos chamados “brancos de campo”. Os brancos de campo são cartuchos comuns de amostragem (no presente caso, cartuchos de vidro preenchidos com Tenax TA) que são levados ao local de coleta, sendo abertos e fechados num intervalo de tempo muito curto e levados para laboratório para análise. Deste modo, pode-se verificar se houve ou não contaminação das amostras em alguma etapa de amostragem (acondicionamento, transporte, armazenamento e análise) (U.S.EPA, 1999).

Segundo U.S.EPA (1999), os cartuchos usados como brancos de campo devem ser idênticos aos cartuchos normais de amostragem e devem ser condicionados de forma igual e ao mesmo tempo que os demais cartuchos. Para cartuchos preenchidos com resina Tenax, os níveis de artefatos presentes nos brancos de campo e de laboratório devem estar abaixo da unidade nanograma. A observação de níveis superiores a este requer atenção em relação ao condicionamento e armazenagem dos tubos, uma vez que está havendo contaminação (U.S.EPA, 1999).

Neste trabalho, foram usados dois tubos como branco de campo na primeira campanha e um na segunda campanha, submetidos às mesmas condições de condicionamento, armazenamento e transporte, que os cartuchos usados na análise.

4.4.3.3.2 *Amostragens em duplicata*

Em cada ensaio de emissões orgânicas realizaram-se amostragens em duplicata, para o devido tratamento estatístico dos resultados.

4.4.3.3 Limite de detecção e quantificação

Segundo Skoog *et al.*, (2005) o limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida, em um equipamento analítico, com um certo nível de confiança ou, em outras palavras, a quantidade mínima de analito que um método ou sistema é capaz de detectar. Associado ao LD tem-se o limite de quantificação (LQ), este sendo a menor concentração de analito necessária para ser quantificada, com exatidão e precisão (BRITO *et al.*, 2003).

Neste estudo, a estimativa do LD e LQ se deu a partir da resposta analítica de brancos de laboratório (tubos analisados depois do condicionamento) (ALBUQUERQUE, 2007).

O desvio padrão das massas obtidas nos brancos foi multiplicado por 3 para estimativa do LD e por 10 para estimativa do LQ (LOPES, CASTRO E DIAS, 2008).

4.4.3.3.4 Curvas de calibração

Para a quantificação dos BTEX foram traçadas curvas de calibração para os quatro compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). O método baseou-se na padronização externa, o qual, segundo Ribani *et al.*, (2004) “compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas com soluções de concentrações conhecidas preparadas a partir de um padrão”. Para a realização dos cálculos das soluções líquidas padrão, são necessários alguns dados físico-químicos dos compostos de interesse (PICELI, 2005). Para os BTEX, tem-se as seguintes propriedades físico-químicas (Tabela 14).

Tabela 14 - Propriedades físico-químicas dos BTEX

| Composto | Estrutura Molecular | Peso molecular (g.mol ⁻¹) | Ponto de ebulição (°C) | Densidade relativa | Pressão de vapor a 25 °C (mmHg) |
|-------------|---|---------------------------------------|------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Benzeno | C ₆ H ₆ | 78,13 | 80,1 | 0,88 | 95,2 |
| Tolueno | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92,13 | 110,6 | 0,87 | 28,4 |
| Etilbenzeno | CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅ | 106,16 | 136,25 | 0,87 | 9,53 |
| o-xileno | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 106,16 | 144,4 | 0,8802 | 6,6 |
| m-xileno | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 106,16 | 139,03 | 0,8842 | 8,3 |
| p-xileno | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 106,17 | 137-138 | 0,8611 | 8,7 |

Fonte: Adaptado de U.S.EPA (2006).

O preparo de soluções padrão exige o conhecimento prévio da faixa de massa das substâncias que serão amostradas. Esta faixa dependerá da concentração dos compostos de interesse na atmosfera, bem como do tempo e da vazão empregados na amostragem (SOUSA, 2002).

Para a preparação das soluções, utilizou-se metanol (*Merck KGaA*) como solvente (DINCER, ODABASI e MUEZZINOGLU, 2006; DURMUSOGLU, TASPINAR e KARADEMIR, 2010), uma vez que o mesmo não interage e não fica retido no adsorvente Tenax (U.S.EPA, 1999) e padrões analíticos líquidos dos compostos de interesse. Seguiu-se a metodologia proposta por Ueda (2010), na qual a concentração dos BTEX na solução pode ser calculada pela equação 7.

$$C_{\text{composto}} = \frac{V_{\text{composto}} \times \rho_{\text{composto}} \times \text{pureza}}{V_{\text{sol}}} \quad (\text{equação 7})$$

Onde: C_{composto} é a concentração do composto de interesse na solução de calibração; V_{composto} é o volume do composto adicionado à solução de calibração; ρ_{composto} é a massa específica do composto (determinada à temperatura de 25 °C); pureza é o parâmetro que representa a pureza da solução padrão do composto; V_{sol} é o volume da solução de calibração.

Para a obtenção da massa injetada do composto, usou-se a relação descrita pela equação 8, também proposta por Ueda (2010).

$$m_{\text{comp.inj.}} = \frac{C_{\text{composto}} \times V_{\text{sol.inj.}}}{1000} \quad (\text{equação 8})$$

Onde: $m_{\text{comp.inj.}}$ é a massa do composto injetada no cartucho (ng); $V_{\text{sol.inj.}}$ é o volume de solução de calibração injetado no cartucho (μL).

A injeção das soluções nos cartuchos foi feita mediante o uso de um injetor existente no laboratório LPDTA da UNICAMP (Figura 14). Para o carreamento dos padrões pelo leito adsorvente, utilizou-se uma vazão de gás inerte (hélio) de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, por aproximadamente 15 minutos. Cabe destacar que o injetor permite a inserção simultânea de dois tubos de amostragem (tubos em série), para que seja possível verificar, por meio de análises cromatográficas posteriores, se todo o conteúdo injetado foi retido no primeiro tubo. Segundo a metodologia proposta por Albuquerque (2007), a injeção é considerada eficiente e adequada se o segundo tubo conectado ao injetor (tubo de verificação) não reter mais que 10% de todo o conteúdo injetado.

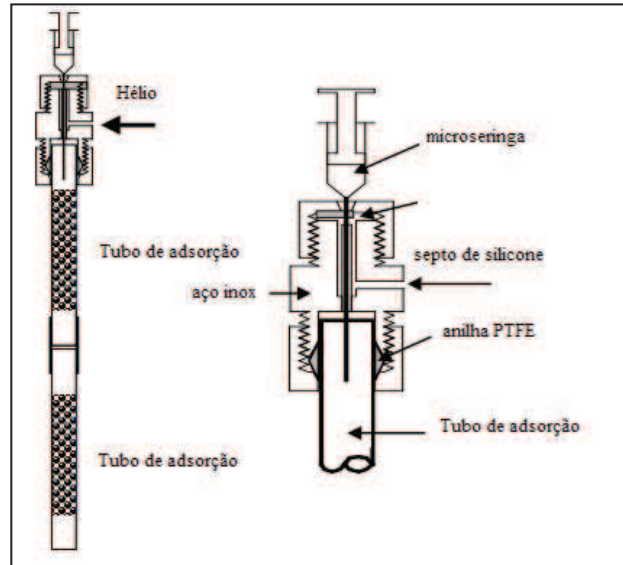


Figura 14 - Sistema de injeção de padrões líquidos existente no LPDTA da UNICAMP ⁽¹⁾

⁽¹⁾ À esquerda, foto do aparelho montado no laboratório. À direita, esquema do injetor com descrição de suas partes.

Fonte: Adaptado de Albuquerque (2007) e Sousa (2002).

As curvas de calibração obtidas para os BTEX podem ser visualizadas no Anexo E.

Para se obter os valores de massa dos compostos de interesse a partir das curvas analíticas construídas, utiliza-se a seguinte relação matemática (equação 9).

$$m_z = \frac{Ap_z - b_z}{a_z} \quad (\text{equação 9})$$

Onde: m_z : massa do composto “z” (ng); Ap_z : área de pico obtida para o composto “z” ($\mu\text{V.s}$); b_z : coeficiente linear da curva analítica construída para o composto “z” ($\mu\text{V.s}$); a_z : coeficiente angular da curva analítica construída para o composto “z” ($\mu\text{V.s.ng}^{-1}$).

Tendo-se as massas para cada composto que se deseja quantificar, chega-se à concentração do mesmo por meio da seguinte equação (equação 10).

$$C_z = \frac{m_z - m_{zb}}{V_a} \quad (\text{equação 10})$$

Onde: C_z : concentração do composto “z” ($\mu\text{g.m}^{-3}$); m_z : massa do composto “z” (ng); m_{zb} : massa do branco de campo para o composto “z” (ng); V_a : Volume de ar amostrado (m^3).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DESEMPENHO DO MOTOR GERADOR PARA OS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS TESTADOS

5.1.1 Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) dos Combustíveis e suas Misturas

Os resultados da determinação do PCS e PCI para os três tipos de combustíveis usados neste trabalho e suas misturas estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores médios de PCS e PCI para diesel, biodiesel e suas misturas (teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾

| COMBUSTÍVEL | VALORES OBTIDOS | |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| | PCS (kJ.kg ⁻¹) | PCI (kJ.kg ⁻¹) |
| B0 | 44660,00 | 41608,00 a |
| BS 5 | 44256,00 | 41204,00 ab |
| BG 5 | 44711,00 | 41659,00 a |
| BS 20 | 43185,00 | 40133,00 b |
| BG 20 | 43626,00 | 40574,00 ab |
| BS 50 | 41767,00 | 38716,00 c |
| BG 50 | 41683,00 | 38631,00 c |
| BS 100 | 39190,00 | 36138,00 d |
| BG 100 | 39230,00 | 36178,00 d |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Fonte: Autoria própria (2012).

Barbosa (2006) justifica que, em geral, o poder calorífico dos biocombustíveis é menor que o dos combustíveis convencionais, pelo fato daqueles serem mais oxigenados que estes últimos. Como o oxigênio contido na molécula de biodiesel não auxilia na combustão, tem-se que a quantidade de energia liberada por unidade de massa é menor nos biocombustíveis. Apesar disto, Von Wedel (1999), afirma que o maior teor de oxigênio do biodiesel leva a um aumento na eficiência de combustão, o que, muitas vezes, compensa este menor conteúdo energético do biodiesel. Tal melhoria na eficiência de combustão é normalmente sentida pelo motor em situações de carga mais elevada, quando os benefícios do oxigênio se apresentam mais intensamente, pois há menor dissipação de energia.

Da Tabela 15 pode-se inferir que os valores do PCI para o BS 100 e BG 100 foram, respectivamente, 13,15 e 13,05% menores que o PCI para o diesel (B0). Tais resultados estão em concordância com o estudo de Antolín *et al.* (2002) citado por Sala

(2008), o qual demonstrou que o poder calorífico do biodiesel é 12% menor que o do diesel. No entanto, os mesmos autores afirmam que parte desta diferença é compensada pela maior densidade do biodiesel, levando a uma perda líquida de aproximadamente 6%.

Pelos resultados é possível observar que o valor poder calorífico do BG 100 foi sensivelmente maior que o do BS 100. Estudo realizado por Puhan *et al.* (2010) demonstrou que o grau de saturação dos ésteres metílicos é capaz de interferir no calor de combustão dos mesmos, entre outras propriedades. Assim, um biodiesel com mais ácidos graxos insaturados em sua composição (caso do biodiesel de soja) tem, além de maior densidade, menor viscosidade e poder calorífico. Tal afirmação condiz com os resultados encontrados neste trabalho, considerando os dois tipos de biodiesel testados.

5.1.2 Consumo Mássico, Específico e Energético

O consumo mássico, específico e energético para cada combustível e suas misturas estão descritos na Tabela 16.

Tabela 16 – Médias e desvio padrão para o consumo mássico, específico e energético com o uso de diesel, biodiesel e suas misturas (ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾

| Combustível | Carga aplicada ao motor (kW) | Consumo mássico (kg.s⁻¹) | Consumo específico (g.kWh⁻¹) | Consumo energético (kJ.h⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| B0 | 0,5 | 0,00023 a | 2282,33 ± 196,34 a | 34233,57 ± 509,83 a |
| BS 5 | 0,5 | 0,00025 a | 2847,17 ± 772,69 a | 37367,12 ± 7668,53 a |
| BG 5 | 0,5 | 0,00026 a | 2444,53 ± 94,28 a | 39278,48 ± 1514,95 a |
| BS 20 | 0,5 | 0,00024 a | 2209,28 ± 105,55 a | 34258,99 ± 4179,35 a |
| BG 20 | 0,5 | 0,00022 a | 2009,33 ± 18,33 a | 31444,85 ± 286,90 a |
| BS 50 | 0,5 | 0,00024 a | 2315,04 ± 325,43 a | 33876,50 ± 3011,40 a |
| BG 50 | 0,5 | 0,00021 a | 1990,02 ± 196,72 a | 29594,11 ± 1697,50 a |
| BS 100 | 0,5 | 0,00025 a | 2602,28 ± 325,75 a | 32283,28 ± 1362,84 a |
| BG 100 | 0,5 | 0,00021 a | 1943,08 ± 112,53 a | 26952,61 ± 255,81 a |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Tabela 16 – Médias e desvio padrão para o consumo mássico, específico e energético com o uso de diesel, biodiesel e suas misturas (ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾ (*continuação*)

| Combustível | Carga aplicada ao motor (kW) | Consumo mássico (kg.s⁻¹) | Consumo específico (g.kWh⁻¹) | Consumo energético (kJ.h⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| B0 | 1,0 | 0,00022 a | 1079,39 ± 9,92 a | 33373,78 ± 817,92 a |
| BS 5 | 1,0 | 0,00026 a | 1177,50 ± 71,98 a | 38673,61 ± 1830,37 a |
| BG 5 | 1,0 | 0,00024 a | 1026,78 ± 19,30 a | 35975,52 ± 3156,14 a |
| BS 20 | 1,0 | 0,00026 a | 1091,93 ± 111,44 a | 36962,50 ± 6299,98 a |
| BG 20 | 1,0 | 0,00023 a | 931,65 ± 6,02 a | 33321,40 ± 215,18 a |
| BS 50 | 1,0 | 0,00025 a | 1080,65 ± 71,52 a | 34263,66 ± 821,29 a |
| BG 50 | 1,0 | 0,00025 a | 1083,33 ± 31,40 a | 34291,91 ± 263,40 a |
| BS 100 | 1,0 | 0,00024 a | 1070,78 ± 48,76 a | 31223,23 ± 1226,56 a |
| BG 100 | 1,0 | 0,00025 a | 1066,03 ± 207,86 a | 31908,99 ± 5218,67 a |
| B0 | 1,5 | 0,00023 a | 688,47 ± 15,55 a | 33902,20 ± 226,96 ab |
| BS 5 | 1,5 | 0,00027 a | 750,32 ± 28,56 a | 39642,35 ± 2062,83 ab |
| BG 5 | 1,5 | 0,00026 a | 678,98 ± 3,75 a | 38350,08 ± 201,99 ab |
| BS 20 | 1,5 | 0,00025 a | 767,48 ± 140,02 a | 36291,70 ± 3648,64 a |
| BG 20 | 1,5 | 0,00024 a | 728,57 ± 114,31 a | 34447,32 ± 2237,83 ab |
| BS 50 | 1,5 | 0,00026 a | 720,90 ± 37,41 a | 35812,30 ± 273,76 ab |
| BG 50 | 1,5 | 0,00025 a | 697,25 ± 60,33 a | 35140,41 ± 1346,30 b |
| BS 100 | 1,5 | 0,00025 a | 691,88 ± 45,85 a | 32524,20 ± 2044,27 ab |
| BG 100 | 1,5 | 0,00025 a | 708,43 ± 47,83 a | 32126,06 ± 613,96 b |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Fonte: Autoria própria (2011)

Os gráficos abaixo representados (Figuras 15, 16 e 17) ilustram o comportamento do consumo específico para os combustíveis testados.

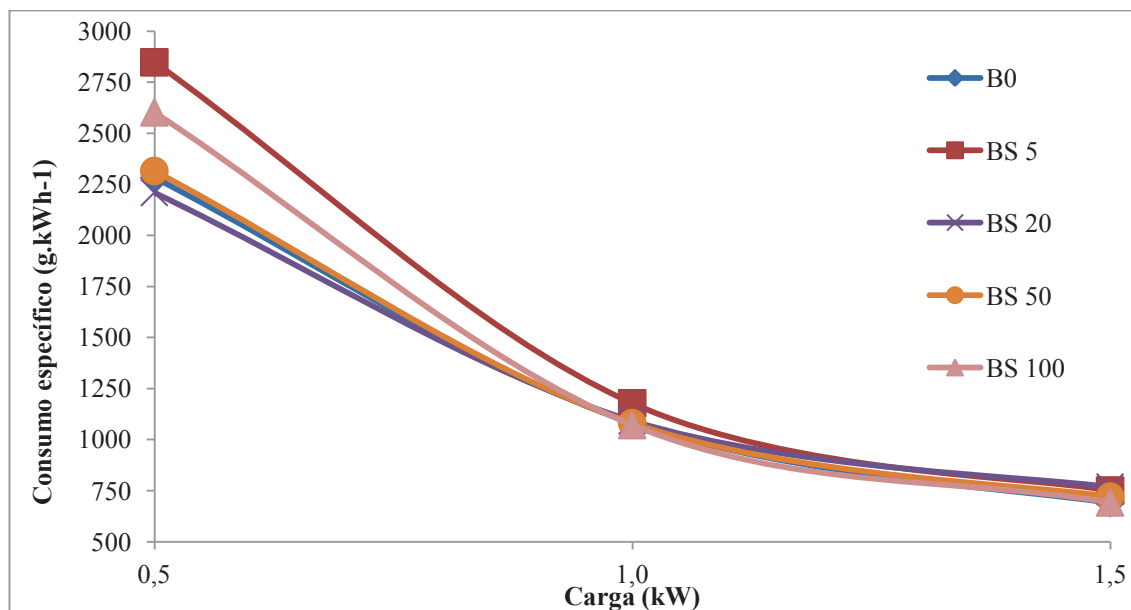


Figura 15 – Consumo específico obtido para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas

Fonte: Autoria própria (2012).

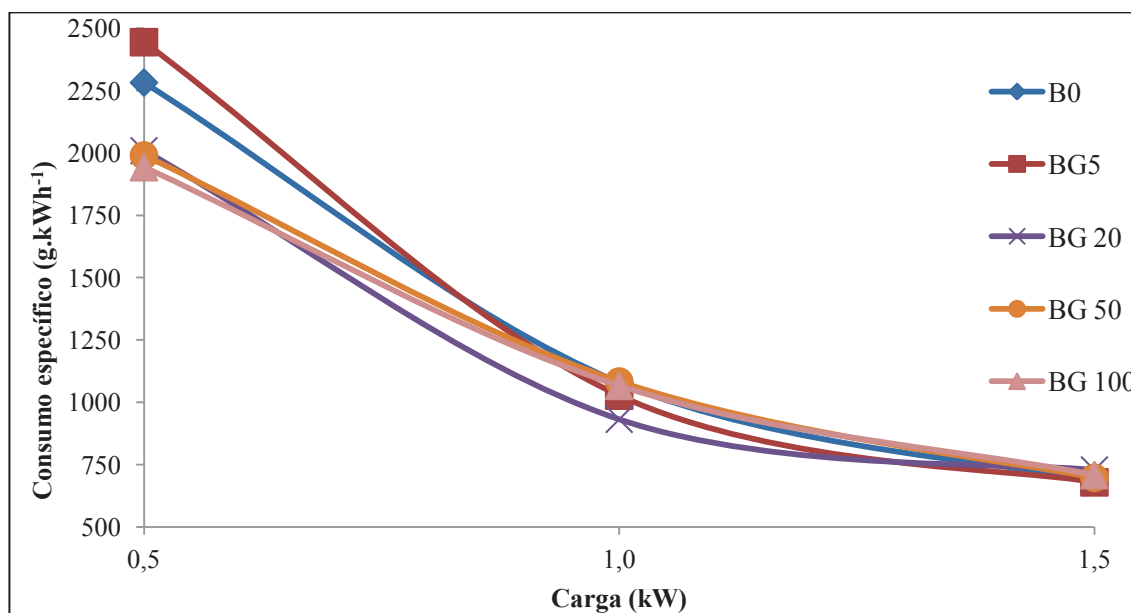


Figura 16 – Consumo específico obtido para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas

Fonte: Autoria própria (2012).

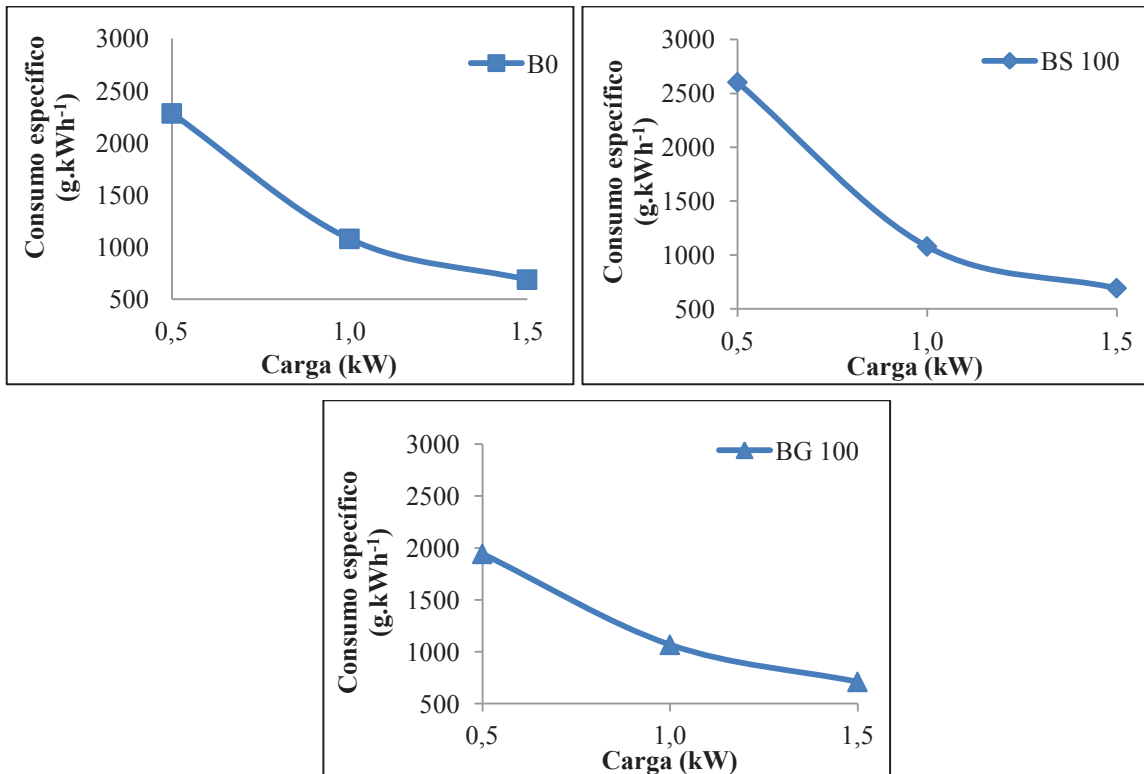


Figura 17 – Consumo específico do diesel e dos biocombustíveis puros, para as três situações de carga consideradas

Fonte: Autoria própria (2012).

O consumo específico é um parâmetro usado para medir a eficiência do uso do combustível pelo motor para produção de trabalho. Valores de referência para o diesel estão em torno de $0,200 \text{ kg.kWh}^{-1}$ (HEYWOOD, 1988, citado por RANDAZZO, 2009), o que condiz com os resultados obtidos nesta pesquisa, para baixa carga (0,5 kW).

Pela análise da Tabela 16 e Figuras 15 e 16, nota-se que para a carga de 0,5 kW, o maior consumo específico aconteceu para os combustíveis BS 5 ($2847,17 \text{ g.kWh}^{-1}$), BG 5 ($2444,53 \text{ g.kWh}^{-1}$) e BS 100 ($2602,28 \text{ g.kWh}^{-1}$). Já para a carga de 1,0 kW, os maiores valores para este parâmetro se deram novamente para o BS 5 ($1177,50 \text{ g.kWh}^{-1}$) seguido pela mistura BS 20 ($1091,93 \text{ g.kWh}^{-1}$). Por fim, para carga de 1,5 kW, as misturas de biodiesel de soja BS 5 e BS 20, foram as que apresentaram os piores resultados ($750,32$ e $767,48 \text{ g.kWh}^{-1}$, respectivamente).

De modo contrário ao que afirma parte da literatura consultada, verificou-se que não houve diferença estatística entre os consumos específicos do diesel e dos dois tipos de biodiesel testados, nas três condições apresentadas. Os menores valores de consumo específico aconteceram para o BG 50 e BG 100, na carga de 0,5 kW; BG 5 e BG 20, na carga de 1,0 kW; e BG 5 e B0, na carga de 1,5 kW. Considerando esta constatação, é possível

afirmar que, em condições de carga extremamente baixas (por exemplo 0,5 kW), o uso do biodiesel não provoca aumento no consumo, mas esta tendência diminui conforme a carga aplicada aumenta. Para se ter a certeza de que os efeitos sobre o consumo específico são sentidos de maneira mais significativa para o biodiesel em condições de carga mais alta, é necessário realizar novos ensaios com o mesmo motor, com condições de carga mais elevadas.

Contudo, estudos como o de Oberweis e Al-Shemmeri (2010) mostraram que a diferença no consumo específico entre o diesel, biodiesel e suas misturas, em várias condições de carga, é muito pequena, de modo similar ao observado neste trabalho. Conde (2007), ao testar o desempenho de um motor de combustão interna em bancada dinamométrica empregando diesel, biodiesel de soja e biodiesel de óleo de oliva, constatou, sob a rotação de trabalho de 540 rpm, que o óleo diesel apresentou o maior consumo específico, seguido do biodiesel de oliva e, por fim, pelo biodiesel de soja, que apresentou o melhor resultado de desempenho para este parâmetro.

Volpato *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de um motor de ciclo diesel quatro tempos e quatro cilindros utilizando biodiesel de óleo de soja (B100), em comparação ao óleo diesel e concluíram que o motor alimentado com biodiesel apresentou consumo específico mais satisfatório que o diesel fóssil. Al-Widyan, Tashtoush e Abu-Qudais (2002) observaram que o biodiesel etílico de óleo residual e suas blends apresentam melhor queima com menor consumo específico. Pontes *et al.* (2009) evidenciaram que éster metílico de óleo de peixe e suas misturas promoveram redução do consumo de combustível comparativamente ao diesel, em um motor gerador sob condições normais de operação. Sala (2008) justifica que valores de consumo específico menores ou praticamente iguais ao diesel para o biodiesel podem ocorrer porque este possui alto número de cetano, o que compensa o seu menor conteúdo de energia. Por fim, Parente (2003), afirma que as propriedades fluidodinâmicas e termodinâmicas do biodiesel são equivalentes às do diesel, principalmente quando vistas sob os aspectos de combustibilidade em motores. Por isso, desempenho e consumo são considerados praticamente equivalentes.

Com o aumento da carga fornecida ao motor, verificou-se que o consumo específico apresentou significativa redução (70% para o B0, 73% para o BS 100 e 63% para o BG 100). Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.* (2012), ao testar diesel e biodiesel de gorduras residuais em motor gerador idêntico ao usado neste trabalho. Os autores afirmaram que o consumo específico tende a ser maior em situações de baixa carga (especialmente se estas são menores que 1,5 kW). Valente *et al.* (2010) também verificaram

que o consumo específico tende a reduzir em cargas mais elevadas. Vlassov *et al.* (2009) descrevem que a potência devida às perdas mecânicas do motor é constante, uma vez que a mesma depende da velocidade do pistão, que também é um parâmetro que permanece constante. Assim, a redução da potência efetiva do motor leva a uma diminuição do rendimento mecânico e, portanto, a um aumento do consumo específico em situações de cargas mais baixas.

Comparando os consumos para os dois tipos de biodiesel testados (BS e BG), verificou-se que, para as três condições de carga, não houve diferenças estatísticas.

Como justificativa complementar aos resultados obtidos, cabe destacar que o motor gerador empregado possui um selo de fabricação que atesta que o mesmo pode ser acionado por combustíveis alternativos (no caso, biodiesel). Tal fato pode significar que ele possui as adaptações necessárias que permitem seu bom funcionamento quando abastecido com este tipo de combustível. Além disso, como destacado na metodologia, o combustível diesel empregado não possuía qualquer aditivo, pois foi adquirido diretamente de uma refinaria, ao contrário do que se observa em muitos estudos que empregam diesel comercial, o qual, além de aditivos que melhoram o seu desempenho, já possui 5% de biodiesel adicionado.

No que se refere ao consumo energético, os resultados para o diesel e os dois tipos de biodiesel apresentaram-se coerentes com os estudos de Barbosa (2006) e Conde (2007). Já era esperado que o consumo energético do diesel fosse maior que os do biodiesel, uma vez que o poder calorífico daquele é um pouco mais elevado. O gráfico abaixo (Figura 18) permite uma visualização mais clara destes resultados. Já o comportamento das misturas apresentou-se bastante variado, parecendo não seguir uma tendência.

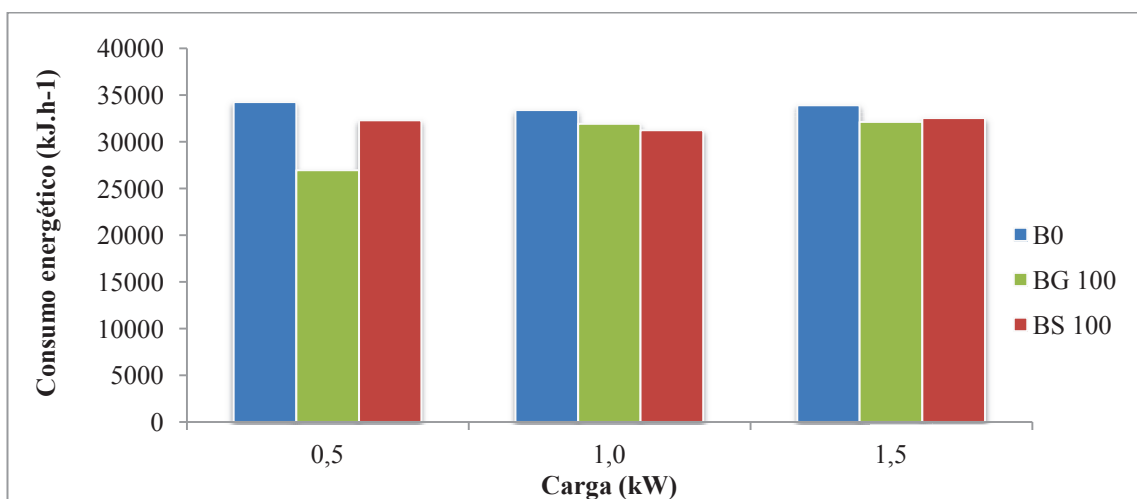


Figura 18 – Consumo energético dos combustíveis usados, sob as três condições de carga

Fonte: Autoria própria (2012).

5.1.3 Eficiência de Conversão do Combustível em Energia

Segundo Randazzo (2009) para que se possa verificar quanto do poder calorífico do combustível usado é efetivamente convertido em energia útil, usa-se o termo “eficiência de conversão do combustível”. Neste trabalho, os resultados obtidos para este parâmetro de desempenho estão disponíveis na Tabela e gráfico abaixo (Tabela 17 e Figura 19).

Tabela 17 – Eficiência de conversão dos combustíveis em energia⁽¹⁾

| Combustível | Carga (kW) | Eficiência do conjunto (%) | Combustível | Carga (kW) | Eficiência do conjunto (%) |
|-------------|------------|----------------------------|-------------|------------|----------------------------|
| B0 | 0,5 | 3,80 ± 0,33 ab | BS 50 | 1,0 | 8,62 ± 0,57 a |
| BS 5 | 0,5 | 3,19 ± 0,86 b | BG 50 | 1,0 | 8,60 ± 0,25 a |
| BG 5 | 0,5 | 3,54 ± 0,14 ab | BS 100 | 1,0 | 9,31 ± 0,42 a |
| BS 20 | 0,5 | 4,06 ± 0,19 ab | BG 100 | 1,0 | 9,51 ± 1,85 a |
| BG 20 | 0,5 | 4,41 ± 0,04 ab | B0 | 1,5 | 12,57 ± 0,28 a |
| BS 50 | 0,5 | 4,06 ± 0,57 ab | BS 5 | 1,5 | 11,62 ± 0,44 a |
| BG 50 | 0,5 | 4,71 ± 0,46 ab | BG 5 | 1,5 | 12,73 ± 0,07 a |
| BS 100 | 0,5 | 3,86 ± 0,48 ab | BS 20 | 1,5 | 11,88 ± 2,17 a |
| BG 100 | 0,5 | 5,13 ± 0,30 a | BG 20 | 1,5 | 12,33 ± 1,93 a |
| B0 | 1,0 | 8,02 ± 0,07 a | BS 50 | 1,5 | 12,92 ± 0,67 a |
| BS 5 | 1,0 | 7,43 ± 0,45 a | BG 50 | 1,5 | 13,41 ± 1,16 a |
| BG 5 | 1,0 | 8,42 ± 0,16 a | BS 100 | 1,5 | 14,43 ± 0,96 a |
| BS 20 | 1,0 | 8,26 ± 0,84 a | BG 100 | 1,5 | 14,05 ± 0,10 a |
| BG 20 | 1,0 | 9,52 ± 0,06a | | | |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Fonte: Autoria própria (2012).

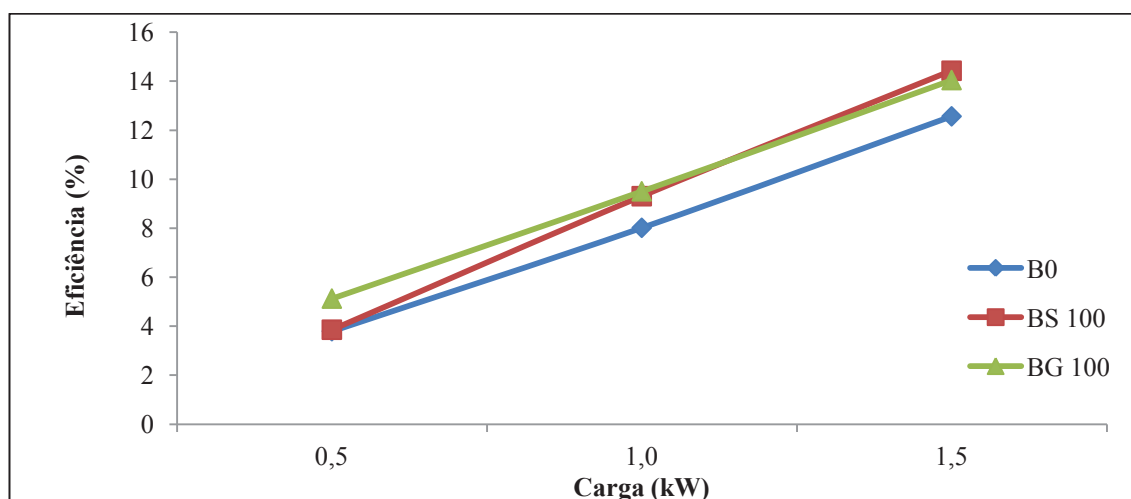


Figura 19 – Eficiência de conversão em energia para combustível diesel, biodiesel de soja e biodiesel de gordura animal

Fonte: Autoria própria (2012).

Verificou-se que conforme se forneceu mais potência ao motor a eficiência do conjunto motor gerador aumentou de forma expressiva (30% para o B0, 27% para o BS

100 e 36% para o BG 100). Tal resultado encontra-se em concordância com o estudo de Silva *et al.* (2012). Além disso, os mesmos autores chegaram a conclusão que cargas inferiores a 1,5 kW levam a um rendimento do motor menor que 15%, valor este também condizente com o que foi encontrado no presente trabalho (cujo rendimento máximo foi de 14,43%, com o uso do biodiesel de soja, sob carga de 1,5 kW).

Realizando uma análise comparativa entre os diferentes tipos de combustíveis testados, percebe-se que a eficiência de conversão aumenta conforme se adiciona biodiesel ao diesel, permitindo afirmar que o motor conseguiu utilizar de modo mais eficiente a energia contida naqueles combustíveis. Estes resultados conferem com aqueles obtidos por Di, Cheung e Huang (2009), Puquevicz *et al.* (2008), Silva *et al.* (2012), Rabelo, Hatakeyama e Cruz (2002) e Oberweis e Al-Shemmeri (2010).

Apenas a mistura BS 5 (para todas as cargas testadas) e a mistura BS 20 (para a carga de 1,5 kW) apresentaram resultados de eficiência menores que p B0. Para as demais misturas a eficiência do conjunto foi crescente em relação diesel e, para o uso do BS 100 e BG 100, os valores obtidos foram sensivelmente maiores, tendo como base o uso do diesel puro.

Não foram observadas diferenças significativas entre os dois tipos de biodiesel testados e suas misturas, exceto para a condição de carga de 0,5 kW, onde a eficiência conseguida com o uso do BG100 apresentou-se 33% maior que do BS 100.

5.2 AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COMBUSTÃO

5.2.1 Emissão de Material Particulado

Nas análises desse estudo verificou-se a concentração mássica do material particulado proveniente da emissão gasosa de diesel e de biodiesel de soja sob diferentes condições de carga do motor (0,5 e 1,5 kW). A Tabela 18 apresenta os valores encontrados para cada ensaio realizado.

Tabela 18 – Concentrações mássicas de particulados emitidos nos ensaios realizados (média e desvio padrão ao nível de 5% de probabilidade)

| Ensaio | Combustível | Carga aplicada ao motor (kW) | Concentração (mg.m ⁻³) ⁽¹⁾ |
|--------|-------------|------------------------------|---|
| 1 | B0 | 0,5 | 836,5 ± 75,66 |
| 2 | B0 | 1,5 | 848,5 ± 248,19 |
| 3 | BS 100 | 0,5 | 438,0 ± 134,35 |
| 4 | BS 100 | 1,5 | 458,5 ± 30,41 |

⁽¹⁾ Cada valor refere-se à média das duas amostragens feitas em cada condição de carga (duplicata).

Fonte: Autoria própria (2011).

No gráfico abaixo (Figura 20) é possível verificar a redução percentual de material particulado obtida com o uso do biodiesel de soja, nas duas condições de carga consideradas. Percebe-se que uma redução de aproximadamente 50% na concentração de material particulado é conseguida com o uso do biodiesel.

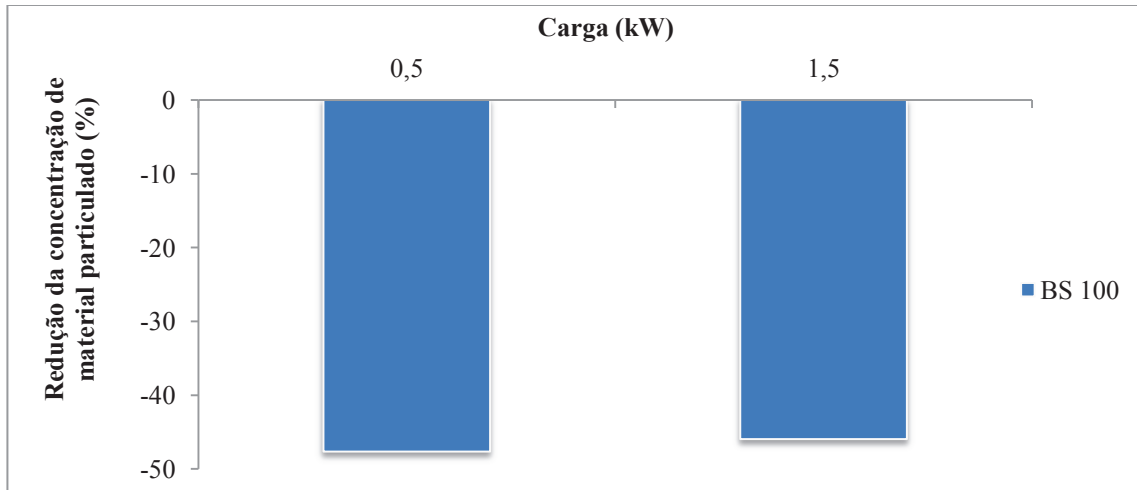


Figura 20 – Redução das emissões de material particulado obtidas para o biodiesel, em relação ao diesel de petróleo

Fonte: Autoria própria (2011).

A concentração mássica de material particulado é diretamente proporcional à carga do motor, ou seja, quanto maior sua carga, maior a emissão de partículas (NING, CHEUNG e LIU, 2004; DWIVEDI, AGARWAL e SHARMA, 2006; MIRANDA, 2007). Vê-se, pela Tabela 18, que a mesma tendência é obtida no presente estudo para ambos os combustíveis. A maior concentração de partículas obtida com a carga de 1,5 kW se deve à maior quantidade de combustível que é injetado e queimado no motor, o que acarreta na maior formação e emissão de partículas (DWIVEDI, AGARWAL e SHARMA, 2006). Estudos realizados por Dwivedi, Agarwal e Sharma (2006), usando diesel e B20 (80% de diesel mineral e 20% de biodiesel), encontraram um aumento na concentração de material particulado com o aumento da carga. Para o diesel e B20 na carga de 0%, os autores observaram uma concentração de 22 mg.m^{-3} e 17 mg.m^{-3} , enquanto que na carga de 100% a concentração foi de 59 mg.m^{-3} e 48 mg.m^{-3} , respectivamente. Esse aumento na emissão de partículas com o aumento da carga também foi reportado por Ning, Cheung e Liu (2004), onde na carga de 0% a emissão foi aproximadamente 125 mg.m^{-3} enquanto que para a carga de 100% foi próximo a 260 mg.m^{-3} , utilizando diesel como combustível.

A emissão de material particulado foi maior em B0 do que em BS 100, da mesma forma, como reportado por vários autores (WANG *et al.*, 2000; MENEZES e

CATALUÑA, 2002; CARDONE *et al.*, 2003; DWIVEDI, AGARWAL e SHARMA, 2006; HU *et al.*, 2008; LAPUERTA, ARMAS e RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, 2008; LAPUERTA, RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ e AGUDELO, 2008; CHUEPENG *et al.*, 2011). A menor concentração de partículas emitidas pelo biodiesel em comparação ao diesel mineral deve-se principalmente ao maior teor de oxigênio presente na molécula de biodiesel (VON WEDEL, 1999; WANG *et al.*, 2000; LAPUERTA, ARMAS e BALLESTEROS, 2002; TYSON, 2004; LAPUERTA, RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ e AGUDELO, 2008). Esse maior teor de oxigênio aumenta a eficiência da combustão, ou seja, faz com que a combustão seja mais completa (VON WEDEL, 1999; ALTIPARMAK *et al.*, 2007; NREL, 2009) obtendo-se assim, uma redução na emissão de material particulado (VON WEDEL, 1999).

Outro fator que está diretamente relacionado à eficiência da combustão é o índice de cetano, que mede a qualidade de ignição do combustível, ou seja, refere-se à capacidade de um combustível entrar em combustão de forma adequada no motor. Quanto maior esse índice, melhor será a sua combustão. O biodiesel apresenta um índice médio de cetano de 60 enquanto que o índice médio do diesel mineral situa-se entre 48 a 52 (PARENTE, 2003; TYSON, 2004). O biodiesel apresenta um maior número de cetano em função da cadeia carbônica (longa, linear e não ramificada) dos ácidos graxos que o compõe. Essa cadeia carbônica é semelhante à do diesel, entretanto, o biodiesel contém de 16 a 18 átomos de carbono enquanto o óleo diesel apresenta aproximadamente 14 átomos de carbono (MENEZES, 2009).

Além disso, outra característica presente no biodiesel que propicia a redução na emissão de particulados do motor é o teor de enxofre, do qual o biodiesel está praticamente isento (WANG *et al.*, 2000; MARICQ, 2007; MIRAGAYA e MILLEN, 2007; MENEZES, 2009; RANDAZZO, 2009), pois os óleos vegetais não apresentam enxofre (PARENTE, 2003; RANDAZZO, 2009). O enxofre seria um elemento químico indesejável para o meio ambiente e também para os motores, devido à formação de ácido sulfúrico que corrói partes metálicas do motor (ÁLVARES JUNIOR, LACAVA e FERNANDES, 2002), além de aumentar a emissão de fumaça nas fases de aquecimento (RANDAZZO, 2009).

A concentração de enxofre está diretamente ligada à emissão de particulados (ÁLVARES JUNIOR, LACAVA e FERNANDES, 2002; MIRAGAYA e MILLEN, 2007). De acordo com a Tabela 5, o teor de enxofre presente no biodiesel utilizado é de 0,45 ppm, enquanto que para o diesel é de 1551 ppm. Assim, o menor teor de enxofre do biodiesel contribuiu para a redução na emissão de particulados. Ullman, Spreen e Mason (1994), concluíram que o teor de aromáticos não afeta significativamente a emissão de material

particulado, enquanto que diminuições de até 100 ppm no teor de enxofre, entre os combustíveis analisados, alcançou uma redução na concentração de particulados de 3 a 5%. Lapuerta, Armas e Herreros (2008), também apontam que a redução de partículas pode ser atribuída a redução do teor de enxofre no biodiesel.

5.2.2 Emissão de Gases Inorgânicos

Os valores de concentração obtidos para os gases inorgânicos avaliados estão descritos na Tabela 19.

Tabela 19 - Emissões de gases inorgânicos (valores médios e desvio padrão ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾

| Combustível | Carga (kW) | Concentração (ppm) | | | Oxigênio (%) |
|-------------|------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | | CO | SO ₂ | NO _x | |
| B0 | 0,5 | 1506,10 ± | 65,88 ± | 24,10 ± | 17,77 ± |
| | | 282,15 c | 6,29 bc | 5,35 g | 0,65 |
| BS 5 | 0,5 | 1809,72 ± | 61,72 ± | 29,23 ± | 17,33 ± |
| | | 157,54 b | 6,00 c | 2,54 f | 0,47 |
| BG 5 | 0,5 | 2149,19 ± | 71,40 ± | 32,33 ± | 17,14 ± |
| | | 155,87 a | 5,34 a | 2,23 def | 0,35 |
| BS 20 | 0,5 | 2104,00 ± | 67,12 ± | 35,90 ± | 16,98 ± |
| | | 142,33 a | 2,35 ab | 1,15 cde | 0,13 |
| BG 20 | 0,5 | 1619,91 ± | 42,04 ± | 36,00 ± | 17,35 ± |
| | | 212,24 c | 10,16 d | 4,87 cd | 0,48 |
| BS 50 | 0,5 | 1780,49 ± | 40,84 ± | 31,73 ± | 17,58 ± |
| | | 260,34 b | 6,13 d | 1,64 ef | 0,65 |
| BG 50 | 0,5 | 800,03 ± | 15,84 ± | 46,40 ± | 18,40 ± |
| | | 138,69 d | 2,84 ef | 10,68 b | 0,49 |
| BS 100 | 0,5 | 787,98 ± | 18,16 ± | 36,93 ± | 18,49 ± |
| | | 216,85 d | 6,77 e | 3,80 c | 0,63 |
| BG 100 | 0,5 | 533,37 ± | 12,88 ± | 52,67 ± | 18,35 ± |
| | | 150,58 e | 1,24 f | 6,73 a | 0,69 |
| B0 | 1,0 | 1252,32 ± | 48,32 ± | 38,27 ± | 17,95 ± |
| | | 231,53 c | 6,26 c | 13,38 de | 0,69 |
| BS 5 | 1,0 | 1604,98 ± | 55,16 ± | 43,30 ± | 17,09 ± |
| | | 170,86 a | 4,74 a | 4,78 cd | 0,71 |
| BG 5 | 1,0 | 1415,53 ± | 49,48 ± | 51,07 ± | 16,75 ± |
| | | 131,28 b | 1,92 bc | 9,80 bc | 0,60 |
| BS 20 | 1,0 | 1521,19 ± | 51,04 ± | 55,40 ± | 16,49 ± |
| | | 208,29 a | 0,46 b | 9,32 b | 0,60 |
| BG 20 | 1,0 | 1073,14 ± | 22,68 ± | 52,03 ± | 17,25 ± |
| | | 98,86 d | 0,63 e | 15,67 bc | 0,47 |
| BS 50 | 1,0 | 1376,7 ± | 30,40 ± | 52,50 ± | 17,30 ± |
| | | 238,22 b | 3,03 d | 9,37 bc | 0,75 |
| BG 50 | 1,0 | 546,72 ± | 10,60 ± | 45,03 ± | 18,70 ± |
| | | 171,34 e | 2,10 f | 12,89 cd | 0,46 |

Tabela 19 - Emissões de gases inorgânicos (valores médios e desvio padrão ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾
(continuação)

| Combustível | Carga (kW) | Concentração (ppm) | | | Oxigênio (%) |
|-------------|------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | | CO | SO ₂ | NO _x | |
| BS 100 | 1,0 | 568,56 ± | 12,96 ± | 29,70 ± | 19,08 ± |
| | | 169,80 e | 1,99 f | 13,11 e | 0,60 |
| BG 100 | 1,0 | 427,30 ± | 11,32 ± | 67,33 ± | 18,26 ± |
| | | 98,91 f | 0,70 f | 6,53 a | 0,55 |
| B0 | 1,5 | 988,82 ± | 42,60 ± | 91,07 ± | 17,02 ± |
| | | 274,14 bc | 2,63 b | 24,46 ab | 0,40 |
| BS 5 | 1,5 | 1189,19 ± | 46,24 ± | 86,07 ± | 16,51 ± |
| | | 112,25 a | 0,60 a | 23,69 ab | 0,57 |
| BG 5 | 1,5 | 1041,75 ± | 31,80 ± | 92,10 ± | 16,18 ± |
| | | 55,95 b | 0,34 c | 14,05 ab | 0,49 |
| BS 20 | 1,5 | 1043,86 ± | 23,80 ± | 93,53 ± | 16,11 ± |
| | | 68,01 b | 3,13 d | 17,02 ab | 0,52 |
| BG 20 | 1,5 | 672,86 ± | 12,88 ± | 94,10 ± | 17,14 ± |
| | | 56,00 d | 1,01 f | 4,25 a | 0,40 |
| BS 50 | 1,5 | 920,12 ± | 14,80 ± | 65,70 ± | 17,63 ± |
| | | 150,67 c | 0,50 e | 19,07 c | 0,70 |
| BG 50 | 1,5 | 442,60 ± | 6,24 ± | 77,67 ± | 18,21 ± |
| | | 74,77 f | 2,22 i | 13,85 bc | 0,49 |
| BS 100 | 1,5 | 530,00 ± | 8,56 ± | 88,37 ± | 18,36 ± |
| | | 204,82 e | 0,51 h | 36,47 ab | 1,10 |
| BG 100 | 1,5 | 334,68 ± | 10,04 ± | 88,63 ± | 18,00 ± |
| | | 73,68 g | 0,20 g | 7,21 ab | 0,53 |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Fonte: Autoria própria (2012).

Os resultados encontrados foram discutidos individualmente para cada tipo de poluente nos subitens abaixo.

5.2.2.1 CO

Comparativamente ao diesel, o uso do biodiesel de soja (BS 100) reduziu as emissões de CO em 48%, 55% e 46% sob as cargas de 0,5 kW, 1,0 kW e 1,5 kW, respectivamente. Já em relação ao uso do biodiesel de gordura animal (BG 100) os resultados foram ainda mais satisfatórios, indicando uma redução de 65% sob a carga de 0,5 kW e 66% para as cargas de 1,0 kW e 1,5 kW.

Considerando as misturas de combustíveis, verificou-se uma grande variação no comportamento das emissões. As misturas BG 50 (carga de 0,5 kW), BG 20 e BG 50 (carga de 1,0 kW) e BG 20, BS 50 e BG 50 (carga de 1,5 kW) apresentaram reduções nas

emissões de 47%, 14%, 56%, 32%, 7% e 55%, respectivamente. No entanto, o uso do BS 5 e BG 5 levou a um aumento das emissões de CO da ordem de 20% e 43%, 28% e 13% e, 20% e 5%, para cada condição de operação do motor (0,5, 1,0 e 1,5 kW). As emissões também aumentaram para as misturas BS 20 (para todas as potências), BG 20 (para a potência de 0,5 kW) e BS 50 (para as potências de 0,5 e 1,0 kW). Verificando-se os resultados apresentados na Tabela 19, observa-se, por exemplo, que o percentual de oxigênio medido foi sensivelmente menor para as misturas BS 5 e BG 5, em comparação ao do diesel puro e dos biodiesel. Este menor teor de oxigênio pode ter influenciado na maior formação de CO, obtida quando do uso destas misturas.

De modo geral, os resultados encontrados apresentaram-se condizentes com diversos estudos da literatura (CORONADO *et al.*, 2009; DORADO *et al.*, 2003; HABIB, PARTHASARATHY e GOLLAHALLI, 2010; MIRANDA, 2007; NABI, AKHTER e SHAHADAT, 2006; NABI, RAHMAN e AKHTER, 2009; PEREIRA *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2007; QI *et al.*, 2009; SALA, 2008; SANTOS, PEIXOTO e TORRES, 2007; SCHUMACHER *et al.*, 1996; WANG *et al.*, 2000) os quais demonstraram haver uma tendência na diminuição da concentração deste poluente nos gases de exaustão da combustão do biodiesel quando comparado ao diesel.

Schumacher *et al.* (1996) e Wang *et al.* (2000) esclarecem que a presença de oxigênio no biodiesel proporciona maiores condições para uma combustão completa, levando a um decréscimo nas emissões de CO. Além disso, o biodiesel possui maior número de cetano, o que facilita a combustão completa (pois promove uma diminuição no retardo da ignição) e, conseqüentemente, leva a menores lançamentos de CO (SALA, 2008). Machado (2008) considera também que o biodiesel e suas blends, promovem uma maior pulverização do combustível, o que forma uma mistura melhor e uma combustão mais eficiente.

Observou-se também, neste trabalho, que as reduções na emissão de CO foram maiores nas condições de maior carga aplicada ao motor. Tal tendência foi também observada por Bueno (2006), que avaliou as emissões de combustão do CO em um motor abastecido com diesel e com 20% de biodiesel etílico de soja (B20), funcionando a velocidade constante (2000 rpm) e sob as frações de carga de 33, 66 e 100% do torque máximo. Em todos os casos, o biodiesel apresentou-se mais vantajoso que o diesel. No entanto, sob a carga intermediária (66%) ocorreram as menores emissões de CO tanto para o diesel quanto para o biodiesel. Na carga máxima testada, as emissões voltaram a aumentar, para os dois tipos de combustível. Resultados similares foram também obtidos por Valente *et al.* (2010). Os autores testaram biodiesel de soja e de mamona e suas misturas com diesel em um motor-

gerador e verificaram que as emissões de CO decresceram com o aumento da carga aplicada. No entanto, os biodiesel testados e suas misturas proporcionaram maiores emissões de CO do que o diesel de petróleo, contrastando com o presente estudo.

Analisando os gráficos abaixo (Figuras 21 e 22) pode-se perceber claramente que o biodiesel de gordura animal (BG) levou a um maior decréscimo das emissões de CO quando comparado ao biodiesel de soja (BS), indicando melhor queima na câmara de combustão. Tais resultados mostraram-se similares ao estudo da U.S.EPA (2002), o qual concluiu que o biodiesel proveniente de gordura animal leva a maiores reduções nas emissões de CO que o biodiesel de soja, em função do maior nível de saturação das moléculas daquele. Como já citado anteriormente, o índice de cetano oferece um indicativo da qualidade da combustão. Em geral, baixos índices de cetano dificultam a partida do motor a frio, causam depósitos nos pistões e levam ao aparecimento de fumaça preta na exaustão, em virtude da combustão incompleta (FERNANDES, 2005). O fato de o BG apresentar, segundo a literatura¹⁴, maior número de cetano que o BS justifica suas menores emissões de CO, pois neste caso há uma menor probabilidade de formação de zonas ricas em combustível (e deficientes de ar), as quais, geralmente, estão relacionadas a maiores emissões de CO (SUPERCETANE, 20-- citado por LAPUERTA, ARMAS e RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, 2008).

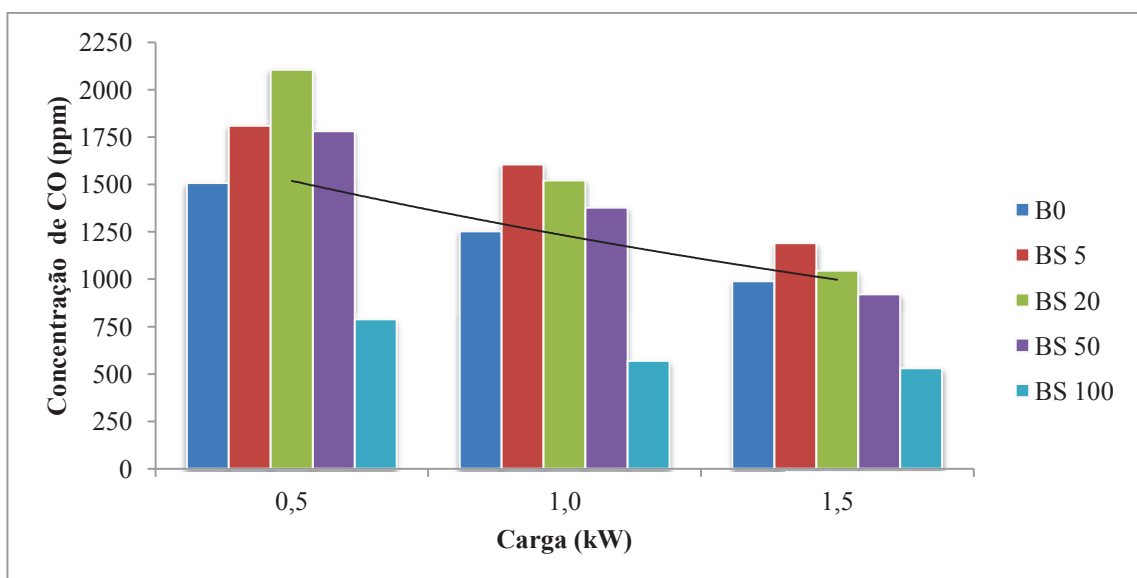


Figura 21 – Emissões de CO para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas sob diferentes condições de operação do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

¹⁴ Bueno (2006) cita que os ésteres metílicos provenientes de óleos saturados (como o sebo bovino) apresentam índices de cetano superiores a 60 ao passo que ésteres metílicos oriundo de óleos insaturados (como o óleo de soja) possuem índices de cetano maiores que 50.

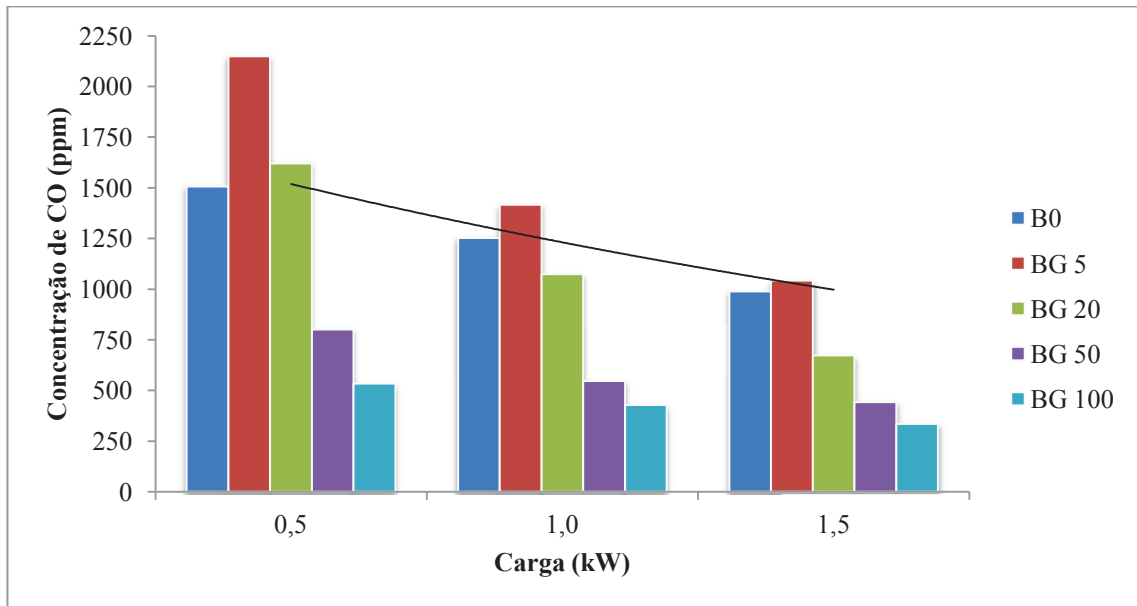


Figura 22 – Emissões de CO para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas sob diferentes condições de operação do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

5.2.2.2 SO₂

Os resultados mostraram uma significativa diminuição deste gás com o uso dos dois tipos de biodiesel testados. As emissões de SO₂ empregando-se o BS 100 foram 72%, 73% e 80% menores que as do diesel para as cargas de 0,5, 1,0 e 1,5 kW, respectivamente. Já com o BG 100, conseguiu-se reduções da ordem de 80% (para a carga de 0,5 kW) e 76% (para as cargas de 1,0 e 1,5 kW) em relação ao diesel. Miranda (2007) chegou a resultados similares empregando biodiesel de óleo de fritura. Em seu trabalho, o emprego do B100 levou a um decréscimo de 70% nas emissões deste óxido, comparativamente ao diesel.

As reduções encontradas para este poluente atmosférico justificam-se pelo fato de o biodiesel ser praticamente isento de enxofre. Isto pode ser confirmado neste trabalho pela observação das Tabelas 4, 5 e 6, as quais dispõem sobre algumas propriedades físico-químicas do diesel e biodiesel utilizados. Enquanto o teor de enxofre determinado no B0 usado foi de 1551 mg.kg⁻¹, o do BS 100 e BG 100 foi de 0,45 mg.kg⁻¹ e 4,9 mg.kg⁻¹, respectivamente, valores estes muito menores que o do petrodiesel.

Novamente, pode-se afirmar que entre as misturas testadas, aquela contendo 5% de biodiesel (tanto de soja, quanto de gordura animal) apresentou o pior desempenho, sendo que os valores de concentração mais altos de emissão de SO₂ foram encontrados para o BG 5 e BS 20, na carga de 0,5 kW; BS 5, BG 5 e BS 20, na carga de 1,0 kW; e BS 5, na carga de 1,5 kW.

Os gráficos abaixo (Figuras 23 e 24) ilustram as emissões obtidas para este gás, sob três diferentes condições de operação do motor.

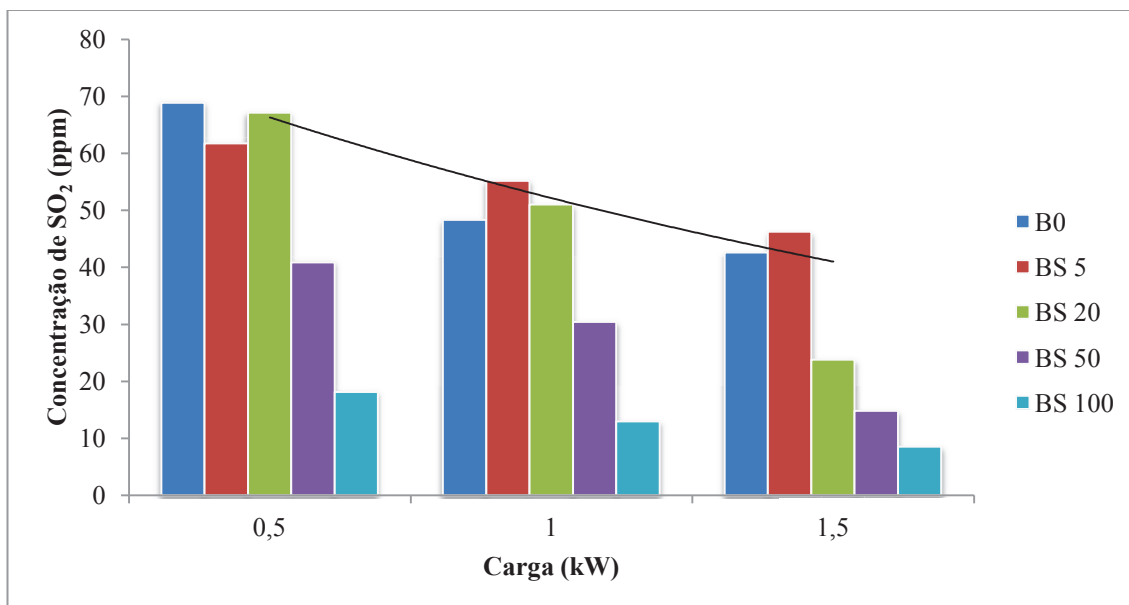


Figura 23 – Emissões de SO₂ para o diesel, biodiesel de soja e suas misturas, sob diferentes condições de operação do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

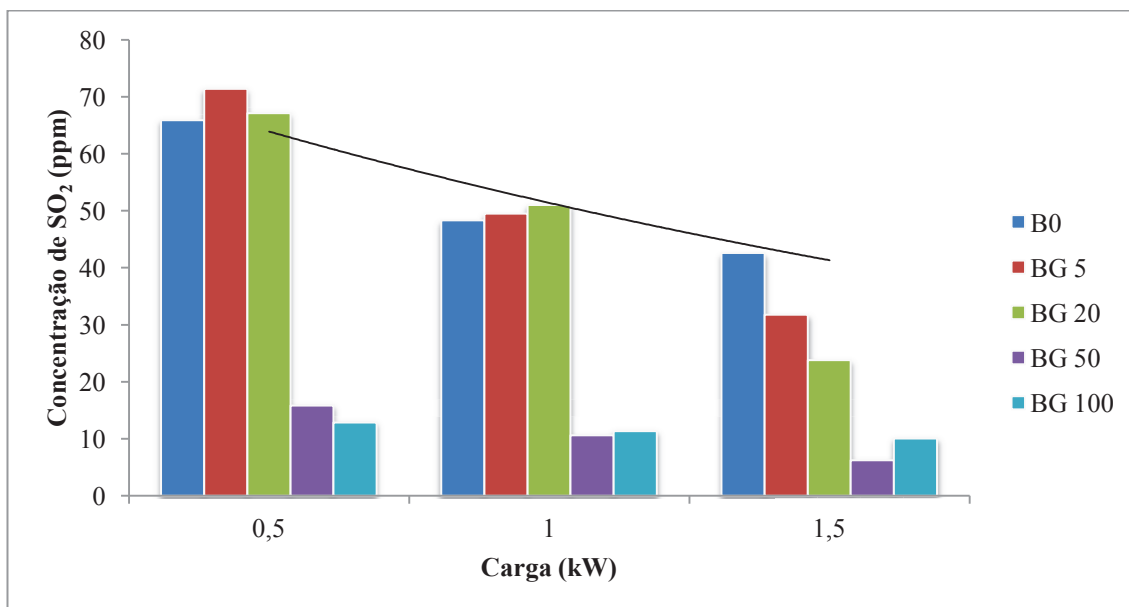


Figura 24 – Emissões de SO₂ para o diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas, sob diferentes condições de operação do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

Destaca-se que o BG e suas misturas (com exceção do BG 5, para carga de 0,5 kW e BG 100, para carga de 1,5 kW) apresentou menores emissões quando comparado

com o BS e suas blendas, o que condiz com estudo da U.S.EPA (2008) que observou que as emissões deste poluente são menores para o biodiesel de gordura animal, comparativamente ao oriundo do óleo de soja.

5.2.2.3 NO_x

A análise da Tabela 19 permite afirmar que as emissões de NO_x aumentaram nas maiores cargas aplicadas ao motor. Tal comportamento apresentou-se similar ao obtido por Valente (2007), que testou biodiesel de soja e de mamona em motor de combustão interna, e por Elango e Senthilkumar (2011), que afirmaram que as emissões de NO_x apresentaram tendência de aumento conforme a elevação da potência aplicada ao motor. Xue, Grift e Hansen (2011) colocam que quanto maior a potência do motor, maior o nível de emissão de NO_x pelo biodiesel, já que as características encontradas na câmara de combustão nestas condições (maior pressão e temperatura), favorecem a formação deste composto. Nabi, Akhter e Shahadat (2006) complementam que o maior teor de oxigênio do biodiesel, associado ao possível avanço do tempo de injeção do combustível (causados pela maior densidade deste) são fatores que podem contribuir para o aumento das emissões destes poluentes.

Outros estudos, como o de Pimentel, Belchior e Pereira (2004) associam que esta elevação com o aumento de carga ocorre porque maiores temperaturas são atingidas na câmara de combustão. Considerando o fato de que as emissões do NO_x estão diretamente associadas à temperatura de combustão dos gases, a Tabela 20 abaixo mostra os valores médios da temperatura coletados para os gases de exaustão quando da amostragem de NO_x.

Tabela 20 – Temperatura média dos gases de exaustão para diferentes cargas do motor e misturas combustíveis (teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾

| Combustível | Carga (kW) | Temperatura dos gases de escape (°C) |
|--------------------|-------------------|---|
| B0 | 0,5 | 164,69 ± 12,55 a |
| BS 5 | 0,5 | 163,55 ± 15,95 a |
| BG 5 | 0,5 | 154,86 ± 3,18 bc |
| BS 20 | 0,5 | 158,12 ± 3,04 b |
| BG 20 | 0,5 | 151,10 ± 3,44 cd |
| BS 50 | 0,5 | 148,95 ± 3,24 d |
| BG 50 | 0,5 | 129,74 ± 3,10 e |
| BS 100 | 0,5 | 130,04 ± 4,84 e |

Tabela 20 – Temperatura média dos gases de exaustão para diferentes cargas do motor e misturas combustíveis (teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade)⁽¹⁾ (*continuação*)

| Combustível | Carga (kW) | Temperatura dos gases de escape (°C) |
|-------------|------------|--------------------------------------|
| BG 100 | 0,5 | 131,10 ± 1,40 e |
| B0 | 1,0 | 165,55 ± 15,47 ab |
| BS 5 | 1,0 | 169,79 ± 2,43 a |
| BG 5 | 1,0 | 159,24 ± 2,17 cd |
| BS 20 | 1,0 | 164,29 ± 4,02 bc |
| BG 20 | 1,0 | 154,00 ± 4,56 de |
| BS 50 | 1,0 | 153,43 ± 3,35 e |
| BG 50 | 1,0 | 120,53 ± 22,23 g |
| BS 100 | 1,0 | 143,21 ± 3,47 f |
| BG 100 | 1,0 | 140,05 ± 2,71 f |
| B0 | 1,5 | 174,53 ± 15,25 a |
| BS 5 | 1,5 | 174,33 ± 3,11 a |
| BG 5 | 1,5 | 170,81 ± 1,84 ab |
| BS 20 | 1,5 | 168,45 ± 3,28 bc |
| BG 20 | 1,5 | 164,17 ± 6,32 cd |
| BS 50 | 1,5 | 162,03 ± 9,00 d |
| BG 50 | 1,5 | 147,91 ± 3,38 e |
| BS 100 | 1,5 | 150,34 ± 12,70 e |
| BG 100 | 1,5 | 148,17 ± 3,82 e |

⁽¹⁾ As médias seguidas da mesma letra não diferem, estatisticamente, entre si.

Fonte: Autoria própria (2012).

Os valores de temperatura descritos na Tabela 20 estão ilustrados no gráfico abaixo (Figuras 25 e 26).

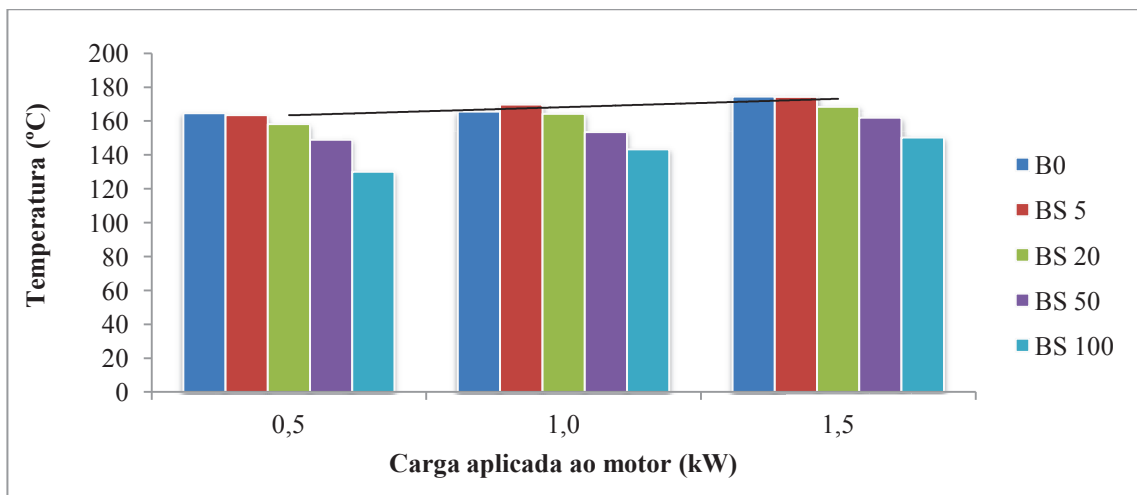


Figura 25 – Temperatura média dos gases de exaustão para diesel, biodiesel de soja e suas misturas
Fonte: Autoria própria (2012).

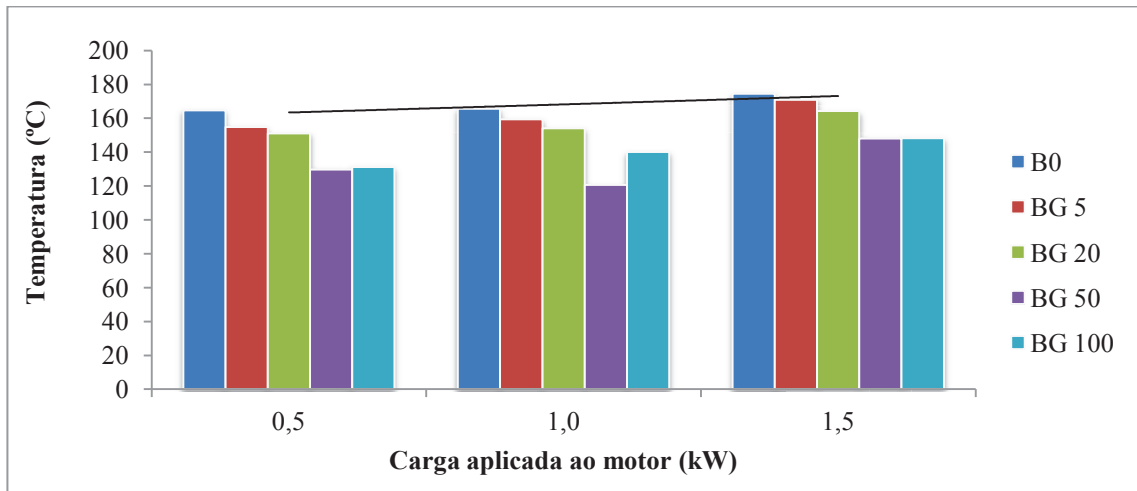


Figura 26 – Temperatura média dos gases de exaustão para diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas
Fonte: Autoria própria (2012).

Pela Tabela e gráficos acima, verifica-se que houve um leve aumento na temperatura de exaustão dos gases conforme se adicionou mais carga ao motor e que os resultados foram estatisticamente diferentes para o diesel e os biodiesel testados, o que está em concordância com o trabalho de Di, Cheung e Huang (2009). Considerando os dois tipos de biodiesel (BS e BG), destaca-se que os valores de temperatura foram estatisticamente iguais, em cada uma das condições testadas.

Dib (2010), em trabalho que avaliou desempenho de motores com uso de biodiesel, verificou que, sob as cargas de 0,0, 1,0, 2,0 e 3,0 kW as temperaturas dos gases de exaustão foram crescentes. Ainda, para cargas de 0,0, 1,0 e 3,0 kW as temperaturas dos gases de exaustão foram sensivelmente menores para a queima de biodiesel de gordura animal e biodiesel vegetal, em comparação ao diesel comercial (aquele que contém 5% de biodiesel). Apenas para a carga de 2,0 kW esta temperatura se apresentou maior, tanto para o biodiesel vegetal quanto animal. Tais resultados condizem com os observados no presente trabalho, onde também se notou aumento da temperatura proporcionalmente a carga aplicada e que as temperaturas para os biodiesel foram menores que aquelas do diesel. Wan (2011) também obteve resultados similares, com valores de temperatura decrescentes conforme o aumento dos percentuais de biodiesel de soja e de gordura animal no diesel.

No que se refere especificamente às emissões de NO_x , o maior valor encontrado para a carga de 0,5 kW se deu para o biodiesel de gordura animal (46% maior em comparação ao diesel) assim como para a potência de 1,0 kW, onde, para este mesmo combustível, as emissões foram 57% maiores que para o diesel.

Por outro lado, alguns resultados não apresentaram-se condizentes com o que afirma grande parte da literatura. Foi o caso encontrado para o BS 100, na carga de 1,0 kW e para as misturas BS 50 e BG 50, na carga de 1,5 kW. Para estes combustíveis, as emissões de NO_x foram menores que aquelas observadas para o diesel. Outro comportamento interessante ocorreu para as misturas BS 5, BG 5, BS 20, BS 100 e BG 100, na carga de 1,5 kW, onde não foram observadas diferenças estatísticas entre as emissões de NO_x destes combustíveis e do petrodiesel.

Li e Gülder (1998) afirmam que o aumento do número de cetano do biodiesel pode ser o responsável pela redução das emissões dos NO_x, em condições de baixa carga. Considerando que as cargas empregadas no presente trabalho foram de 10%, 20% e 30% da carga máxima, pode-se usar a afirmação anterior para justificar os resultados obtidos. Ainda, pode-se considerar que a influência do índice de cetano nas condições citadas acima foi capaz de interferir de forma positiva e se sobrepôr à influência exercida pelo fator temperatura e viscosidade, levando às reduções observadas.

As Figuras 27 e 28 abaixo ilustram as emissões de NO_x sob as três diferentes cargas do motor usadas.

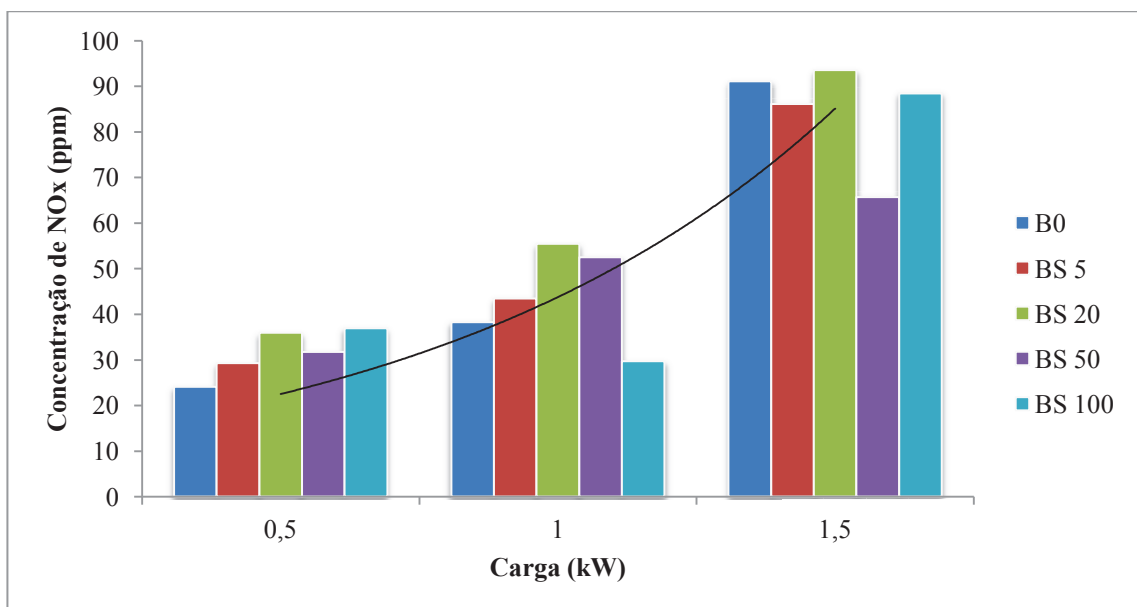


Figura 27 – Emissões de NO_x, para diesel, biodiesel de soja e suas misturas sob diferentes condições de carga do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

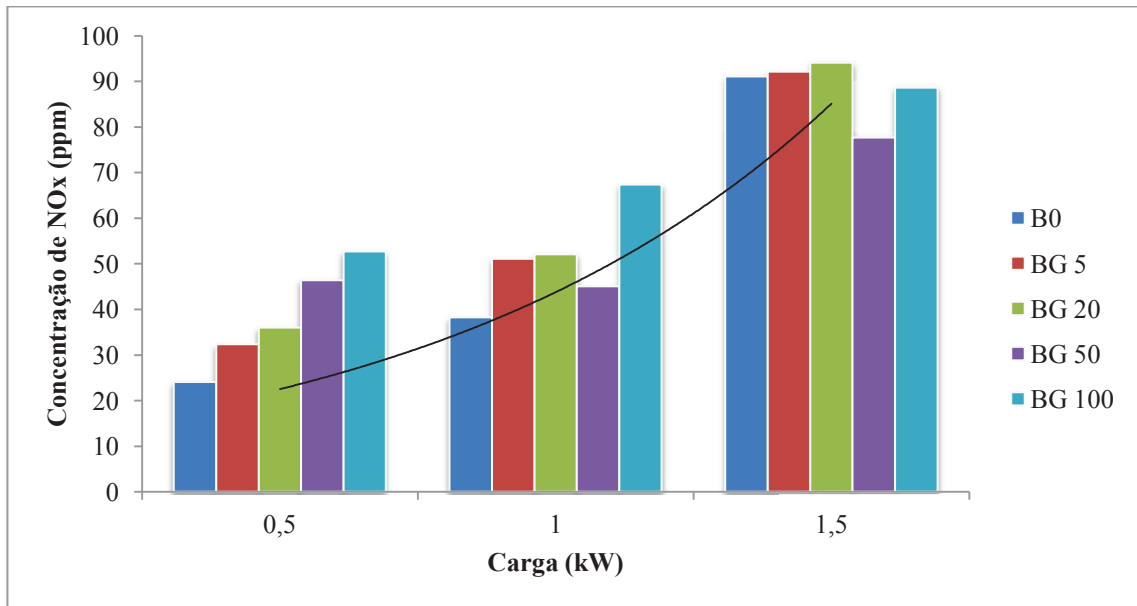


Figura 28 – Emissões de NO_x, para diesel, biodiesel de gordura animal e suas misturas sob diferentes condições de carga do motor

Fonte: Autoria própria (2012).

Lapuerta, Armas e Rodríguez-Fernández (2008) apontam em seu trabalho que a discussão sobre o real comportamento das emissões de NO_x pelo biodiesel ainda é controversa no meio científico. Os autores salientam que a grande maioria dos estudos demonstra que o uso do biodiesel leva a um aumento da emissão destes poluentes. Entretanto, outros afirmam que este aumento se dá apenas sob certas condições de operação do motor. Por fim, há estudos que indicam não haver diferenças significativas entre as emissões de NO_x do diesel e do biodiesel.

5.2.3 Emissão de Gases Orgânicos

Após diversas análises iniciais chegou-se à conclusão de que o melhor volume amostrado para os gases orgânicos foi de 500 mL. Uma vez determinados os volumes de coleta ideais nas análises preliminares, os compostos escolhidos nessa etapa para quantificação foram o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Esses compostos foram escolhidos em função de sua toxicidade e por causarem complicações à saúde humana mesmo em baixas concentrações (BUCZYNSKA *et al.*, 2009). Além disso, os BTEX são considerados precursores das reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, contribuindo para a formação do *smog* fotoquímico (MUEZZINOGLU, ODABASI e ONAT, 2001).

5.2.3.1 Determinação dos BTEX

Submetendo-se os cartuchos de branco de campo à análise, verificou-se, a partir dos resultados obtidos, que nenhum apresentou contaminação significativa. A Tabela 21 apresenta as quantidades médias de BTEX encontradas nos tubos usados como brancos de campo.

Tabela 21 – Massas médias de BTEX retidas nos cartuchos usados como brancos de campo

| Campanha | Composto | Massa (ng) | Campanha | Composto | Massa (ng) |
|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Primeira | Benzeno | 4,31 | Segunda | Benzeno | 3,49 |
| | Tolueno | 17,84 | | Tolueno | 15,70 |
| | Etilbenzeno | 10,73 | | Etilbenzeno | 10,0 |
| | m,p – Xilenos | 4,64 | | m,p – Xilenos | 2,28 |
| | o – Xileno | 0,70 | | o - Xileno | 0,0 |

Fonte: Autoria própria (2012).

Na Tabela 22 podem ser verificados para cada BTEX os respectivos tempos de retenção e os limites de detecção e quantificação para cada um destes poluentes, considerando o método de análise empregado.

Tabela 22 – Tempos de retenção e limites de detecção e quantificação do método para os BTEX

| Poluente | Tempo de retenção (minutos) | Limite de detecção (ng) | Limite de quantificação (ng) |
|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Benzeno | 12,82 | 2,43 | 8,10 |
| Tolueno | 22,10 | 11,67 | 38,91 |
| Etilbenzeno | 33,30 | 3,22 | 10,74 |
| m,p – Xilenos | 35,87 | 0,06 | 0,20 |
| o – Xileno | 38,51 | 0,19 | 0,64 |

Fonte: Autoria própria (2012).

Os resultados da quantificação dos BTEX estão expostos na Tabela 23, a qual apresenta estes valores com seu respectivo desvio padrão, em função do tipo de combustível usado e da carga de operação do motor. Os cromatogramas correspondentes a algumas formulações testadas estão dispostos no Anexo F.

Tabela 23 – Concentrações de BTEX para os combustíveis usados (média e desvio padrão, ao nível de 5% de probabilidade)

| Combustível | Carga (kW) | Concentrações obtidas ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$) ⁻¹ | | | | |
|-------------|------------|--|-----------|-------------|------------|-----------|
| | | Benzeno | Tolueno | Etilbenzeno | m,p-xileno | o-xileno |
| B0 | 0,5 | 700,97 ± | 810,21 ± | 2113,61 ± | 1912,90 ± | 1159,53 ± |
| | | 265,21 | 123,62 | 1685,13 | 1441,12 | 956,14 |
| BG 5 | 0,5 | 899,32 ± | 1291,66 ± | 783,81 ± | 2047,31 ± | 764,45 ± |
| | | 275,72 | 221,65 | 195,65 | 1131,18 | 55,74 |
| BG 20 | 0,5 | 2293,00 ± | 2245,02 ± | 1667,01 ± | 4215,57 ± | 1207,3 ± |
| | | 53,84 | 17,00 | 161,04 | 1643,22 | 268,94 |
| BS 50 | 0,5 | 1835,66 ± | 999,80 ± | 995,69 ± | 614,84 ± | 363,85 ± |
| | | 85,43 | 161,19 | 114,32 | 28,29 | 80,62 |
| BG 50 | 0,5 | 495,18 ± | 490,40 ± | 472,27 ± | 462,12 ± | 277,18 ± |
| | | 93,34 | 174,98 | 184,55 | 171,66 | 50,01 |
| BS 100 | 0,5 | 837,29 ± | 175,35 ± | 157,78 ± | 94,67 ± | 60,44 ± |
| | | 225,63 | 97,36 | 90,81 | 17,50 | 23,28 |
| BG 100 | 0,5 | 119,75 ± | 59,50 ± | 76,39 ± | 31,98 ± | 30,27 ± |
| | | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| B0 | 1,0 | 926,31 ± | 726,65 ± | 931,54 ± | 588,89 ± | 315,29 ± |
| | | 69,37 | 112,04 | 158,966 | 168,46 | 99,86 |
| BG 5 | 1,0 | 413,64 ± | 778,32 ± | 377,64 ± | 1228,7 ± | 533,48 ± |
| | | 3,28 | 136,72 | 288,92 | 510,93 | 129,08 |
| BG 20 | 1,0 | 1901,03 ± | 2109,83 ± | 1523,01 ± | 3887,61 ± | 1064,93 ± |
| | | 229,62 | 359,56 | 135,22 | 1037,27 | 192,66 |
| BS 50 | 1,0 | 1530,55 ± | 875,65 ± | 1091,13 ± | 680,31 ± | 456,74 ± |
| | | 256,55 | 172,16 | 232,41 | 156,25 | 149,13 |
| BG 50 | 1,0 | 379,16 ± | 371,43 ± | 323,89 ± | 376,208 ± | 240,46 ± |
| | | 30,63 | 161,10 | 134,291 | 158,16 | 10,77 |
| BS 100 | 1,0 | 653,52 ± | 146,10 ± | 160,11 ± | 82,13 ± | 55,91 ± |
| | | 164,57 | 40,88 | 19,93 | 6,29 | 13,51 |
| BG 100 | 1,0 | 254,63 ± | 70,40 ± | 75,82 ± | 45,44 ± | 45,10 ± |
| | | 1,00 | 2,54 | 2,17 | 5,70 | 18,45 |
| B0 | 1,5 | 307,46 ± | 295,52 ± | 486,29 ± | 502,09 ± | 191,26 ± |
| | | 4,37 | 51,59 | 121,219 | 238,23 | 52,97 |
| BG 5 | 1,5 | 292,99 ± | 584,84 ± | 471,99 ± | 1182,36 ± | 436,12 ± |
| | | 21,50 | 101,18 | 52,86 | 236,86 | 107,73 |
| BG 20 | 1,5 | 1057,09 ± | 1227,78 ± | 713,632 ± | 2192,11 ± | 694,96 ± |
| | | 39,39 | 43,93 | 314,82 | 959,754 | 22,99 |
| BS 50 | 1,5 | 937,40 ± | 558,27 ± | 801,96 ± | 505,79 ± | 379,43 ± |
| | | 11,25 | 10,24 | 7,10 | 21,60 | 6,74 |
| BG 50 | 1,5 | 244,45 ± | 178,01 ± | 138,80 ± | 194,07 ± | 100,96 ± |
| | | 55,54 | 44,17 | 27,82 | 25,53 | 15,61 |
| BS 100 | 1,5 | 650,24 ± | 175,03 ± | 169,51 ± | 64,61 ± | 67,96 ± |
| | | 22,94 | 1,70 | 7,92 | 13,20 | 13,53 |
| BG 100 | 1,5 | 223,54 ± | 81,60 ± | 94,23 ± | 44,95 ± | 31,88 ± |
| | | 11,11 | 7,24 | 7,86 | 4,85 | 1,00 |

Fonte: Autoria própria (2012).

A Tabela 23 fornece uma visão geral acerca do comportamento das emissões de BTEX e demonstra que o desvio padrão apresentado por alguns resultados foram bastante altos. Miranda (2007) ao empregar resina Tenax TA, Carbotrap e mistura de Carbotrap e Tenax em série para adsorção de BTEX, também obteve valores elevados para o desvio padrão das amostras quando do uso do Tenax isoladamente. Também é possível ver na Tabela 23 que para o combustível BG 100, na carga de 0,5 kW, não se teve a determinação do desvio padrão, pois um dos tubos amostrados apresentou vazamento no momento da análise. Assim, um resultado único foi obtido.

Para o monoaromático benzeno, observou-se que as menores concentrações se deram com o uso do biodiesel de gordura animal e para a sua mistura volumétrica de 50% com o diesel, nas três cargas consideradas. O biodiesel puro de soja também emitiu menos benzeno, na carga de 1,0 kW, mas ainda assim, os resultados não foram tão satisfatórios (em termos de percentagem de redução) quanto aqueles do biodiesel de sebo. Interessante notar também que na carga de 0,5 e 1,5 kW, as emissões de benzeno pelo biodiesel de soja foram maiores que as emissões do diesel para este poluente.

As misturas BG 20 e BS 50 apresentaram um comportamento fora do esperado, pois nesta ocasião, as emissões de benzeno aumentaram de forma significativa (em comparação ao diesel), nas três condições de carga testadas. Não encontrou-se na literatura consultada resultados similares para os combustíveis em questão. As médias apresentadas na Tabela 23 estão, juntamente com seu desvio padrão, ilustradas na Figura 29 abaixo.

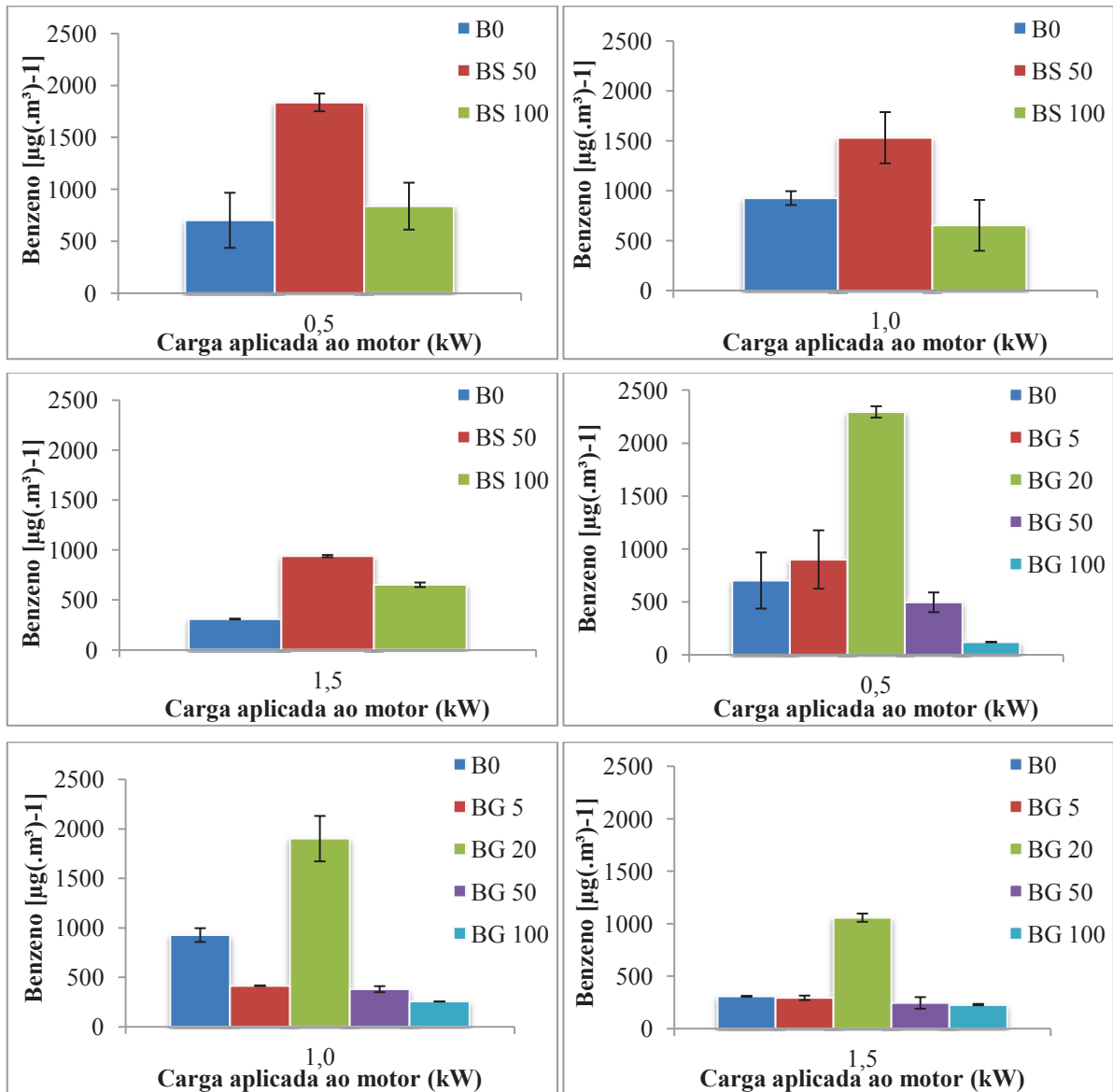


Figura 29 – Emissões de benzeno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e misturas)

Fonte: Autoria própria (2012).

Pelos gráficos mostrados acima percebe-se que para muitas formulações ocorreram decréscimos de emissões de benzeno com o aumento da carga aplicada ao motor, fato este retratado também por Di, Cheung e Huang (2009) e Cheung, Zhu e Huang (2009). A explicação desta redução com o aumento de carga pode estar relacionada a maior temperatura na câmara de combustão atingida em cargas mais elevadas. Na Tabela 24 é possível observar os valores percentuais de redução das emissões de benzeno, obtidas neste estudo, em comparação ao diesel.

Tabela 24 – Reduções percentuais das emissões de benzeno em função do combustível usado, em relação ao diesel

| Combustível ⁽¹⁾ | Carga (kW) | Redução (%) |
|----------------------------|------------|-------------|
| BG 50 | 0,5 | - 29,36 |
| BG 100 | 0,5 | - 82,91 |
| BG 5 | 1,0 | -55,34 |
| BG 50 | 1,0 | -59,01 |
| BG 100 | 1,0 | -72,51 |
| BS 100 | 1,0 | -29,45 |
| BG 5 | 1,5 | -5,00 |
| BG 50 | 1,5 | -20,49 |
| BG 100 | 1,5 | -27,29 |

⁽¹⁾ Somente as formulações de combustível que levaram a uma redução na emissão de benzeno foram mostradas nesta Tabela.

Fonte: Autoria própria (2012).

Os resultados descritos acima condizem com os de Magara-Gomez *et al.* (2012), que obtiveram reduções de concentração de benzeno na faixa 67% com uso de biodiesel de sebo bovino. No entanto, diferentemente deste trabalho, os autores encontraram menores níveis de benzeno também com o uso de mistura de 50% de diesel e 50% de biodiesel de soja. Miranda (2007) ao usar biodiesel de óleo residual em motor diesel sob carga de 0%, também notou menores concentrações de benzeno nas emissões de exaustão do biodiesel, em comparação ao diesel.

Estudos como o de Turrio-Baldassarri (2004) e Di, Cheung e Huang (2009) evidenciaram que, apesar de as emissões de benzeno decrescerem com o aumento da carga, seus valores aumentam conforme se adiciona biodiesel ao diesel. Tal evidência foi verificada neste trabalho para algumas formulações como BG 5, BG 20, BS 50 e BS 100 (carga de 0,5 kW); BG 20 e BS 50 (carga de 1,0 kW) e BG 20 e BS 50 (carga de 1,5 kW).

Quanto ao tolueno, também foi possível observar que as emissões foram menores em maiores cargas. As misturas BG 5, BG 20 e BS 50 apresentaram maiores emissões que o diesel, em todas as situações de carga. Para as demais formulações, verificou-se redução, em comparação ao diesel (Figura 30).

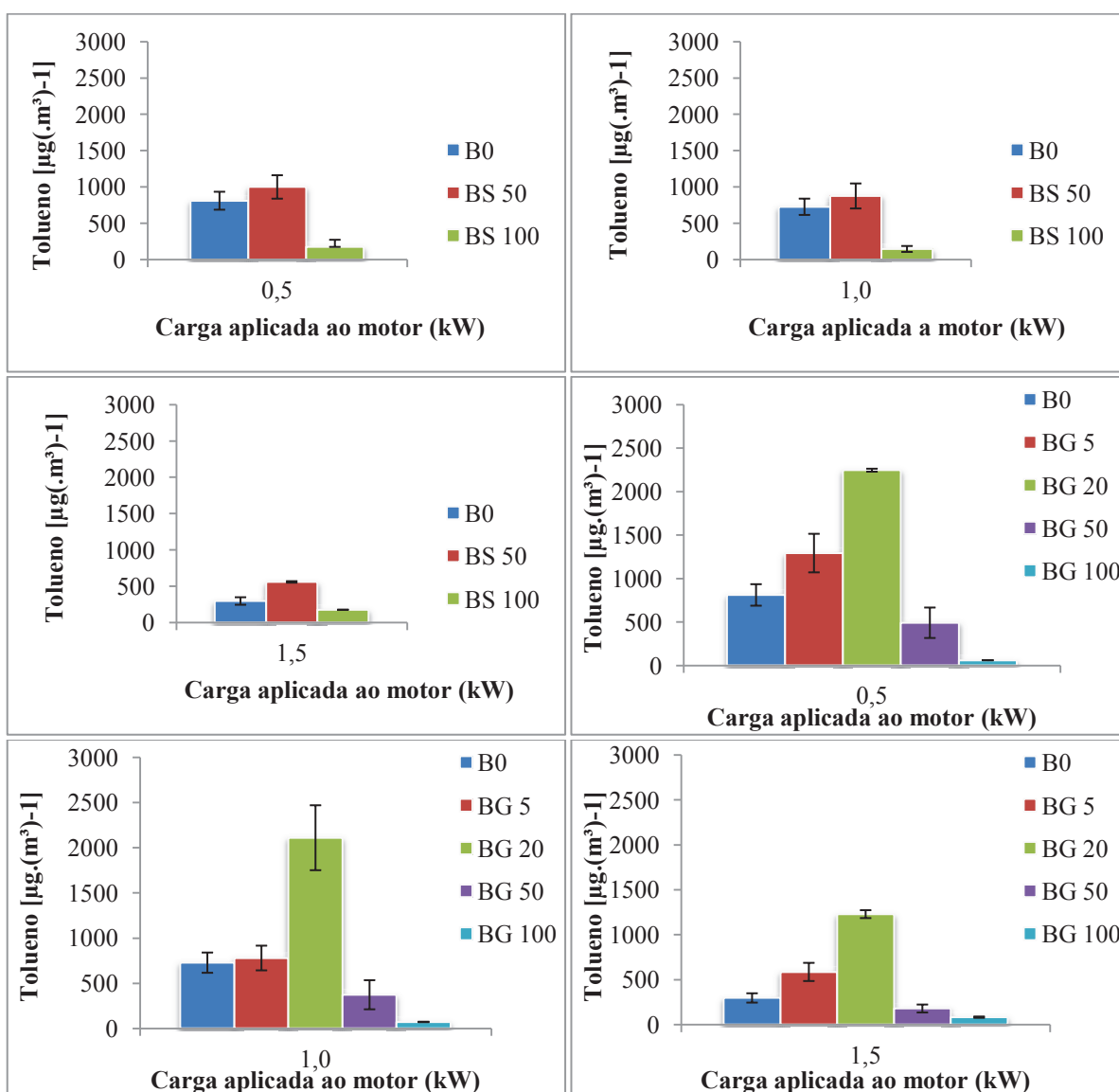


Figura 30 – Emissões de tolueno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)

Fonte: Autoria própria (2012).

Na Tabela 25 é possível observar as reduções percentuais de emissão de tolueno encontradas para as formulações testadas.

Tabela 25 – Reduções percentuais das emissões de tolueno em função do combustível usado, em relação ao diesel

| Combustível⁽¹⁾ | Carga (kW) | Redução (%) |
|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| BG 50 | 0,5 | -39,47 |
| BG 100 | 0,5 | -92,66 |
| BS 100 | 0,5 | -78,36 |
| BG 50 | 1,0 | -48,88 |
| BG 100 | 1,0 | -90,31 |
| BS 100 | 1,0 | -79,89 |
| BG 50 | 1,5 | -39,76 |
| BG 100 | 1,5 | -72,39 |
| BS 100 | 1,5 | -40,77 |

⁽¹⁾ Somente as formulações de combustível que levaram a uma redução na emissão de tolueno foram mostradas nesta Tabela.

Fonte: Autoria própria (2012).

Em termos de concentração, é possível observar que as emissões de tolueno foram menores que as de benzeno, para a maioria das formulações testadas. Estes resultados apresentam-se em discordância com os estudos de Miranda (2007) e Corrêa e Arbillá (2006), os quais em estudo de emissões de BTEX encontraram maiores concentrações para o aromático tolueno do que para o benzeno. Entretanto, no trabalho de Di, Cheung e Huang (2009), as emissões específicas de tolueno foram sempre menores que as do benzeno, para as blends de combustível estudadas, o que é condizente com o observado na presente pesquisa.

O comportamento do aromático etilbenzeno pode ser observado nos gráficos que seguem abaixo (Figura 31).

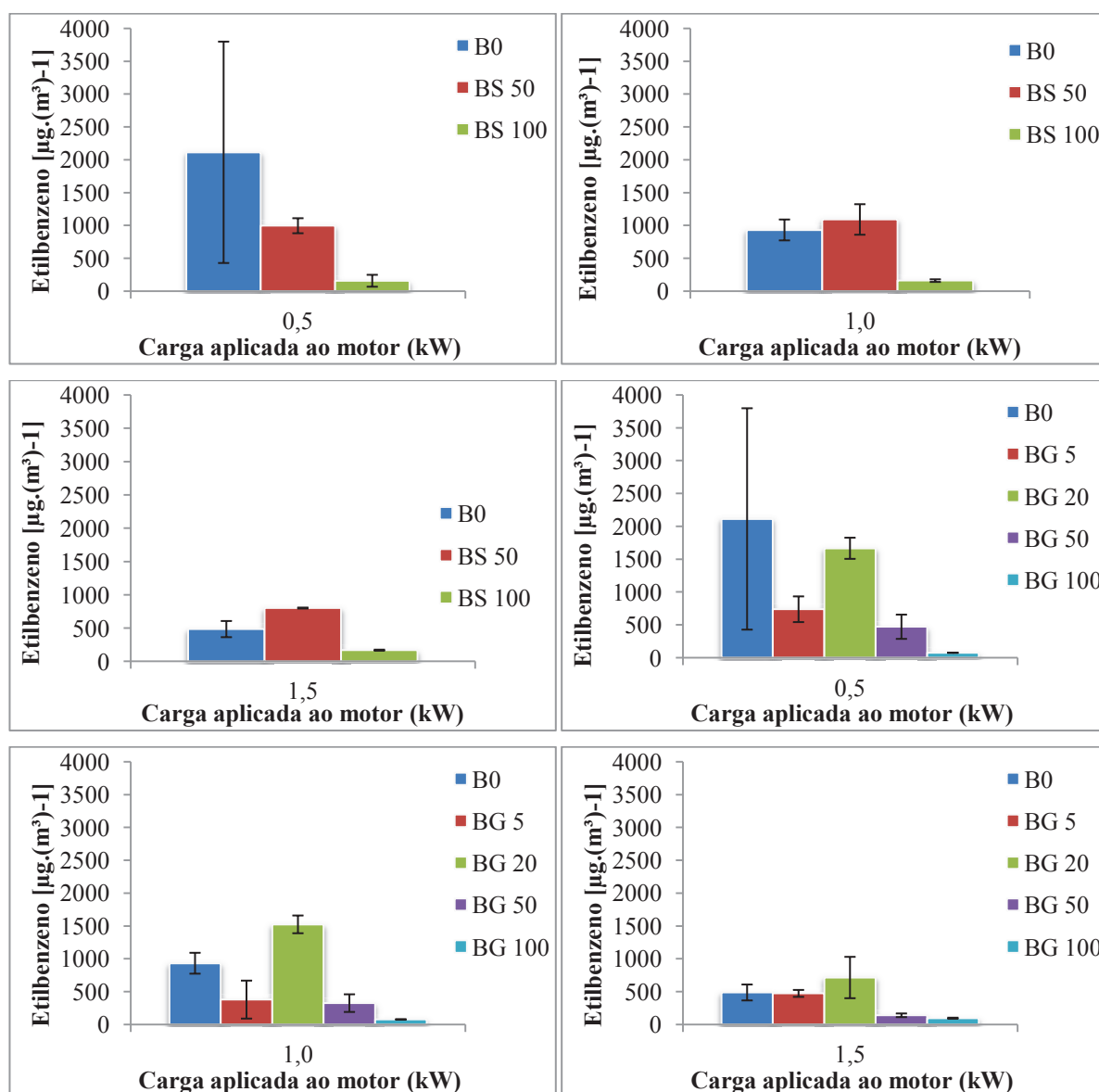


Figura 31 – Emissões de etilbenzeno em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)

Fonte: Autoria própria (2012).

Nota-se que ocorreram reduções na emissão de etilbenzeno para os combustíveis BS 50, BS 100, BG 5, BG 20, BG 50 e BG 100 (na carga de 0,5 kW); BS 100, BG 5, BG 50 e BG 100 (na carga de 1,0 kW) e BS 100, BG 5, BG 50 e BG 100 (na carga de 1,5 kW), comparativamente ao diesel. Em termos percentuais, as reduções alcançadas estão descritas na Tabela 26.

Tabela 26 – Reduções percentuais de etilbenzeno em função do combustível usado, em relação ao diesel

| Combustível ⁽¹⁾ | Carga (kW) | Redução (%) |
|----------------------------|------------|-------------|
| BG 5 | 0,5 | -62,92 |
| BG 20 | 0,5 | -21,13 |
| BS 50 | 0,5 | -52,89 |
| BG 50 | 0,5 | -77,65 |
| BG 100 | 0,5 | -96,38 |
| BS 100 | 0,5 | -92,53 |
| BG 5 | 1,0 | -59,40 |
| BG 50 | 1,0 | -65,23 |
| BG 100 | 1,0 | -91,86 |
| BS 100 | 1,0 | -82,81 |
| BG 5 | 1,5 | -3,00 |
| BG 50 | 1,5 | -71,45 |
| BG 100 | 1,5 | -80,63 |
| BS 100 | 1,5 | -65,14 |

⁽¹⁾ Somente as formulações de combustível que levaram a uma redução na emissão de etilbenzeno foram mostradas nesta Tabela.

Fonte: Autoria própria (2012).

Os valores obtidos estão de acordo com estudo da U.S.EPA (2002), que afirma que as reduções de etilbenzeno podem ser superiores a 61% quando se usa biodiesel em substituição ao diesel e também com o trabalho de Miranda (2007), no qual as emissões de etilbenzeno foram aproximadamente 75% menores quando do uso do biodiesel, em comparação ao diesel. Magara-Gomez *et al.* (2012) obtiveram reduções de etilbenzeno (em relação ao diesel) próximas a 100% com o uso de biodiesel de soja e biodiesel de sebo bovino em um trator agrícola, o que também se apresenta em concordância com a presente pesquisa.

No que se refere aos xilenos, os resultados foram apresentados nos gráficos abaixo (Figuras 32 e 33) separadamente para os isômeros m,p-xilenos e o-xilenos. No entanto, as reduções percentuais alcançadas (Tabela 27) foram feitas considerando-se a soma das concentrações de cada isômero.

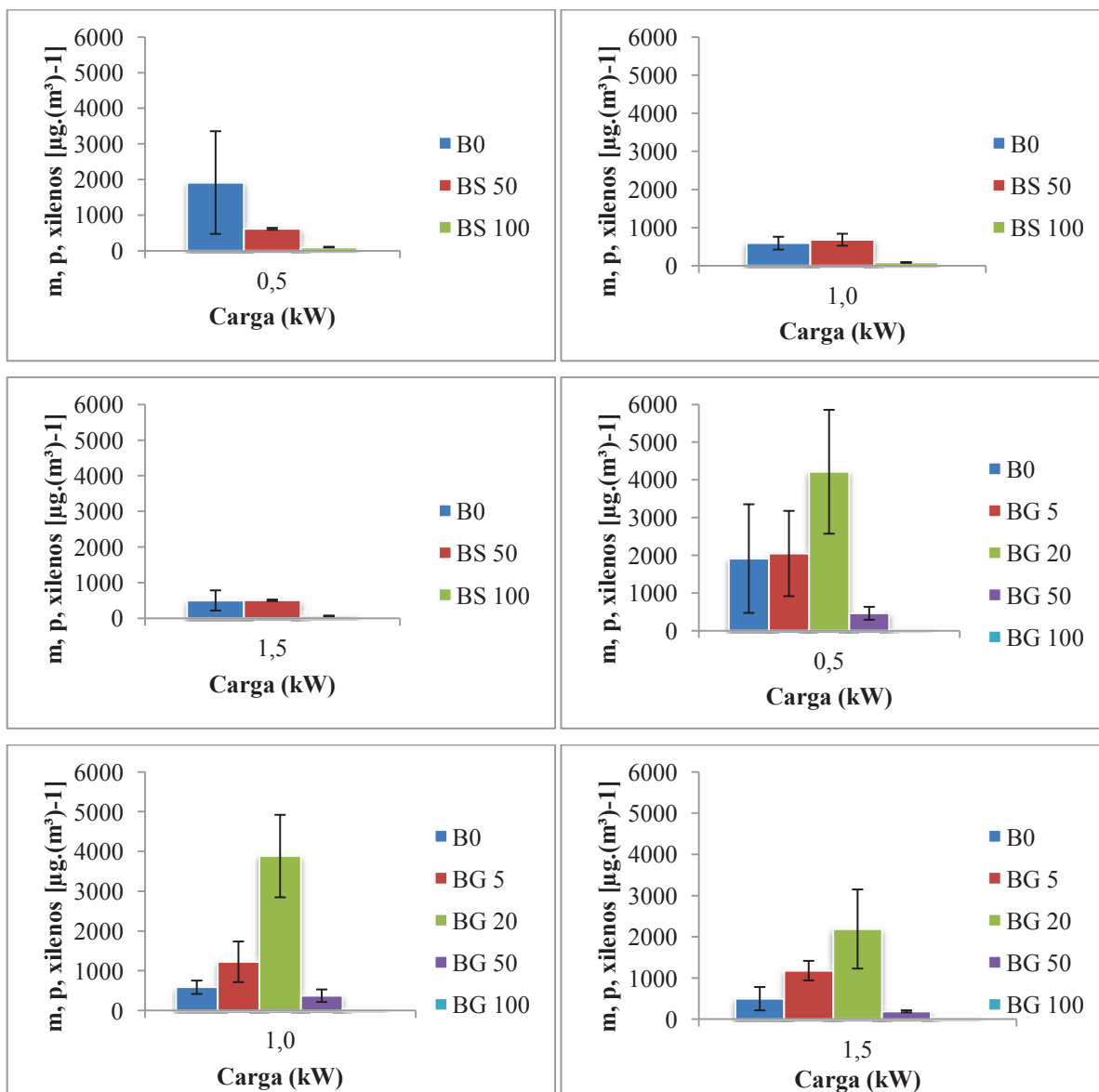


Figura 32 – Emissões de m,p xilenos em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)

Fonte: Autoria própria (2012).

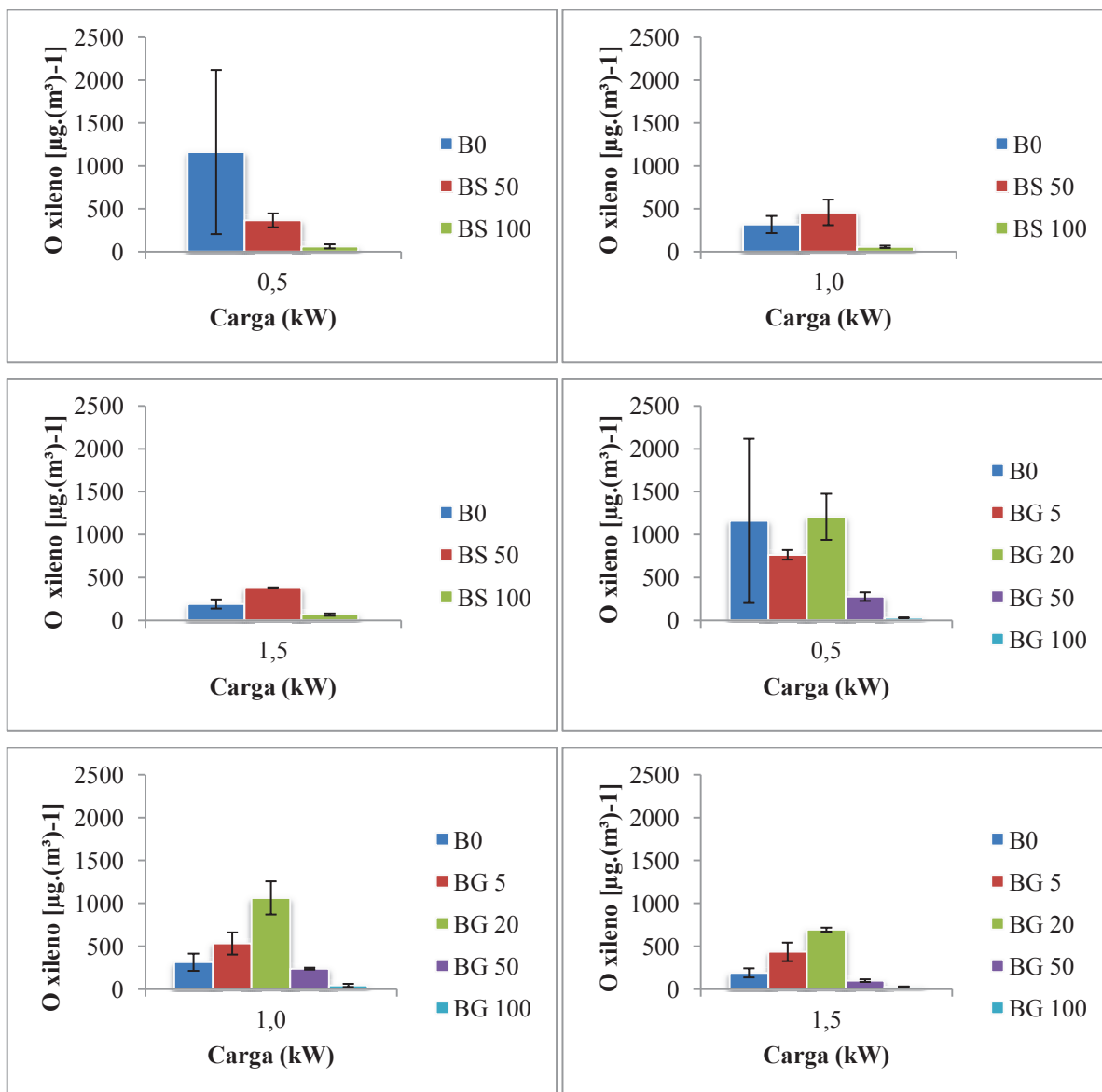


Figura 33 – Emissões de o-xilenos em função do tipo de combustível usado (diesel, biodiesel de soja, biodiesel de gordura animal e suas misturas)

Fonte: Autoria própria (2012).

Tabela 27 – Reduções percentuais de xilenos em função do combustível usado, em relação ao diesel

| Combustível ⁽¹⁾ | Carga (kW) | Redução (%) |
|----------------------------|------------|-------------|
| BG 5 | 0,5 | -8,48 |
| BS 50 | 0,5 | -68,15 |
| BG 50 | 0,5 | -75,93 |
| BS 100 | 0,5 | -94,95 |
| BG 100 | 0,5 | -97,97 |
| BG 50 | 1,0 | -31,80 |
| BS 100 | 1,0 | -84,73 |
| BG 100 | 1,0 | -89,99 |
| BG 50 | 1,5 | -57,44 |
| BS 100 | 1,5 | -80,88 |
| BG 100 | 1,5 | -88,92 |

⁽¹⁾ Somente as formulações de combustível que levaram a uma redução na emissão de xilenos foram mostradas nesta Tabela. Fonte: Autoria própria (2012).

Diversos estudos apontam que o uso de biodiesel promove redução nas emissões do aromático xileno. Resultados similares ao encontrados neste trabalho foram reportados por Magara-Gomez (2012), U.S.EPA (2002), Di, Cheung e Huang (2009) e Cheung, Zhu e Huang (2009).

5.2.3.2 Discussões gerais sobre as emissões de BTEX

Muitas vezes os resultados de emissões de BTEX são expressos na forma de razão entre os monoaromáticos, que servem como uma forma de caracterizar a fonte de emissão do diesel (CORRÊA e ARBILLA, 2006). Corrêa e Arbilla (2006) encontraram razões benzeno/tolueno de 0,26; benzeno/etilbenzeno de 1,88 e benzeno/xilenos de 0,36. Turrio-Baldassarri *et al* (2004) obtiveram razões de 0,30 para benzeno/tolueno; 2,47 para benzeno/etilbenzeno e 0,45 para benzeno/xilenos. Na pesquisa de Miranda (2007) estes valores foram de 0,72, 2,29 e 0,48 para as mesmas razões citadas anteriormente.

As razões encontradas para este trabalho, levando em consideração a soma de cada BTEX, para as condições analisadas foram de 1,19 para benzeno/tolueno; 1,24 para benzeno/etilbenzeno e 0,60 para a razão benzeno/xilenos. Observa-se que as razões benzeno/tolueno foram inversas ao que propõe a literatura, indicando que o benzeno é emitido em maiores quantidades que o tolueno. De fato isto pode ser observado na Tabela 23, que retrata as concentrações emitidas de cada BTEX. Os resultados obtidos, portanto, contrastam com aqueles de Magara-Gomez (2012), que ao avaliar as emissões de BTEX para diesel, biodiesel de soja e biodiesel de sebo bovino, observou que os compostos emitidos em maior quantidade, para todos os combustíveis, foram o tolueno e o m,p-xileno. Miranda (2007) também observou que o tolueno é formado em maior quantidade que o benzeno, conforme discutido anteriormente.

A razão benzeno/etilbenzeno apresentou um resultado inferior àquele reportado pela literatura citada acima, indicando que o etilbenzeno foi emitido em uma quantidade maior do que a média, neste trabalho. Por fim, pode-se dizer que a razão benzeno/xilenos foi condizente com os estudos relatados acima, que afirmam que os xilenos, dentre os BTEX, são a espécie química emitida em maior quantidade nos gases de combustão.

Em termos gerais, ocorreram reduções significativas de BTEX com o uso dos dois tipos de biodiesel, comparativamente ao diesel. Analisando o desempenho do BS 100 e do BG 100, pode-se dizer que este último apresentou, para todas as condições de carga e

para todos os orgânicos avaliados, menores emissões que o primeiro, indicando que seu uso apresenta-se vantajoso sobre o biodiesel de soja, considerando as reduções na emissão de gases tóxicos. Uma das possíveis explicações para este fato reside no maior índice de cetano observado em ésteres metílicos provenientes de gordura animal.

Contudo, a mesma tendência não foi observada em se tratando das misturas de combustíveis, o que evidencia que são necessários outros ensaios para se verificar o real comportamento das emissões de BTEX para estas formulações. Conforme colocam Corrêa e Arbilla (2006), para explicar as variações de emissão encontradas para estas misturas, é necessário um estudo aprofundado sobre a engenharia do motor gerador utilizado, bem como dos mecanismos de degradação dos compostos orgânicos a altas temperaturas de combustão (destruição termodinâmica, emissão direta por meio da combustão incompleta e a piro síntese). Os autores destacam ainda que a combustão em motores ciclo diesel é um processo complexo influenciado por diversos fatores como atomização do líquido, mistura de combustível com o ar e queima em elevadas temperaturas e pressão. Assim, a adição do biodiesel ao diesel pode alterar algumas das propriedades físico-químicas deste e isto pode refletir na quantidade e no tipo de substância emitida na exaustão.

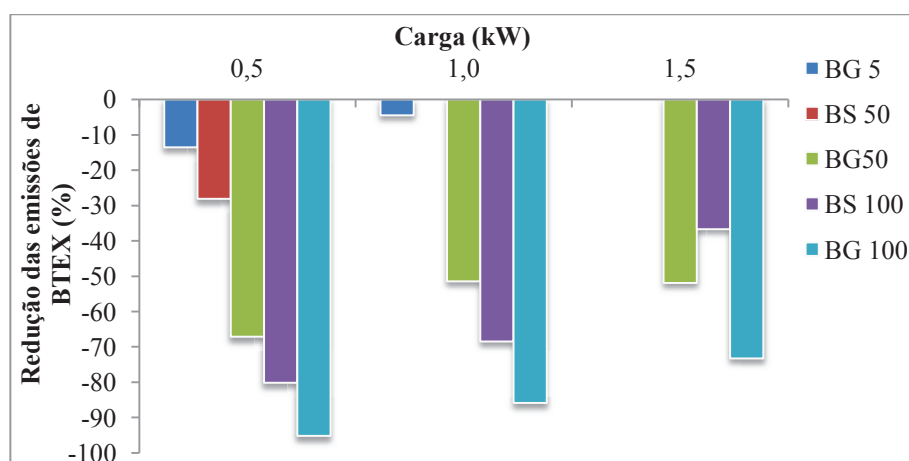
Entre os argumentos mais utilizados pela literatura para explicar a redução das emissões de BTEX com o uso do biodiesel destacam-se o maior conteúdo de oxigênio e índice de cetano deste. O fato de o biodiesel ser mais oxigenado que o diesel, favorece a oxidação dos monoaromáticos, levando, portanto a menores emissões destes poluentes. Maiores números de cetano favorecem a combustão e promovem um menor retardo de ignição, o que leva à diminuição da queima incompleta e, conseqüentemente, reduz a emissão destes hidrocarbonetos (DI, CHEUNG, HUANG, 2009; LIM *et al.*, 2010). As reduções totais de BTEX conseguidas para cada biocombustível testado e suas misturas são apresentadas na Tabela 28 e Figura 34 abaixo.

Tabela 28 – Reduções totais de BTEX em função do combustível usado, em relação ao diesel

| Combustível ⁽¹⁾ | Carga (kW) | Redução (%) |
|----------------------------|------------|-------------|
| BG 5 | 0,5 | -13,60 |
| BS 50 | 0,5 | -28,18 |
| BG 50 | 0,5 | -67,19 |
| BS 100 | 0,5 | -80,21 |
| BG 100 | 0,5 | -95,25 |
| BG 5 | 1,0 | -4,50 |
| BG 50 | 1,0 | -51,52 |
| BS 100 | 1,0 | -68,53 |
| BG 100 | 1,0 | -85,91 |
| BG 50 | 1,5 | -51,96 |
| BS 100 | 1,5 | -36,76 |
| BG 100 | 1,5 | -73,29 |

⁽¹⁾ Somente as formulações de combustível que levaram a uma redução na emissão total de BTEX foram mostradas nesta Tabela.

Fonte: Autoria própria (2012).

**Figura 34** – Reduções das emissões totais de BTEX com o uso de biodiesel, em comparação ao diesel

Fonte: Autoria própria (2012).

Os resultados das reduções totais de BTEX mostrados acima vem de encontro com o que relataram Ballesteros *et al.* (2008), que ao testarem biodiesel em motor diesel, verificaram que o único monoaromático detectado nas emissões de exaustão de blendas acima de 70% entre diesel e biodiesel e do biodiesel puro, é o benzeno. De fato, significativas reduções também foram encontradas no presente trabalho para os BTEX, o que está claramente em concordância com a composição do combustível, já que as emissões de aromáticos tendem a ser mais elevadas em combustíveis que, originalmente, possuem estes compostos em sua composição (que é o caso do diesel) (BALLESTEROS *et al.*, 2008).

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu concluir que:

- a) O uso do biodiesel no motor gerador apresentou-se viável no que se refere ao desempenho do motor e às emissões de combustão;
- b) Ocorreram diminuições na emissão de partículas com o uso do biodiesel, comparativamente ao diesel (em torno de 50%) e que a quantidade de material particulado emitida aumentou conforme se aplicou maior carga ao motor;
- c) As emissões de monóxido de carbono e dióxido de enxofre reduziram, de forma mais significativa, com o emprego dos biodiesel a partir da mistura B50 e diminuíram com o aumento da carga fornecida ao motor; o biodiesel de gordura animal apresentou melhores resultados que o biodiesel de soja em relação às emissões destes dois poluentes;
- d) As emissões de óxidos de nitrogênio foram maiores em condições de maior carga. No entanto, para algumas formulações e cargas, não se evidenciaram aumentos de emissão, comparativamente ao diesel.
- e) O desempenho do motor, quanto ao consumo específico não foi afetado significativamente com o uso do biodiesel e teve uma tendência de decréscimo com o aumento da carga aplicada. Para o biodiesel puro, inclusive, foi notado um menor consumo específico. Quanto ao consumo energético, foi possível comprovar que o valor deste parâmetro é maior para o diesel que para o biodiesel;
- f) Quanto à eficiência de conversão do combustível em energia, foi possível identificar que altas cargas elevam a eficiência e que esta aumenta conforme se adiciona biodiesel ao diesel.
- g) Propriedades físico-químicas como teor de enxofre, índice de cetano e massa específica influenciaram diretamente os resultados de desempenho do motor, bem como os de emissão. Assim, muitos resultados encontrados puderem ser explicados em virtude da observação destas características dos combustíveis;
- h) As emissões de BTEX foram influenciadas pela carga aplicada ao motor, sendo que ocorreram diminuições proporcionais ao aumento de carga;

- i) Com o uso do biodiesel de soja e do biodiesel de gordura animal puros, observaram-se reduzidas concentrações emitidas de BTEX, o que já era esperado, considerando que estes combustíveis são praticamente isentos de aromáticos em sua composição. Apesar disto, as emissões para estes mesmos poluentes quando do uso de misturas de biodiesel e diesel não foram satisfatórias.
- j) Os melhores resultados de desempenho do motor e de emissões se deram a partir das misturas de 50% de biodiesel ao diesel. O uso da proporção atual de biodiesel ao diesel (5%) não apresenta grandes vantagens ambientais, pois, como verificado neste trabalho (dadas às condições metodológicas trabalhadas), não leva à redução das emissões de gases poluentes, além de proporcionar um leve aumento no consumo de combustível.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como forma de complementar os resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros que:

- a) Realizem-se análises das emissões odoríferas do diesel e do biodiesel, tendo em vista este ser um problema evidenciado durante as campanhas de amostragem, onde o odor característico do biodiesel se apresentou forte e parcialmente irritante;
- b) Realizem-se mais testes de desempenho com os mesmos combustíveis sob outras condições de carga mais elevadas, para que se possa estimar o real comportamento do consumo específico e energético nestas situações;
- c) Avaliem-se algumas situações típicas da engenharia dos motores diesel como entrada de ar de admissão, adaptação do sistema de injeção do combustível, adaptação do bico injetor, entre outros, uma vez que estas características influenciam diretamente no desempenho e nas emissões dos gases de exaustão;
- d) Façam-se novas amostragens de BTEX, sob diferentes condições de operação do motor e que sejam repetidos alguns ensaios efetuados nas mesmas condições propostas neste trabalho para que se tenha um maior banco de dados e se possa concluir, de maneira efetiva, quais os impactos do uso do biodiesel sobre as emissões de gases orgânicos.

- e) Realize-se uma análise do ciclo de vida dos três combustíveis avaliados, aliado à questão das emissões, de modo a determinar o impacto ambiental de cada combustível de modo mais abrangente.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL – ANP. **Resolução nº 07, de 19 de março de 2008**. Dispõe sobre a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL – ANP. **Resolução nº 42, de 16 de dezembro de 2009**. Estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, BIOCOMBUSTÍVEIS E GÁS NATURAL – ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2010a. 227 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Biocombustíveis**. 2010b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1298377581721>>. Acesso em: 14 jan. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Biocombustíveis**. 2010c. 2 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **O etanol combustível**. 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40786&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1300801545403>>. Acesso em: 21 mar. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal de Biodiesel – Fevereiro de 2012**. 2012. 11 p.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **ToxGuide for Xylenes**. Atlanta: U.S.Department of Health and Human Services, 2007a. 2p.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Draft Toxicological Profile for Ethylbenzene**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2007b. 319p.
- ALBUQUERQUE, É.L. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. 2007. 547 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2007.
- ALTIPARMAK, D.; KESKIN, A.; KOCA, A.; GÜRÜ, M. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 241–246, 2007.
- ALTWICKER, E.R.; CANTER, L.W.; CHA, S.S.; CHUANG, K.T.; LIU, D.H.F.; RAMACHANDRAN, G.; RAUFER, R.K.; REIST, P.C.; SANGER, AL.R.; TURK, A.; WAGNER, C.P. Air Pollution. In: ALLER, M. **Environmental Engineer’s Handbook**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1999.
- ÁLVARES JUNIOR, O.M.; LACAVAL, C.I.V.; FERNANDES, P.S. **Emissões Atmosféricas**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 373 p.

- AL-WIDYAN, M.I.; TASHTOUSH, G.; ABU-QUDAIS, M. Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines. **Fuel Processing Technology**, v. 76, p. 91-103, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D 4737**. Standard Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation. 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D 976**. Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels. 2006.
- ANDRIETTA, L.C.G.; TOMAZ, E.; TRESMONDI, A.C.C.L.; CREMASCO, M.A. Experimental determination of benzene uptake rate in Tenax TA diffusive samplers. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1034-1038, 2010.
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A.I. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, n.2, p. 111-114, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Norma Brasileira – NBR 9546**. Dióxido de enxofre no ar ambiente – Determinação da concentração pelo método da pararrosanilina. 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Norma Brasileira – NBR 11505**. Gases – Determinação do teor de dióxido de nitrogênio – reação de Gress-Saltzman. 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Norma Brasileira – NBR 12979**. Atmosfera – Determinação da concentração de dióxido de enxofre, pelo método do peróxido de hidrogênio. 1993.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Norma Brasileira – nbr 9547**. Material particulado em suspensão no ar ambiente – determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume. 1997.
- BACHARACH. **Portable Combustion Analyzer PCA3**. Operation and Maintenance Manual Instruction 0024-9472. 2011. 100p.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BALLESTEROS, R.; HERNÁNDEZ, J.J.; LYONS, L.L.; CABAÑAS, B.; TAPIA, A. Speciation of the semivolatile hydrocarbon engine emissions from sunflower biodiesel. **Fuel**, v.87, p. 1835-1843, 2008.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES (coord). **Bioetanol de cana-de-açúcar – Energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.
- BARBOSA, R.L. **Desempenho Comparativo de um Motor de Ciclo Diesel Utilizando Diesel e Misturas de Biodiesel**. 2006. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2006.
- BASHA, S.A.; GOPAL, K.R.; JEBARAJ, R. A review on biodiesel production, combustion, emission and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628-1634, 2009.

BOUBEL, R.W.; FOX, D.L.; TURNER, D.B.; STERN, A.C. **Fundamentals of Air Pollution**. 3rd ed. San Diego, California: Academic Press, 1994. 595 p.

BRAGA, B.; HESPANHOL.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do Desenvolvimento Sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 332 p.

BRANCO. **Geradores Diesel BD 6500 CF**. 2010. Disponível em: <http://www.branco.com.br/p_ge_bd6500cf.htm>. Acesso em: 20 jan. 2012.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (coord). Grupo de trabalho interministerial - Biodiesel. **Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia. Anexo III – Relatórios finais dos subgrupos**. Brasília: MAPA, 2003. 55p.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. FUNDACENTRO. **NHO-03: Análise gravimétrica de aerodispersóides sólidos coletados sobre filtros de membrana**. Método de ensaio. São Paulo, 2001. 26p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 06, de 16 de setembro de 2009 (2009a)**. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. FUNDACENTRO. **NHO-08: Coleta de material particulado sólido suspenso no ar de ambientes de trabalho**. Procedimento técnico. São Paulo, 2009b. 24p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. **Balanco Energético Nacional 2011 – Ano base 2010: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro: EPE, 2011a. 49 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários**. 2011b. 114 p.

BRASIL. Presidência da República. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

BRUNELLI, R.R. **Estudo de viabilidade operacional e desempenho de motores de combustão interna operando com combustível biodiesel em relação ao combustível diesel**

automotivo. 2009. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BUCZYNSKA, A.J.; KRATA, A.; STRANGER, M.; GODOI, A.F.L.; DEUTSCH, V.K.; BENCS, L.; NAVEAU, I.; ROEKENS, E.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric BTEX-concentrations in a area with intensive street traffic. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 311-318, 2009.

BUENO, A.V. **Análise da operação de motores diesel com misturas parciais de biodiesel**. 2006. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BUYUKKAYA, E. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 89, p. 3099-3105, 2010.

CANDEIA, R.A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARDONE, M.; MAZZONCINI, M.; MENINI, S.; ROCCO, V.; SENATORE, A.; SEGGIANI, M.; VITOLO, S. Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 623–636, 2003.

CARTONI, C.R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

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

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. 1999. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CASTELLANELLI, M.; DE SOUZA, S.N.M.; SILVA, S.L.; KAILER, E.K. Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 145-153, 2008.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA (CENBIO). **Conceituando biomassa**. 2011. Disponível em: < <http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/conceituando.htm>>. Acesso em: 25 jul. 2011.

CHEUNG, C.S.; ZHU, L.; HUANG, Z. Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 4865-4872, 2009.

CHUEPENG, S.; XU, H.; TSOLAKIS, A.; WYSZYNSKI, M.; PRICE, P. Particulate matter size distribution in the exhaust gas of a modern diesel engine fuelled with a biodiesel blend. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 1-10, 2011.

CICCIOLI, P.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; MARIS, C. Sampling of atmospheric volatile organic compounds (VOCS) with sorbent tubes and their analysis by GC-MS. In: **Environmental Monitoring Handbook**. McGraw-Hill: Digital Engineering Library, 2004.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade do Ar – Padrões e Índices**. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22-Adr?es-e-?ndices>>. Acesso em: 20 jan. 2011.

CONDE, A.P. **Desempenho de motor ciclo diesel alimentado com biodiesel de óleo de soja e oliva**. 2007. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

CORONADO, C.R.; CARVALHO JUNIOR, J.A.; YOSHIOKA, J.T.; SILVEIRA, J.L. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 1887-1892, 2009.

CORRÊA, I.M.; MAZIERO, J.V.G.; STORINO, M. Mistura de biodiesel de sebo bovino em motor diesel durante 600 horas. **Ciência Rural Online**, 2011. ISSN 0103-8478.

CORRÊA, I.M.; MAZIERO, J.V.G.; ÚNGARO, M.R.; BERNARDI, J.A.; STORINO, M. Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de girassol. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 3, p. 923-928, 2008.

CORRÊA, S.M.; ARBILLA, G. Aromatic Hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6821-6826, 2006.

CORRÊA, S.M.; ARBILLA, G. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 769-775, 2008.

CRUZ, L.P.S.; CAMPOS, V.P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 1180-1189, 2008.

CUNHA, M.E. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) -, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. **Química Nova**, v. 32, n.3, p. 776-792, 2009.

DE MELO LISBOA, H.; KAWANO, M. **Monitoramento de Poluentes Atmosféricos**. Controle da Poluição Atmosférica, 2007. 73 p. Apostila.

DE MELO LISBOA, H.; SCHIRMER, W. N.; QUEIRÓZ, N.; BELLI FILHO, P. Metodologia para amostragem de compostos orgânicos voláteis e odorantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Livro de resumos**: 2003. v. 1. p. 438-439.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DEMIRBAS, M.F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 1746-1760, 2009.

DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; WITTMANN, G. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9 e 10, p. 637-646, 2002.

DI, Y.; CHEUNG, C.S.; HUANG, Z. Experimental investigation on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with ultra-low sulfur diesel fuel blended with biodiesel from waste cooking oil. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 835-846, 2009.

DIB, F.H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

DINCER, F.; ODABASI, M.; MUEZZINOGLU, A. Chemical characterization of odours gases at a landfill site by gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1122, p. 222-229, 2006.

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J.M.; GÓMEZ, J.; LÓPEZ, F.J. Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive fuel. **Fuel**, v. 82, p. 1311-1315, 2003.

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 870-877, 2010.

DWIVEDI, D.; AGARWAL, A. K.; SHARMA, M. Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: a comparative study. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5586–5595, 2006.

ELANGO, T.; SENTHILKUMAR, T. Combustion and emission characteristics of a diesel engine fuelled with jatropha and diesel oil blends. *Thermal Science*, v. 15, n. 4, p. 1205-1214, 2011.

ENWEREMADU, C.C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205-2224, 2009.

FARRIS, G.M.; ROBINSON, S.N.; WONG, B.A.; WONG, V. A.; HAHN, W.P.; SHAH, R. Effects of benzene on splenic, thymic and femoral lymphocytes in mice. **Toxicology**, v. 118, p. 137-148, 1997.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 year – from local to global. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 13-22, 2009.

FERNANDES, M.B.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; CARDOSO, J.N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v. 47, p. 417-425, 2002.

FERNANDES, M.R. **Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base-diesel**. 2005. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

FERREIRA, S.L.; SANTOS, A.M.; SOUZA, G.R. Análise por Cromatografia Gasosa de BTEX nas Emissões de Motor de Combustão Interna Alimentado com Diesel e Mistura Diesel-Biodiesel (B10). **Química Nova**, v.31, n.3, p.539-545, 2008.

FERREIRA, S.L.; SANTOS, A.M.; SOUZA, G.R.; POLITO, W.L. Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel-

- biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography. **Energy**, v. 33, p. 1801-1806, 2008.
- FONTARAS, G.; KARAVALAKIS, G.; KOUSOULIDOU, M.; TZAMKIOZIS, T.; NTZIACHRISTOS, L.; BAKEAS, E.; STOURNAS, S.; SAMARAS, Z. Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. **Fuel**, v. 88, p. 1608-1617, 2009.
- GHELERI, L.C. **Amostragem passiva de benzene presente na atmosfera**. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. **Biodiesel e sua sustentabilidade**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2010. 19 p.
- GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009.
- GUARDANI, M.L.G.; MARTINS, M.H.R.B. Monitor passivo de dióxido de enxofre – construção e testes de validação. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, XXVII., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- GUILLOT, J.M.; FERNANDEZ, B.; LE CLOIREC, P. Advantages and limits of adsorption sampling for physic-chemical measurements of odorous compounds. **Analisis**, v. 28, n. 3, p. 180-187, 2000.
- GUMUS, M.; KASOFOGLU, S. Performance and emission evaluation of a compression ignition engine using a biodiesel (apricot seed kernel oil methyl ester) and its blends with diesel fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 137-139, 2010.
- HABIB, Z.; PARTHASARATHY, R.; GOLLAHALLI, S. Performance and emission characteristics of biofuel in a small-scale gas turbine engine. **Applied Energy**, v. 87, p. 1701-1709, 2010.
- HASS, U.; LUND, S.P.; SIMONSEN, L.; FRIES, A.S. Effects of prenatal exposure to xylene on postnatal development and behavior in rats. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 17, n. 3, p. 341-349, 1995.
- HE, C.; GE, Y.; TAN, J.; YOU, K.; HAN, X.; WANG, J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emission of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Fuel**, v. 89, p. 2040-2046, 2010.
- HEALTH CANADA. **Ethylbenzene and health**. Minister of Health Canada, 2007.
- HELMIG, D. Air analysis by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 129-146, 1999.
- HEYWOOD, John B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill, 1988. 930p.
- HU, Z.; TAN, P.; YAN, X.; LOU, D. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel as an alternative automotive fuel in China. **Energy**, v. 33, p. 1654–1658, 2008.
- JACOB, V.; DENIS, I.; FOSTER, P. La métrologie des Composés Organiques Volatils (COV): méthodes et difficultés. **Analisis Magazine**, v. 26, n. 9, 1998.

KANISHTHA, T.; BANERJEE, R.; VENKATARAMAN, C. Effect of particle emissions from biofuels combustion on surface activity of model and therapeutic pulmonary surfactants. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 22, p. 325-333, 2006.

KHALIL, C.N. As tecnologias de produção do biodiesel. In: FERREIRA, J.R.; CRISTO, C.M.P.N. (coord). **O Futuro da Indústria: Biodiesel – Coletânea de Artigos**. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p.

KINNEY, P.L. Climate change, air quality, and human health. **American Journal of Preventive Medicine**, v. 35, n. 5, 2008.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard-Blücher, 2006. 340 p.

KOT-WASIK, A.; ZABIEGALA, B.; URBANOWICZ, M.; DOMINIAK, E.; WASIK, A.; NAMIESNIK, J. Advances in passive sampling in environmental studies. **Analytica Chimica Acta**, v. 602, p. 141-163, 2007.

KRAUSE, L.C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

KUME, K.; OHURA, T.; AMAGAI, T.; FUSAYA, M. Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in a industrial city in Japan. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 649-657, 2008.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; BALLESTEROS, R. **Diesel particulate emissions from biofuels derived from Spanish vegetable oils**. 2002. Disponível em: <[http://www.acbiodiesel.net/docs/ponencias/2004/ResumMagin\(Ang\).pdf](http://www.acbiodiesel.net/docs/ponencias/2004/ResumMagin(Ang).pdf)>. Acesso em: 10 out. 2011.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; HERREROS, J. M. Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine. **Fuel**, v. 87, p. 25–31, 2008.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 198–223, 2008.

LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; AGUDELO, J. R. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 731–740, 2008.

LI, X.; GÜLDER, Ö.L. Effects of fuel cetane number, density and aromatic content on diesel engine NO_x emissions at different operating conditions. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM COMEDIA**, 4^o. 1998.

LIM, Y.; SEO, C.; LEE, J.; KANG, D.; KIM, J.S.; KIM, H.J. The Effect of the Diesel Cetane Number on Exhaust Emissions Characteristics by Various Additives. **Journal of Thermal Science and Technology**, v. 7, n. 1, 2012.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, M.A.; CASTRO, C.S.P.; DIAS, J.M.C.S. **Procedimento gerencial de validação de métodos**. Brasília: EMBRAPA Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2008.

LORA, E.E.S. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 481 p.

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

MACHADO, P.R.M. **Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço da injeção**. 2008. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MAGARA-GOMEZ, K.T.; OLSON, M.R.; OKUDA, T.; WALZ, K.A.; SCHAUER, J.J. Sensitivity of hazardous air pollutant emissions to the combustion of blends of petroleum diesel and biodiesel fuel. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 307-313, 2012.

MAGUIN, K.; LATAYE, R.; CAMPO, P.; COSSEC, B.; BURGART, M.; WANIUSIOW, D. Ototoxicity of the three xylene isomers in the rat. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 28, p. 648-656, 2006.

MALLORQUÍ, M.R.R.; RECASENSM R.M.M.; BALLARÍN, F.B. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, p. 941-950, 2007.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 17th ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

MANAHAN, S.E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. **Aerosol Science**, v. 38, p. 1079–1118, 2007.

MEDEIROS, M.A.O.; ARAÚJO, A.S.; FERNANDES, N.S. Estudo comparativo das propriedades físico-químicas do óleo diesel combustível nos estados do RN e PB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

MENEZES, E. W. **Produção de trabalhos, geração de contaminantes e tratamento pós-combustão em motores ciclo diesel**. 2009, 150 f. Dissertação (doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Desempenho e emissões em formulações diesel/biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 25., 2002. **Resumos online**. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Química, 2002.

MING-HO, Y. **Environmental Toxicology: biological and health effects of pollutants**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2005.

MIRAGAYA, J. C. G.; MILLEN, R. P. **Biodiesel na Petrobras**. 2007. Disponível em: <<http://www.planetasoja.com/trabajos/trabajos800.php?id1=20324&id2=20326&publi=&idSec=163>>. Acesso em: 06 out. 2011.

MIRANDA, G.R. **Avaliação das Emissões Atmosféricas Provenientes da Combustão do Diesel, Biodiesel de Óleo de Fritura e suas Misturas**. 2007. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MORAES, M.S.A. **Biodiesel de Sebo: Avaliação de Propriedades e Testes de Consumo**

em Motor a Diesel. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2008.

MUEZZINOGLU, A.; ODABASI, M.; ONAT, L. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 753-760, 2001.

NABI, M.N.; RAHMAN, M.M.; AKHTER, M.S. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 2265-2270, 2009.

NABI, M.N.; AKHTER, M.S.; SHAHADAT, M.M.Z. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and biodiesel-biodiesel blends. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 372-378, 2006.

NIGAM, P.A.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable sources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 52-68, 2011.

NING, Z.; CHEUNG, C. S.; LIU, S. X. Experimental investigation of the effect of exhaust gas cooling on diesel particulate. **Aerosol Science**, v. 35, p. 333-345, 2004.

NOVAES, P.; SALDIVA, P.H.N.; MATSUDA, M.; MACCHIONE, M.; RANGEL, M.P.; KARA-JOSÉ, N.; BERRA, A. The effects of chronic exposure to traffic derive air pollution on the ocular surface. **Environmental Research**, v. 110, p. 372-374, 2010.

NREL - National Renewable Energy Laboratory. **Biodiesel: Handling and Use Guide.** 4th ed., 2009.

OBERWEIS, S.; AL-SHEMMERI, T.T. Effect of Biodiesel blending on emissions and efficiency in a stationary diesel engine. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGIES AND POWER QUALITY, 10°.** 2010.

OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION – OSHA. **Occupational Health Guideline for Xylene.** U.S. Department of Labor, 1978. 6 p.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMUNITIES. **Council Directive 1999/13/EC.** 1999.

PARENTE, E.J.S. **BIODIESEL: Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza, Ceará, 2003. Disponível em: <<http://www.iadb.org/intal/intalcdi/PE/2008/01430.pdf>>. Acessado em: 06 out. 2011.

PARREIRA, F.V.; CARDEAL, Z.L. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 646-654, 2005.

PENTEADO, J.C.P.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J.C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, R.G.; ROMEIRO, G.A.; OLIVEIRA, P.C.P.; OLIVEIRA, J.L. Avaliação do desempenho de grupo motor-gerador acionado com misturas diesel-biodiesel. In: **LATIN AMERICAN AND CARIBBEAN GAS AND ELECTRICITY CONGRESS, 5.,** 2006, Buenos Aires. **Anais...** Buenos Aires, 2006.

PEREIRA, R.G.; OLIVEIRA, C.D.; OLIVEIRA, J.L.; OLIVEIRA, P.C.P.; FELLOWS, C.E.;

PIAMBA, O.E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy**, v. 32, p. 2453-2460, 2007.

PERES, J.R.R.; BELTRÃO, N.E.M. Oleaginosas para biodiesel: situação atual e potencial. In: FERREIRA, J.R.; CRISTO, C.M.P.N. (coord). **O Futuro da Indústria: Biodiesel – Coletânea de Artigos**. Brasília: MDIC-STI/IEL. 2006. 145 p.

PERES, S.; SCHULER, A.; ALMEIDA, C.H.; SOARES, M.B.; CAMPOS, R.; LUCENA, A. Caracterização e Determinação do Poder Calorífico e do Número de Cetano de Vários Tipos de Biodiesel Através de Cromatografia. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, II., 2007, Brasília. **Anais Eletrônicos...** Brasília, 2007.

PERKIN ELMER. **Automated Thermal Desorber – ATD 400 - User's Manual**. 1998.

PIMENTEL, V.S.B.; BELCHIOR, C.R.P.; PEREIRA, P.P. Análise experimental do desempenho e emissões de motores diesel usando misturas de óleo de mamona e óleo diesel. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2004/Fscommand/PDF/Agrener/Trabalho%2026.pdf>>. Acesso em 19 mai. 2012.

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 de Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PONTES, A.S.G.C.; SANTOS, I. M.G.; SOUZA, A.G.; BARROS FILHO, A.K.; ATHAYDE FILHO, P.F.; SILVA, F.C. Avaliação da taxa de consumo do biodiesel de óleo de peixe e misturas binárias. In: **CONGRESSO DA REDE BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3º**. Brasília, 2009.

PORTAL DO BIODIESEL. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. 2010. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: 04 dez. 2010.

PUHAN, S.; SARAVANAN, N.; NAGARAJAN, G.; VEDARAMAN, N. Effect of biodiesel unsaturated fatty acid on combustion characteristics of a DI compression ignition engine. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1079-1088, 2010.

PUQUEVICZ, A.L.; DYCK, B.; MENEGOTTO, G.F.; PIRES, L.M. Análise comparativa da utilização de diesel e biodiesel no funcionamento de um grupo gerador. **Da Vinci**, v. 5, n. 1, p. 179-195, 2008.

QI, D.H.; GENG, L.M.; CHEN, H.; BIAN, Y.Z.H.; LIU, J.; REN, X.CH. Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. **Renewable Energy**, v. 34, p. 2706-2713, 2009.

QUEIROZ, P.G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B.C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RABELO, I.D.; HATAKEYAMA, K.; CRUZ, C.M.G.S. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo

usado em fritura. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, II., 2002, João Pessoa. **Anais eletrônicos...** João Pessoa, 2002.

RANDAZZO, M. L. **Emissões e performance de um veículo operando com misturas de óleo diesel, biodiesel e etanol.** 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RAS, M.R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R.M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v.28, n. 3, 2009.

RAUB, J.A. Health effects of exposure to ambient carbon monoxide. **Chemosphere: Global Change Science**, v.1, p. 331-351, 1999.

REAY, D.S.; GRACE, J. Carbon Dioxide: Importance, Sources and Sinks. In: REAY, D.S., HEWITT, C.N.; SMITH, K.A.; GRACE, J. **Greenhouse Gas Sinks.** CAB International, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p. 771-780, 2004.

RODRIGUES, D.G.; TRESMONDI, A.C.C.L; ALBUQUERQUE, E.L.; TOMAZ, E. Avaliação das Concentrações de Compostos Orgânicos Voláteis no Município de Espírito Santo do Pinhal – SP Através de Amostragem Passiva – Parte I. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v.4, n.2, p. 38-51, 2007.

RODRIGUES, R. A. Biodiesel no Brasil: Diversificação Energética e Inclusão Social com Sustentabilidade. IN: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C.M.P.N. (coord). **O Futuro da Indústria: Biodiesel - Coletânea de artigos.** Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p.

RUIZ, M.A.; VASSALLO, J.; SOUZA, C.A. Alterações hematológicas em pacientes expostos cronicamente ao benzeno. **Revista de Saúde Pública**, v. 27, n. 2, p. 145-151, 1993.

SALA, J.A. **Desempenho de um motor diesel de injeção indireta em função da variação do teor de biodiesel.** 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

SANTOS, D.C.; PEIXOTO, L.B.; TORRES, E.A. Análise de Emissões e de Consumo Específico de um Motor Diesel Operando com Biodiesel de Soja e de Óleos e Gorduras Residuais. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília. **Anais eletrônicos...** Brasília, 2007.

SANTOS, F.J.; GALCERAN, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 9 e 10, p. 672-685, 2002.

SANTOS, M.A. **Inserção do biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relacionados ao seu uso em motores de combustão.** 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo.** 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHNELLE JÚNIOR, K.B.; BROWN, C.A. **Air Pollution Control Technology**

Handbook.Boca Raton: CRC Press LLC, 2002.

SCHUMACHER, L.G.; BORGELT, S.C.; FOSSEEN, D.; COETZ, W.; HIRES, W.G. Heavy-duty engine exhaust emission test using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends. **Bioresource Technology**, v. 57, p. 31-36, 1996.

SILVA, M.J.; SOUZA, S.N.M.; SOUZA, A.A.; MARTINS, G.I.; SECCO, D. Motor gerador ciclo diesel sob cinco proporções de biodiesel com óleo diesel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n. 3, 2012.

SILVA FILHO, D.A. (Coord.). **Química Verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438p.

SINGH, M.P.; RAM, K.R.; MISHRA, M.; SHRIVASTAVA, M.; SAXENA, D.K. Effects of co-exposure of benzene, toluene and xylene to *Drosophila melanogaster*: Alteration in hsp70, hsp60, hsp83, hsp26, ROS generation and oxidative stress markers. **Chemosphere**, v. 79, p. 577-587, 2010.

SKOOG, D.A.; HOOLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análisis Instrumental**. 5. ed. McGraw-Hill, 2001.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Cengage Learning, 2005. 1024p.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J.A.D. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas, 2006.

SOUSA, K.R.P. **Estudos sobre Compostos Orgânicos Voláteis Presentes no Ar do Município de Paulínia**. 2002. 221 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.

SPICER, C.W.; GORDON, S.M.; HOLDREN, M.W.; KELLY, T.J.; MUKUND, R. **Hazardous Air Pollutant Handbook – Measurements, Properties, and Fate in Ambient Air**.Boca raton: CRC Press LLC, 2002.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 768-775, 2009.

SUNESSON, A.N.; NILSSON, C.A.; ANDERSSON, B. Evaluation of adsorbents for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption – gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 699, p. 203-214, 1995.

SUPERCETANE Technology. Disponível em: <
www.nrcan.gc.ca/se/etb/cetc/cetc01/htmldocs/Publications/factsheet_supercetane_technology_e.htm> .

TEIXEIRA, E.C.; WIEGAND, F.; NORTE, F. Química da Atmosfera. In: MORAES, O.L.L. (org). **Meteorologia e Poluição Atmosférica: Teoria, Experimentos e Simulação**. Santa Maria: FACOS-UFSM, 2010. 240 p.

TUCKER, W.G. Volatile Organic Compounds. In: SPENGLER, J.D.; SAMET, J.M.; MCCARTHY, J.F. **Indoor Air Quality Handbook**. McGraw-Hill: Digital Engineering Library, 2004.

TURRIO-BALDASSARRI, L.; BATTISTELLI, C.L.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; BERARDIS, B.D.; IAMICELI, A.L. Emissions comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and biodiesel blend. *Science of the Total Environment*, v. 327, p. 147-162, 2004.

TYSON, K.S. **Biodiesel handling and use guidelines, report of national renewable energy laboratory**. NREL/TP-580-3004 US, 2004.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Automobiles and Carbon Monoxide. Fact Sheet OMS – 3**. 1993. 4 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Carcinogenic Effects of Benzene: An Update**. 1998. EPA/600/P-97/001F. 69p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. **Compendium Method TO-17 - Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes**. 1999. EPA/625/R-96/010b. 53 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Draft Technical Support Document: Control of Emissions of Hazardous Air Pollutants from Motor Vehicles and Motor Vehicle Fuels**. 2000. EPA420-D-00-003. 162 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions – Draft Technical Report**. 2002. EPA-420-P-02-001. 126 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Office of Air and Radiation**. 2003. EPA-452/F-03-001. 2 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Physical and Chemical Properties and Analytical Methods**. 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oms/regs/fuels/ostp-2.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2011.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Characterizing Emissions from the Combustion of Biofuels**. 2008. EPA/600/R-08/069. 51 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **National Summary of Nitrogen Oxides Emissions**. 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/emissions/nox.htm>>. Acesso em: 29 mar. 2011.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Nitrogen Dioxide – Health**. 2010a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/nitrogenoxides/health.html>>. Acesso em: 23 mar. 2011.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Volatile Organic Compounds (VOCs) - Technical Overview**. 2010b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>>. Acesso em: 19 jan. 2011.

UEDA, A.C. **Estudo de compostos orgânicos voláteis na atmosfera da região metropolitana de Campinas**. 2010. 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ULLMAN, T. L.; SPREEN, K. B.; MASON, R. L. **Effects of cetane number, cetane improver, aromatics, and oxygenates on 1994 heavy-duty diesel engine emissions**. SAE paper 941020, 1994.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA DE AÇUCAR (UNICA). **Setor sucroenergético**. 2008. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/content/show.asp?cntCode=11891360-41CC-459C-9A22-191506941834>>. Acesso em: 25 jul. 2011.

VALENTE, O.S. **Desempenho e emissões de um motor-gerador de energia elétrica operando com biodiesel**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

VALENTE, O.S.; SILVA, M.J.; PASA, V. M.D.; BELCHIOR, C.R.P.; SODRÉ, J.R. Fuel consumption and emissions from a diesel power generator fuelled with castor oil and soybean biodiesel. **Fuel**, v. 89, p. 3637-3642, 2010.

VARDOULAKIS, S.; LUMBRERAS, J.; SOLAZZO, E. Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive diffusion tubes for exposure studies. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2509-2517, 2009.

VLASSOV, D.; WILHELM, H.M.; PENTEADO, R.; CUNHA, R. Uso de biodiesel de soja como combustível para grupo gerador. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 3., 2009, Brasília. **Anais eletrônicos...** Brasília, 2009.

VOLPATO, C.E.S.; CONDE, A.P.; BARBOSA, J.A.; SALVADOR, N. Desempenho de motor diesel de quatro tempos alimentado com biodiesel de óleo de soja (B100). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 4, p. 1125-1130, 2009.

VON WEDEL, R. **Handbook of biodiesel: emissions reductions with biodiesel**. 1999. Disponível em: <<http://www.cytoculture.com/Biodiesel%20Handbook.htm>>. Acesso em: 27 set. 2011.

XUE, J.; GRIFT, T.E.; HANSEN, A.C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1098-1116, 2011.

WAN, A. Characteristics of Engine Emissions from Different Biodiesel Blends. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas) - University of Toronto, Toronto, 2011.

WANG, W.G.; LYONS, D.W.; CLARK, N.N.; GAUTAM, M.; NORTON, P.M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 933-939, 2000.

WOOLFENDEN, E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air – Part 2: Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2685-2694, 2010a.

WOOLFENDEN, E. Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air – Part 1: Sorbent-based air monitoring options. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2674-2684, 2010b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **International Programme on Chemical Safety – IPCS**. Environmental Health Criteria 150. Benzene. Geneva, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Air Quality Guidelines for Europe**. 2 ed. European Series, n. 91, 2000. 288p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide.** Global Update 2005. 2006. 22p.

YUSÀ, V.; COSCOLLÀ, C.; MELLOUKI, W.; PASTOR, A.; GUARDIA, M. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2972-2983, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Publicações relacionadas a este trabalho (até a data de entrega da dissertação)

Artigo completo publicado em periódico

SCHIRMER, W.N.; GAUER, M.A. Os biocombustíveis no Brasil: panorama atual, emissões gasosas e os métodos analíticos de monitoramento da qualidade do ar referente a gases de natureza orgânica. **Ambiência**, v. 8, n.1, p. 139-157, 2012.

Artigo submetido para periódico

GOMES, S.; SCHIRMER, W.N.; GAUER, M.A.; SOUZA, S.N.M. Análise da concentração mássica de particulados provenientes da combustão de diesel e biodiesel. **Ambiência**.

Apresentação de trabalho em evento

GAUER, M.A.; SCHIRMER, W.N. Avaliação das emissões de gases decorrentes da combustão de biocombustíveis em diferentes misturas com o diesel de petróleo. In: **Simpósio Brasileiro de Bioenergia e Biocombustíveis do MERCOSUL**, 2010.

GAUER, M.A. Emissões gasosas geradas na combustão do biodiesel e do diesel mineral. In: **Encontro Anual de Produção Científica da UNIUV, VIII**, 2011.

ANEXOS

ANEXO A

Especificações para o biodiesel (Res. 07, de 13 de março de 2008)

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | LIMITE | MÉTODO | | |
|---|--------------------|---------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| | | | ABNT NBR | ASTM D | EN/ISSO |
| Aspecto | - | LII (1) | - | - | - |
| Massa específica a 20°C | kg/m ³ | 850-900 | 7148 14065 | 1298 4052 | EN ISO 3675 - EN ISO 12185 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | mm ² /s | 3,0-6,0 | 10441 | 445 | EN ISO 3104 |
| Teor de Água, máx. (2) | mg/kg | 500 | - | 6304 | EN ISO 12937 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | - | - | EN ISO 12662 |
| Ponto de fulgor, mín. (3) | °C | 100,0 | 14598 | 93 | EN ISO 3679 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | 15764 | - | EN 14103 |
| Resíduo de carbono (4) | % massa | 0,050 | 15586 | 4530 | - |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,020 | 6294 | 874 | EN ISO 3987 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 50 | - | 5453 | - EN ISO 20846 EN ISO 20884 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | 15554 15555 15553 15556 | - | EN 14108 EN 14109 EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | 15553 15556 | - | EN 14538 |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 15553 | 4951 | EN 14107 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. | - | 1 | 14359 | 130 | EN ISO 2160 |
| Número de Cetano (5) | - | Anotar | - | 613 6890 (6) | EN ISO 5165 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | 19 (7) | 14747 | 6371 | EN 116 |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 14448 - | 664 - | - EN 14104 (8) |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 15341 15771 - | 6584 (8) - | - EN 14105 (8) EN 14106 (8) |
| Glicerol total, máx. | % massa | 0,25 | 15344 - | 6584 (8) - | - EN 14105 (10) |
| Mono, di, triacilglicerol (5) | % massa | Anotar | 15342 15344 | 6584 (8) | - - EN 14105 (8) |
| Metanol ou Etanol, máx. | % massa | 0,20 | 15343 | - | EN 14110 |
| Índice de Iodo (5) | g/100g | Anotar | - | - | EN 14111 |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2) | h | 6 | - | - | EN 14112 (8) |

Nota:

- (1) Limpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

(7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

ANEXO B

Laudo integral de análises físico-químicas do diesel utilizado



Número: 0661-11 G

CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO

| Produto: OLEO DIESEL A S1800 | | Código: 65S | | |
|---|---------|---|-----------|----------|
| Local de Amostragem: TQ 2954335 | | Laboratório UN-Repar/OT/QP | | |
| Data/ hora Amostragem: 09/03/11 09:50 | | Endereço: Rod. do Xisto, km 16 | | |
| Data/ hora Recebimento: 09/03/11 10:05 | | 83.700-970 Araucária - PR | | |
| | | Telefone:(41) 3641-2519 Fax: (41) 3641-2661 | | |
| Característica | Método | Especificação | Resultado | Unidade |
| ASPECTO | VIS 000 | PASS ⁽¹⁾ | PASS | N/A |
| COR | VIS 000 | INAM ⁽²⁾ | INAM | N/A |
| COR ASTM | D 1500 | 3,0 max | 1,5 | N/A |
| ENXOFRE TOTAL | D 4294 | 1800 max | 1551 | mg/kg |
| 10% RECUPERADOS | D 86 | Anotar | 172,2 | grau C |
| 50% RECUPERADOS | D 86 | 245,0 a 310,0 | 278,6 | grau C |
| 85% RECUPERADOS | D 86 | 370,0 max | 367,5 | grau C |
| 90% RECUPERADOS | D 86 | Anotar | 386,6 | grau C |
| MASSA ESPECIFICA A 20 GC | D 4052 | 820 a 880 | 847,5 | kg/m3 |
| VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC | D 445 | 2,0 a 5,0 | 3,161 | mm2/s |
| PONTO DE ENTUPIMENTO | D 6371 | 7 max | 4 | grau C |
| CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC | D 130 | 1 max | 1A | N/A |
| AGUA E SEDIMENTOS | D 2709 | 0,05 max | 0,000 | % volume |
| CINZAS | D 482 | 0,010 max | 0,0011 | % massa |
| RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO | D 524 | 0,25 max | 0,16 | % massa |
| INDICE DE CETANO CALCULADO | D 4737 | 45 min | 45,6 | N/A |
| PONTO DE FULGOR | D 93 | 38,0 min | 42,5 | grau C |
| Notas: - Todos os limites especificados sao valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29. - Cor Vermelha - Corante adicionado na entrega do Produto. - Atende a Resolução ANP N°42, de 16 de Dezembro de 2009;Regulamento Técnico ANP N° 8/2009. Resolução n° 6 do CNPE, de 16 de setembro de 2009. (1) PASS(PASSA)=Limpido e isento de impurezas. (2) Usualmente de Incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada. | | | | |

Data de Emissão: 09/03/2011 13:25:45

Página: 1 de 1

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.
Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Original Assinado Por:

Responsável:
Juarez Paulin
CRQ: 09400182

ANEXO C

Laudos integrais das análises físico-químicas dos biodiesel utilizados (biodiesel de soja e biodiesel de soja e sebo bovino)



Confiamos em Deus,
respeitando a natureza.

1/3

| CERTIFICADO DE ANÁLISE | |
|------------------------|--------------------|
| Número: 5009/11 | Emissão: 24/3/2011 |

| Dados do Cliente | |
|------------------|--------------------------------|
| Cliente: | JBS S/A BIODIESEL |
| Endereço: | ROD Br 153, Km 179, s/n - Lins |

| Dados da Amostra | | | |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------|
| Produto: | BIODIESEL | | |
| Matéria Prima: | 100%sebo | | |
| Id. da Amostra Cliente / Lote: | 120T10G/2011/ | | |
| Recebimento da amostra: | 23/03/2011 | Id. da Amostra no Laboratório: | 5009/11 |
| Data da fabricação: | 22/03/2011 | Data de validade: | NA |

| Amostragem | | | |
|--------------------------|--|---------------------|------------|
| Responsável pela Coleta: | Cliente | Data da amostragem: | 23/03/2011 |
| Local da amostragem: | Biodiesel-120T10G | | |
| Procedimento: | RESPONSABILIDADE DO CLIENTE | | |
| Plano: | RESPONSABILIDADE DO CLIENTE | | |
| Norma de referência: | RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008 | | |
| Condições ambientais: | Chuvas: Não | | |

| Observações |
|-------------|
| |

NOTAS:

- Os resultados apresentados referem-se exclusivamente as amostras ensaiadas.
- A reprodução parcial do certificado de análise requer aprovação escrita do laboratório.
- A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com Veff graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
- Cadastro ANP 004 D.O.U 26/05/2009



Laudo Analítico

| | | |
|---|--|--|
| Produto: Biodiesel (rota metilica) | Data de carregamento: | Placa do caminhão: |
| Data de Validade do Laudo Analítico: 03.08.2011 | Laudo Emitido em: 03.07.2011 | Volume total do lote: 794.300 litros |
| Data de Fabricação: 25.06.2011 a 29.06.2011 | Número do Lote: 032/2011 | Número Laudo Analítico: 032/2011 |

| Item Analítico | Unidade | Resultado | Especificação (1) | Métodos |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| Aspecto a 20°C | - | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas | Visual |
| Massa Específica a 20°C | kg/m ³ | 881,20 | 850 - 900 | ASTM D 4052 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C | mm ² /s | 4,102 | 3,0 - 6,0 | ASTM D 445 |
| Teor de água | mg/kg | 225 | máximo 500 | ASTM D 6304 |
| Contaminação Total | mg/kg | 2,86 | máximo 24 | EN 12662 |
| Ponto de Fulgor | °C | 122 | mínimo 100,0 | ASTM D 93 |
| Teor de Éster (2) | % massa | 97,9 | mínimo 96,5 | EN 14103 |
| Resíduo de Carbono (100% da amostra) | % massa | 0,0031 | máximo 0,050 | ASTM D 4530 |
| Cinzas Sulfatadas | % massa | 0,0000 | máximo 0,020 | ASTM D 874 |
| Enxofre Total (2) | mg/kg | 0,45 | máximo 50 | ASTM D 5453 |
| Sódio + Potássio | mg/Kg | 0,113 | máximo 5 | EN 14538 |
| Cálcio + Magnésio | mg/kg | 0,204 | máximo 5 | EN 14538 |
| Fósforo | mg/kg | 0,01 | máximo 10 | ASTM D 4951 |
| Corrosividade ao Cobre | - | 1b | máximo 1 | ASTM D 130 |
| Ponto de Entupimento de Filtro a Frio | °C | -2 | máximo 19 | ASTM D 6371 |
| Índice de Acidez | mg KOH/g | 0,396 | máximo 0,50 | ASTM D 664 |
| Glicerina Livre | % massa | 0,007 | máximo 0,02 | ASTM D 6584 |
| Glicerina Total | % massa | 0,209 | máximo 0,25 | ASTM D 6584 |
| Monoglicerídeos | % massa | 0,635 | Anotar | ASTM D 6584 |
| Diglicerídeos | % massa | 0,198 | Anotar | ASTM D 6584 |
| Triglicerídeos | % massa | 0,075 | Anotar | ASTM D 6584 |
| Metanol (2) | % massa | 0,1 | máximo 0,20 | EN 14110 |
| Índice de Iodo | g/100g | 134,72 | Anotar | EN 14111 |
| Estabilidade à Oxidação a 110°C | horas | 11,22 | mínimo 6 | EN 14112 |

(1) Conforme Resolução ANP Nº 7, de 19.03.2008 - DOU 20.03.2008.

(2) Análise realizada no Laboratório da BSBIOS Marialva/PR.

Matérias-primas: Metanol + Óleo Degomado de Soja (100%)
Aditivo: Antioxidante

VERIFICADO
Controle de Qualidade
BSBIOS

Laime Garibotti

Eng. Laime Garibotti

CRQ 05302605 - 5ª Região / CREA 10.471D

Controle de Qualidade - BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A

BR 285, km 294, s/nº - Distrito Industrial - Passo Fundo - Rio Grande do Sul - (0xx54)2103-7100 - www.bsbios.com

ANEXO D

Dados de emissões inorgânicas, consumo mássico e específico, rendimento, temperatura de combustão e poder calorífico, tratados estatisticamente no software livre ASSISTAT

Dados obtidos para o poder calorífico

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 24/05/2012 Hora 20:41:22

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|----------------|---------------|------------|
| Tratamentos | 8 | 111668136.5185 | 13958517.0648 | 92.1416 ** |
| Resíduo | 18 | 2726816.66666 | 151489.81481 | |
| Total | 26 | 114394953.1852 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|---------|--------|
| 8 | 18 | 3.7054 | 92.1416 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-------------|----|
| 1 | 41608.00000 | a |
| 2 | 41204.00000 | ab |
| 3 | 41658.67000 | a |
| 4 | 40133.00000 | b |
| 5 | 40574.33000 | ab |
| 6 | 38715.33000 | c |
| 7 | 38631.33000 | c |
| 8 | 36138.00000 | d |
| 9 | 36178.00000 | d |

dms = 1114.58400

MG = 39426.74074

Ponto médio = 39087.00000

CV% = 0.99

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo mássico - carga 0,5kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:23:50

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|---------|---------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 0.00000 | 0.00000 | 1.6007 ns |
| Resíduo | 9 | 0.00000 | 0.00000 | |
| Total | 17 | 0.00000 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.6007 | 0.2487 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|---------|---|
| 1 | 0.00023 | a |
| 2 | 0.00025 | a |
| 3 | 0.00026 | a |
| 4 | 0.00024 | a |
| 5 | 0.00022 | a |
| 6 | 0.00024 | a |
| 7 | 0.00021 | a |
| 8 | 0.00025 | a |
| 9 | 0.00021 | a |

dms = 0.00009

MG = 0.00023

Ponto médio = 0.00025

CV% = 9.18

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo mássico - Carga 1,0 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:26:14

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|---------|---------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 0.00000 | 0.00000 | 0.6076 ns |
| Resíduo | 9 | 0.00000 | 0.00000 | |
| Total | 17 | 0.00000 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 0.229 | 0.6076 | >0.050 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|-----------|
| 1 | 0.00022 a |
| 2 | 0.00026 a |
| 3 | 0.00024 a |
| 4 | 0.00026 a |
| 5 | 0.00023 a |
| 6 | 0.00025 a |
| 7 | 0.00025 a |
| 8 | 0.00024 a |
| 9 | 0.00025 a |

dms = 0.00009

MG = 0.00024 Ponto médio = 0.00025 CV% = 8.96

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo mássico - Carga 1,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:27:47

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|---------|---------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 0.00000 | 0.00000 | 1.8054 ns |
| Resíduo | 9 | 0.00000 | 0.00000 | |
| Total | 17 | 0.00000 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.8054 | 0.1984 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|-----------|
| 1 | 0.00023 a |
| 2 | 0.00027 a |
| 3 | 0.00026 a |
| 4 | 0.00025 a |
| 5 | 0.00024 a |
| 6 | 0.00026 a |
| 7 | 0.00025 a |
| 8 | 0.00025 a |
| 9 | 0.00025 a |

dms = 0.00005

MG = 0.00025 Ponto médio = 0.00025 CV% = 5.07

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo específico - Carga 0,5 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:29:52

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|---------------|--------------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 1455920.03272 | 181990.00409 | 1.7816 ns |
| Resíduo | 9 | 919350.98353 | 102150.10928 | |
| Total | 17 | 2375271.01626 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.7816 | 0.2036 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|--------------|
| 1 | 2282.33200 a |
| 2 | 2847.16700 a |
| 3 | 2444.53500 a |
| 4 | 2209.28500 a |
| 5 | 2009.33300 a |
| 6 | 2315.03900 a |
| 7 | 1990.02000 a |
| 8 | 2602.17100 a |
| 9 | 1943.08200 a |

dms = 1265.58800

MG = 2293.66267 Ponto médio = 2622.23000 CV% = 13.93

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo específico - Carga 1,0 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:31:52

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|--------------|------------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 66775.97968 | 8346.99746 | 1.0763 ns |
| Resíduo | 9 | 69796.37886 | 7755.15321 | |
| Total | 17 | 136572.35853 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.0763 | 0.4532 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|--------------|
| 1 | 1079.39400 a |
| 2 | 1177.50100 a |
| 3 | 1026.78300 a |
| 4 | 1091.93200 a |
| 5 | 931.65060 a |
| 6 | 1080.64700 a |
| 7 | 1083.33200 a |
| 8 | 1070.77800 a |
| 9 | 1066.03500 a |

dms = 348.71310

MG = 1067.56166 Ponto médio = 1073.72935 CV% = 8.25

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de consumo específico - carga 1,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:33:35

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|-------------|------------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 14228.13725 | 1778.51716 | 0.3912 ns |
| Resíduo | 9 | 40917.10623 | 4546.34514 | |
| Total | 17 | 55145.24348 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 0.229 | 0.3912 | >0.050 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|-------------|
| 1 | 688.47360 a |
| 2 | 750.32150 a |
| 3 | 678.98280 a |
| 4 | 767.48430 a |
| 5 | 728.57370 a |
| 6 | 720.89630 a |
| 7 | 697.24850 a |
| 8 | 691.88070 a |
| 9 | 708.43070 a |

dms = 266.99570

MG = 714.69913

Ponto médio = 757.11945

CV% = 9.43

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Rendimento do conjunto - Carga 0,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:35:52

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|---------|---------|----------|
| Tratamentos | 8 | 5.65153 | 0.70644 | 3.5826 * |
| Resíduo | 9 | 1.77470 | 0.19719 | |
| Total | 17 | 7.42623 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 3.5826 | 0.0373 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|------------|
| 1 | 3.80500 ab |
| 2 | 3.18600 b |
| 3 | 3.53750 ab |
| 4 | 4.06500 ab |
| 5 | 4.41550 ab |
| 6 | 4.05650 ab |
| 7 | 4.70600 ab |
| 8 | 3.85850 ab |
| 9 | 5.13000 a |

dms = 1.75839

MG = 4.08444

Ponto médio = 3.95750

CV% = 10.87

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Rendimento do conjunto - Carga 1,0 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:37:03

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|----------|---------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 8.08098 | 1.01012 | 1.8321 ns |
| Resíduo | 9 | 4.96205 | 0.55134 | |
| Total | 17 | 13.04304 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.8321 | 0.1927 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|-----------|
| 1 | 8.01600 a |
| 2 | 7.43350 a |
| 3 | 8.41800 a |
| 4 | 8.25800 a |
| 5 | 9.52350 a |
| 6 | 8.62350 a |
| 7 | 8.60550 a |
| 8 | 9.31300 a |
| 9 | 9.51500 a |

dms = 2.94024

MG = 8.63400

Ponto médio = 8.96950

CV% = 8.60

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de rendimento do conjunto - Carga 1,5 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 02/07/2012 Hora 22:39:22

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|----------|---------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 13.93657 | 1.74207 | 1.3695 ns |
| Resíduo | 9 | 11.44880 | 1.27209 | |
| Total | 17 | 25.38538 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.3695 | 0.3233 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | |
|---|------------|
| 1 | 12.57050 a |
| 2 | 11.65250 a |
| 3 | 12.72750 a |
| 4 | 11.88550 a |
| 5 | 12.33000 a |
| 6 | 12.91600 a |
| 7 | 13.41550 a |
| 8 | 14.43000 a |
| 9 | 14.04650 a |

dms = 4.46614

MG = 12.88600

Ponto médio = 12.72900

CV% = 8.75

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

| Dados de emissão de CO - Carga 0,5 kw | | | | |
|--|------------|----------------|---------------|-------------|
| ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage http://www.assistat.com Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012 | | | | |
| Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:00:51 | | | | |
| EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO | | | | |
| QUADRO DE ANÁLISE | | | | |
| FV | GL | SQ | QM | F |
| Tratamentos | 8 | 164614704.9162 | 20576838.1145 | 528.0056 ** |
| Resíduo | 504 | 19641320.73684 | 38970.87448 | |
| Total | 512 | 184256025.6530 | | |
| ** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < .01) * significativo ao nível de 5% de probabilidade (.01 =< p < .05) ns não significativo (p >= .05) | | | | |
| GL | GLR | F-crit | F | p |
| 8 | 504 | 2.5317 | 528.0056 | <0.001 |
| MÉDIAS E MEDIDAS | | | | |
| Médias de tratamento | | | | |
| 1 | 1506.10500 | c | | |
| 2 | 1809.71900 | b | | |
| 3 | 2149.19300 | a | | |
| 4 | 2104.00000 | a | | |
| 5 | 1619.91200 | c | | |
| 6 | 1780.49100 | b | | |
| 7 | 800.03510 | d | | |
| 8 | 787.98250 | d | | |
| 9 | 533.36840 | e | | |
| ----- | | | | |
| dms = 115.06910 | | | | |
| MG = 1454.53411 Ponto médio = 1332.50000 CV% = 13.57 | | | | |
| As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade | | | | |

| Dados de emissão de CO - Carga 1,0 kw | | | | |
|--|------------|----------------|---------------|-------------|
| ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage http://www.assistat.com Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012 | | | | |
| Arquivo temporário Data 30/06/2012 Hora 22:04:28 | | | | |
| EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO | | | | |
| QUADRO DE ANÁLISE | | | | |
| FV | GL | SQ | QM | F |
| Tratamentos | 8 | 95310533.78947 | 11913816.7237 | 385.8261 ** |
| Resíduo | 504 | 15562875.78947 | 30878.72180 | |
| Total | 512 | 110873409.5789 | | |
| ** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < .01) * significativo ao nível de 5% de probabilidade (.01 =< p < .05) ns não significativo (p >= .05) | | | | |
| GL | GLR | F-crit | F | p |
| 8 | 504 | 2.5317 | 385.8261 | <0.001 |
| MÉDIAS E MEDIDAS | | | | |
| Médias de tratamento | | | | |
| 1 | 1252.31600 | c | | |
| 2 | 1604.98200 | a | | |
| 3 | 1415.52600 | b | | |
| 4 | 1521.19300 | a | | |
| 5 | 1073.14000 | d | | |
| 6 | 1376.73700 | b | | |
| 7 | 546.71930 | e | | |
| 8 | 568.56140 | e | | |
| 9 | 427.29820 | f | | |
| ----- | | | | |
| dms = 102.42790 | | | | |
| MG = 1087.38596 Ponto médio = 1084.50000 CV% = 16.16 | | | | |
| As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade | | | | |

Dados de emissão de CO - Carga 1,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:06:45

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|----------------|---------------|-------------|
| Tratamentos | 8 | 42900706.31579 | 5362588.28947 | 276.8711 ** |
| Resíduo | 504 | 9761741.61404 | 19368.53495 | |
| Total | 512 | 52662447.92982 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 504 | 2.5317 | 276.8711 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|------------|----|
| 1 | 988.82460 | bc |
| 2 | 1189.19300 | a |
| 3 | 1041.75400 | b |
| 4 | 1043.86000 | b |
| 5 | 672.85960 | d |
| 6 | 920.12280 | c |
| 7 | 442.59650 | f |
| 8 | 530.00000 | e |
| 9 | 334.68420 | g |

dms = 81.12173

MG = 795.98830

CV% = 17.48

Ponto médio = 836.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de emissões de NOx - Carga 0,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:13:21

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|-------------|------------|------------|
| Tratamentos | 8 | 18194.45185 | 2274.30648 | 84.7483 ** |
| Resíduo | 261 | 7004.20000 | 26.83602 | |
| Total | 269 | 25198.65185 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|---------|--------|
| 8 | 261 | 2.5698 | 84.7483 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|----------|-----|
| 1 | 24.06667 | g |
| 2 | 29.23333 | f |
| 3 | 32.33333 | def |
| 4 | 35.90000 | cde |
| 5 | 36.00000 | cd |
| 6 | 31.73333 | ef |
| 7 | 46.40000 | b |
| 8 | 36.93333 | c |
| 9 | 52.66667 | a |

dms = 4.18127

MG = 36.14074

CV% = 14.33

Ponto médio = 38.00000

Dados de emissões de NOx - Carga 1,0 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:15:43

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|-------------|------------|------------|
| Tratamentos | 8 | 28026.25185 | 3503.28148 | 26.0533 ** |
| Resíduo | 261 | 35095.63333 | 134.46603 | |
| Total | 269 | 63121.88519 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|---------|--------|
| 8 | 261 | 2.5698 | 26.0533 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| 1 | 38.26667 | de |
|---|----------|----|
| 2 | 43.30000 | cd |
| 3 | 51.06667 | bc |
| 4 | 55.40000 | b |
| 5 | 52.03333 | bc |
| 6 | 52.50000 | bc |
| 7 | 45.03333 | cd |
| 8 | 29.70000 | e |
| 9 | 67.33334 | a |

dms = 9.35957

MG = 48.29259 Ponto médio = 47.00000 CV% = 24.01

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de emissões de NOx- Carga 1,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:17:15

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|--------------|------------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 20344.65185 | 2543.08148 | 6.2660 ** |
| Resíduo | 261 | 105927.50000 | 405.85249 | |
| Total | 269 | 126272.15185 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|-------|--------|
| 8 | 261 | 2.5698 | 6.266 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| 1 | 91.06667 | ab |
|---|----------|----|
| 2 | 86.06667 | ab |
| 3 | 92.10000 | ab |
| 4 | 93.53333 | ab |
| 5 | 94.10000 | a |
| 6 | 65.70000 | c |
| 7 | 77.66666 | bc |
| 8 | 88.36667 | ab |
| 9 | 88.63333 | ab |

dms = 16.26049

MG = 86.35926 Ponto médio = 78.00000 CV% = 23.33

Dados de emissões de SO₂ - Carga 0,5 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:08:47

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|--------------|-------------|-------------|
| Tratamentos | 8 | 113024.96000 | 14128.12000 | 415.3067 ** |
| Resíduo | 216 | 7348.00000 | 34.01852 | |
| Total | 224 | 120372.96000 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 216 | 2.5863 | 415.3067 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| 1 | 65.88000 | bc |
|---|----------|----|
| 2 | 61.72000 | c |
| 3 | 71.40000 | a |
| 4 | 67.12000 | ab |
| 5 | 42.04000 | d |
| 6 | 40.84000 | d |
| 7 | 15.84000 | ef |
| 8 | 18.16000 | e |
| 9 | 12.88000 | f |

dms = 5.16717

MG = 43.98667

Ponto médio = 41.50000

CV% = 13.26

Dados de emissões de SO₂ - Carga 1,0 kW

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:10:19

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|-------------|------------|-------------|
| Tratamentos | 8 | 70165.60000 | 8770.70000 | 940.7258 ** |
| Resíduo | 216 | 2013.84000 | 9.32333 | |
| Total | 224 | 72179.44000 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 216 | 2.5863 | 940.7258 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| 1 | 48.32000 | c |
|---|----------|----|
| 2 | 55.16000 | a |
| 3 | 49.48000 | bc |
| 4 | 51.04000 | b |
| 5 | 22.68000 | e |
| 6 | 30.40000 | d |
| 7 | 10.60000 | f |
| 8 | 12.96000 | f |
| 9 | 11.32000 | f |

dms = 2.70508

MG = 32.44000

Ponto médio = 35.50000

CV% = 9.41

Dados de emissões de SO2 - Carga 1,5 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 13/06/2012 Hora 20:11:39

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|-------------|------------|--------------|
| Tratamentos | 8 | 45454.11556 | 5681.76444 | 2105.5125 ** |
| Resíduo | 216 | 582.88000 | 2.69852 | |
| Total | 224 | 46036.99556 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|-----------|--------|
| 8 | 216 | 2.5863 | 2105.5125 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| 1 | 42.60000 | b |
|---|----------|---|
| 2 | 46.24000 | a |
| 3 | 31.80000 | c |
| 4 | 23.80000 | d |
| 5 | 12.88000 | f |
| 6 | 14.80000 | e |
| 7 | 6.24000 | i |
| 8 | 8.56000 | h |
| 9 | 10.04000 | g |

dms = 1.45532

MG = 21.88444

Ponto médio = 25.00000

CV% = 7.51

Consumo energético - Carga 0,5 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 05/07/2012 Hora 14:46:55

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|----|----------------|---------------|-----------|
| Tratamentos | 8 | 225773768.7775 | 28221721.0972 | 2.8774 ns |
| Resíduo | 9 | 88272475.23310 | 9808052.80368 | |
| Total | 17 | 314046244.0106 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 2.8774 | 0.0682 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-------------|---|
| 1 | 34233.57000 | a |
| 2 | 37367.12000 | a |
| 3 | 39278.48000 | a |
| 4 | 34258.99000 | a |
| 5 | 31444.85000 | a |
| 6 | 33876.50000 | a |
| 7 | 29594.11000 | a |
| 8 | 32283.28000 | a |
| 9 | 26952.61000 | a |

dms = 12401.22000

MG = 33254.39111

Ponto médio = 34674.59000

CV% = 9.42

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Consumo energético - Carga 1,0 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 05/07/2012 Hora 14:48:36

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F | |
|-------------|----|----------------|---------------|--------|----|
| Tratamentos | 8 | 91677672.68955 | 11459709.0862 | 1.2396 | ns |
| Resíduo | 9 | 83199490.94270 | 9244387.88252 | | |
| Total | 17 | 174877163.6322 | | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 1.2396 | 0.3754 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-------------|---|
| 1 | 33373.78000 | a |
| 2 | 38673.61000 | a |
| 3 | 35975.52000 | a |
| 4 | 36962.50000 | a |
| 5 | 33321.40000 | a |
| 6 | 34263.66000 | a |
| 7 | 34291.91000 | a |
| 8 | 31223.23000 | a |
| 9 | 31908.99000 | a |

dms = 12039.60000

MG = 34443.84444 Ponto médio = 34818.05000 CV% = 8.83

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Consumo energético - Carga 1,5 kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 05/07/2012 Hora 14:49:29

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F | |
|-------------|----|----------------|---------------|--------|---|
| Tratamentos | 8 | 99716424.66994 | 12464553.0837 | 3.8535 | * |
| Resíduo | 9 | 29111535.18530 | 3234615.02059 | | |
| Total | 17 | 128827959.8552 | | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|--------|--------|
| 8 | 9 | 3.2296 | 3.8535 | 0.0302 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-------------|----|
| 1 | 33902.20000 | ab |
| 2 | 39642.35000 | a |
| 3 | 38350.08000 | ab |
| 4 | 36291.70000 | ab |
| 5 | 34447.32000 | ab |
| 6 | 35812.30000 | ab |
| 7 | 35140.41000 | ab |
| 8 | 32524.20000 | ab |
| 9 | 32126.06000 | b |

dms = 7121.71000

MG = 35359.62556 Ponto médio = 36089.83500 CV% = 5.09

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

| Dados de temperatura dos gases de exaustão - Carga 0,5 kW | | | | |
|---|-----|--------------|-------------|------------|
| FV | GL | SQ | QM | F |
| Tratamentos | 8 | 94101.93103 | 11762.74138 | 217.0294 * |
| Resíduo | 513 | 27804.00000 | 54.19883 | |
| Total | 521 | 121905.93103 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 513 | 2.5309 | 217.0294 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-----------|----|
| 1 | 164.68970 | a |
| 2 | 163.55170 | a |
| 3 | 154.86210 | bc |
| 4 | 158.12070 | b |
| 5 | 151.06900 | cd |
| 6 | 148.94830 | d |
| 7 | 129.74140 | e |
| 8 | 130.03450 | e |
| 9 | 131.08620 | e |

dms = 4.25373

MG = 148.01149 CV% = 4.97 Ponto médio = 145.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

| Dados de temperatura dos gases de exaustão - Carga 1,0 kW | | | | |
|---|-----|--------------|-------------|-------------|
| FV | GL | SQ | QM | F |
| Tratamentos | 8 | 111331.96935 | 13916.49617 | 154.0156 ** |
| Resíduo | 513 | 46353.51724 | 90.35773 | |
| Total | 521 | 157685.48659 | | |

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012
 Arquivo temporário Data 24/06/2012 Hora 19:30:04

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|--------------|-------------|-------------|
| Tratamentos | 8 | 111331.96935 | 13916.49617 | 154.0156 ** |
| Resíduo | 513 | 46353.51724 | 90.35773 | |
| Total | 521 | 157685.48659 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 513 | 2.5309 | 154.0156 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-----------|----|
| 1 | 165.55170 | ab |
| 2 | 169.79310 | a |
| 3 | 159.24140 | cd |
| 4 | 164.29310 | bc |
| 5 | 154.00000 | de |
| 6 | 153.43100 | e |
| 7 | 120.53450 | |
| 8 | 143.20690 | f |
| 9 | 140.05170 | f |

dms = 5.49234

MG = 152.23372 CV% = 6.24 Ponto médio = 136.50000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Dados de temperatura dos gases de exaustão - Carga 1,5| kw

ASSISTAT Versão 7.6 beta (2011) - Homepage <http://www.assistat.com>
 Por Francisco de A. S. e Silva DEAG-CTRN-UFCG - Atualiz.14/05/2012

Arquivo temporário Data 24/06/2012 Hora 19:31:53

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO

QUADRO DE ANÁLISE

| FV | GL | SQ | QM | F |
|-------------|-----|-------------|------------|-------------|
| Tratamentos | 8 | 54632.72797 | 6829.09100 | 108.8499 ** |
| Resíduo | 513 | 32184.91379 | 62.73862 | |
| Total | 521 | 86817.64176 | | |

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

| GL | GLR | F-crit | F | p |
|----|-----|--------|----------|--------|
| 8 | 513 | 2.5309 | 108.8499 | <0.001 |

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

| | | |
|---|-----------|----|
| 1 | 174.53450 | a |
| 2 | 174.32760 | a |
| 3 | 170.81030 | ab |
| 4 | 168.44830 | bc |
| 5 | 164.17240 | cd |
| 6 | 162.03450 | d |
| 7 | 147.91380 | e |
| 8 | 150.37930 | e |
| 9 | 148.70690 | e |

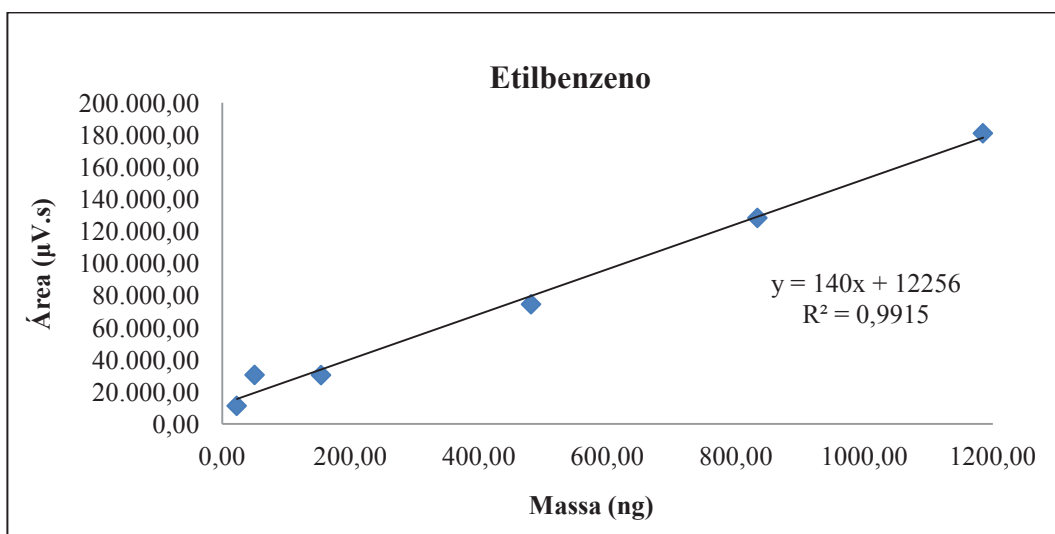
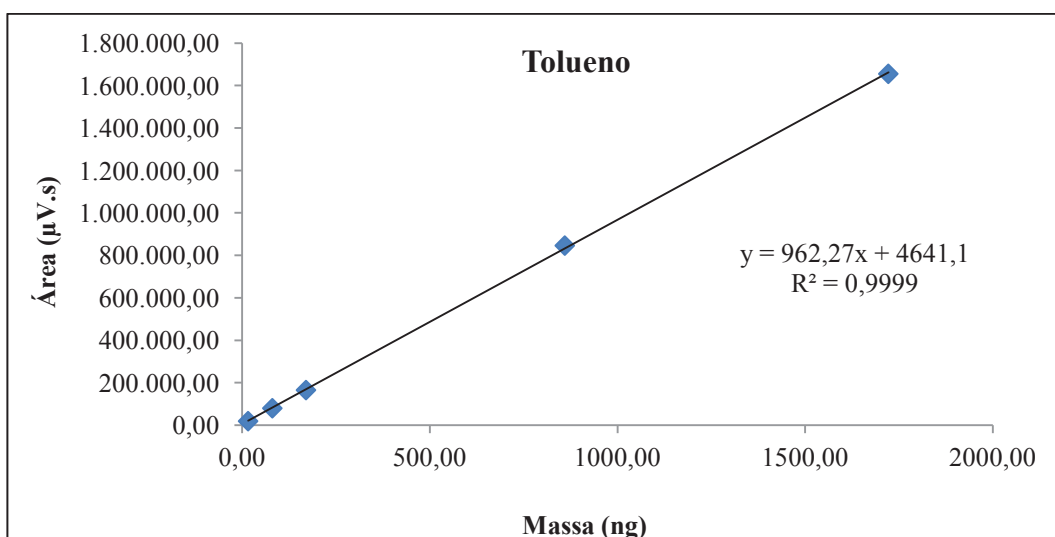
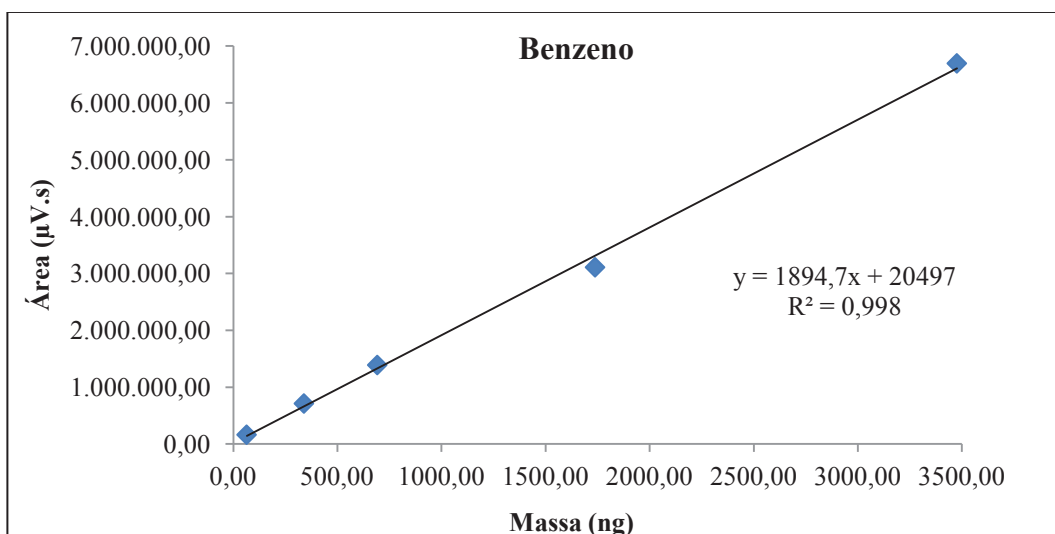
dms = 4.57659

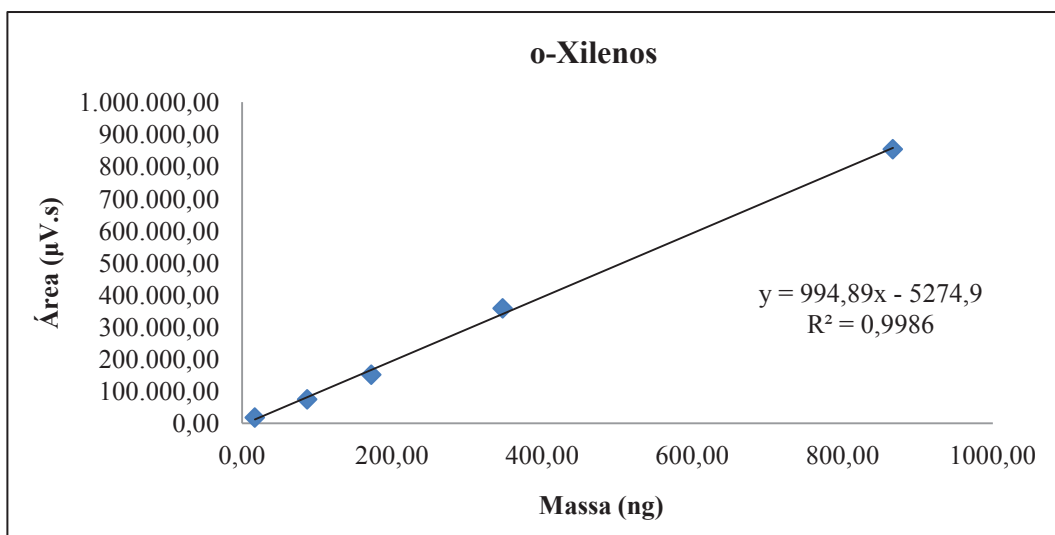
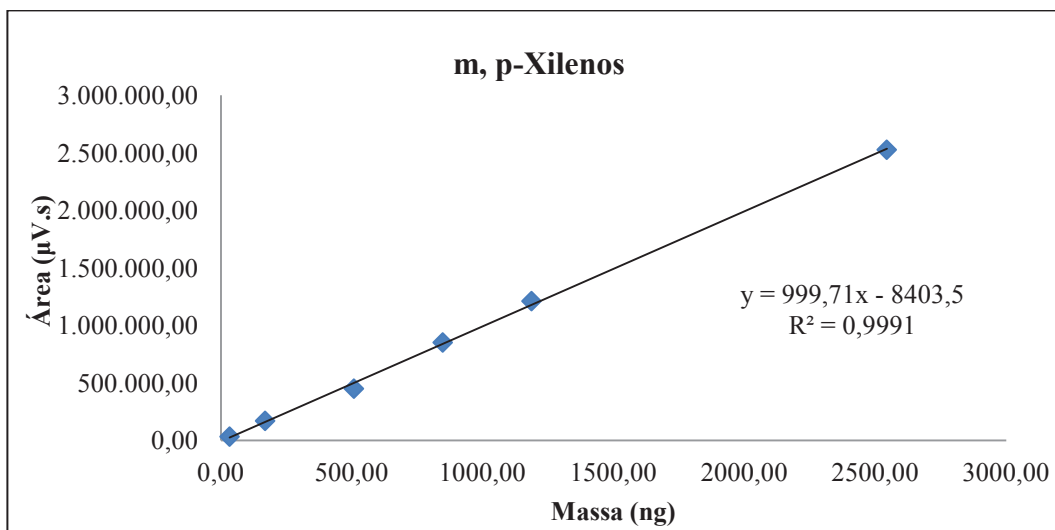
MG = 162.36973 Ponto médio = 138.00000 CV% = 4.88

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

ANEXO E

Curvas de calibração





ANEXO F

Cromatogramas obtidos para algumas das formulações testadas

